THÈSE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR
École doctorale Sciences Exactes et leurs Applications

Présentée et soutenue le 14 Décembre 2022

par **Antoine AYNARD**

Pour obtenir le grade de docteur
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour
Spécialité : Chimie des polymères

Elaboration de nanoplastiques modèles avec et sans marquage par polymérisation en milieu dispersé et étude de leurs comportements avec des polluants

MEMBRES DU JURY

RAPPORTEURS

• Valérie LANGLOIS	Professeur, Université Paris-Est Créteil
• Pascal WONG WAH CHUNG	Professeur, Université d'Aix-Marseille

EXAMINATEURS

• Ika PAUL-PONT	Chargé de recherche, Institut Universitaire Européen de la Mer
• Laurent BILLON	Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour

DIRECTEURS

• Stéphanie REYNAUD	Directrice de recherche CNRS, Université de Pau et des Pays de l'Adour
• Bruno GRASSL	Professeur, Université de Pau et des Pays de l'Adour

UNIVERSITÉ DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

REMERCIEMENTS :

Dans un premier temps, je tiens à adresser mes remerciements à **Valérie Langlois** et à **Pascal Wong Wah Chung** qui m'ont fait l'honneur d'accepter de lire et d'évaluer mes travaux de thèse. Je souhaiterais exprimer toute ma gratitude à **Laurent Billon** pour avoir accepté le rôle de président du jury. Enfin, je remercie sincèrement **Ika Paul-Pont** pour sa participation à mon jury de thèse.

Je remercie **Ryszard Lobinski,** directeur de l'institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux (IPREM) de m'avoir accueilli au sein du laboratoire. Je tiens également à remercier **Stéphanie Reynaud** et **Bruno Grassl** pour leur encadrement durant ces trois années de thèse. Merci du temps que vous m'avez consacré malgré vos emplois du temps chargés. Un grand merci à **Javier Jimenez Lamana** pour son expertise et à toute l'**équipe Nanoplastique**.

Je remercie toutes les personnes qui ont contribué de différentes façons à la réalisation de ces travaux, **Abdel Khouk**, **Joachim Allouche**, **Virginie Pellerin**, **Sylvie Blanc, Sophie Nolivos, Marie-Hélène Alves**. Je remercie également le Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (IPRA) d'Anglet et plus particulièrement **Christelle Miqueu** et **Seif El Islam Lebouachera** pour m'avoir permis de faire des mesures de surface spécifique BET. Un grand merci à **Sabrina Lacomme** et à la plateforme de Bordeaux Imaging Center (BIC) pour les nombreuses images de microscopie MET.

Je souhaite remercier les comités d'organisations du **CSI (Colloquium Spectroscopicum Internationale)** et du **GDR Polymères & Océans** pour m'avoir donné l'opportunité de présenter une partie de mes travaux.

Merci à l'ensemble des **doctorants**, **post-doctorants** et **permanents** du laboratoire que j'ai eu l'occasion de croiser durant ces trois ans.

Enfin, je remercie infiniment **ma famille** pour leur soutien infaillible.

SOMMAIRE :

TABLE DES FIGURES 2

TABLE DES TABLEAUX 15

ABREVIATIONS 18

INTRODUCTION GENERALE 20

CHAPITRE 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 25

I. Le contexte de la pollution nanoplastique 28

I. 1. Macro ; Méso et Microplastiques : classifications et définitions 28

I. 2. Des micros aux nanoplastiques 31

I. 3. Défis actuels 39

II. Les nanoplastiques modèles dans la littérature 40

II. 1. Nanoplastiques modèles : considérations importantes 40

II. 2. Particules commerciales en tant que nanoplastiques modèles 42

II. 3. Modèles non-commerciaux, une alternative plus efficace ? 44

II. 4. Comparaison des voies ascendantes et descendantes pour la réalisation de NPTs modèles 50

III. Mécanismes des procédés de synthèses en milieu dispersé 51

III. 1. Polymérisation en émulsion 51

III. 2. Polymérisation en émulsion sans tensioactif 56

Bilan 60

CHAPITRE 2. ELABORATION DE NANOPLASTIQUES MODELES PAR EMULSION SANS TENSIOACTIF 61

Introduction 63

I. Partie Expérimentale 65

I. 1. Matériels 65

I. 2. Méthodes 65

I. 3. Caractérisations 67

II. Etude du mécanisme de la polymérisation en émulsion sans tensioactif 68

II. 1. Effet de la concentration en AA sur la cinétique 69

II. 2. Evolution du nombre de particules au cours de la réaction 72

II. 3. Etude de la composition des particules au cours de la réaction 74

II. 4. Bilan des étapes de la réaction 77

III. Influence de la nature des comonomères carboxyliques sur la polymérisation 78

III. 1. Evolution de la cinétique pour chaque comonomère acide 78

III. 2. Comparaison bilan entre comonomères acides 86

IV. Influence du comonomère sur les caractéristiques finales des particules 90

IV. 1. Morphologies et aspects de surface des NPTs modèles 90

IV. 2. Mesure de la surface spécifique 95

V. Evolution des propriétés chimiques des modèles 96

V. 1. Concentration et réparation des unités carboxyles 96

Bilan **109**

CHAPITRE 3. INTERACTIONS ENTRE NANOPLASTIQUES MODELES ET POLLUANTS ORGANIQUES / INORGANIQUES **110**

Introduction **112**

I. Partie expérimentale **115**

I. 1. Matériels 115

I. 2. Méthodes 115

II. Polluants éléments traces métalliques et NPTs **119**

II. 1. Interactions dans l'environnement 119

II. 2. Introduction de l'étude 121

II. 3. Evaluation de l'adsorption du cuivre à la surface des NPTs 123

II. 4. Détermination de la quantité de métal totale sorbée par les NPTs 132

Bilan **134**

III. Etudes des interactions entre NPTs et polluants organiques **135**

III. 1. Polluants organiques et NPTs 135

III. 2. Etude de la cinétique d'adsorption 137

III. 3. Influence de la densité de sites acides sur la sorption de polluant 138

III. 4. Influence de la charge portée par le polluant sur l'adsorption 141

III. 5. Influence des groupements acides en surface des NPTs modèles 144

Bilan **147**

CHAPITRE 4. SYNTHESE DE NANOPLASTIQUES MODELES HYBRIDES **151**

Introduction **153**

I. Nanoparticules inorganiques pour le marquage de NPTs **155**

I. 1. Synthèse de particules d'or 155

I. 2. Dépôt d'une couche de silice à la surface des nanoparticules d'or 158

I. 3. Formation de nanomatériaux hybride : Silice-Polymère 159

I. 4. Encapsulation RAFT 164

II. Partie expérimentale **165**

II. 1. Matériel 165

II. 2. Méthodes 165

III. Elaboration du cœur inorganique des NPT modèles marqués **171**

III. 1. Synthèse des nanoparticules d'or 171

III. 2. Encapsulation de l'or par la silice 174

IV. Encapsulation des particules inorganiques par du polymère **182**

IV. 1. Première stratégie : émulsion RAFT 183

IV. 2. Deuxième Stratégie : monomère TPM 188

IV. 3. Evaluation des particules hybrides en tant que NPTs modèles marqués 200

Bilan **203**

CHAPITRE 5. SYNTHESE DE NANOPLASTIQUES MODELES MARQUES PAR FLUORESCENCE **205**

Introduction **207**

I. De la fluorescence aux particules fluorescentes **209**

I. 1. Fluorescence : principe et application 209

I. 2. La synthèse de nanoparticules fluorescentes dans la littérature 210

I. 3. Choix des monomères fluorescents 211

II. Partie expérimentale **214**

II. 1. Matériel 214

II. 2. Méthodes 214

III. Synthèses des NPTs modèles fluorescents par polymérisation en émulsion sans tensioactif **216**

III. 1. Modèles à base de 2-Naphthyl Méthacrylate (NMA) 216

III. 2. Modèle à base de 1-Pyrenemethyl méthacrylate (PyMMA) 222

III. 3. Modèle à base de fluorescéine o-acrylate (FOA) 227

III. 4. Modèle à base de Bleu de Nile Acrylamide (BNA) 231

IV. Etudes des propriétés optiques des particules **232**

IV. 1. Particules dopées avec du NMA 232

IV. 2. Particules dopées avec du PyMMA 233

IV. 3. Particules dopées avec du FOA 234

Bilan **235**

CONCLUSION GENERALE **237**

PERSPECTIVES **240**

ANNEXES : **242**

REFERENCES **256**

TABLE DES FIGURES

Chapitre 1 :

Figure 1.1. Quantité de matière plastique produite dans le monde annuellement au cours du temps de 1950 jusqu'à 2025 (prévision à partir de 2020), données issues de la référence [8]. 21
Figure 1.2. Image MEB d'échantillon de polyéthylène basse densité (PEBD) érodé en surface par traitement en laboratoire avec une source : **A.** Xénon pendant 1600 h à 63,5 °C ; **B.** UV pendant 800 h à 60,5 °C issu de la référence [9]. 22
Figure 1.3. Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de nanoplastiques obtenus par fragmentation en laboratoire de microplastiques environnementaux, images issues des références : **A.** [18] **B.** [19] 23
Figure 1.1. Différence de catégorisation des déchets plastiques en fonction de leur taille. Graphique issu de la référence 26. 29
Figure 1.2. Critères à considérer dans la définition de débris plastiques, schéma reproduit de la référence 26. 30
Figure 1.3. Images par microscopie électronique MET de nanoplastiques obtenus par photodégradation en laboratoire, issues de la référence 12. 32
Figure 1.4. Images MEB de microplastiques de PE échantillonnés dans le gyre Atlantique Nord présentant différents stades de dégradation, les clichés sont centré sur des fissures et des zones cassantes et friables, avec une barre d'échelle de 50 µm, images issues de la référence 27. 34
Figure 1.5. Classification avec structure topologique des principaux polymères constitués soit de liaisons carbone-carbone dans leur chaine principale soit d'hétéroatomes. 34
Figure 1.6. Mécanisme de dégradation photo initié de polymère présentant une chaine principale constituée uniquement de liaisons carbone-carbone ; R = H *(PE)* ; CH_3 *(PP)* ; $COOCH_3$ *(PMMA)* ; CN *(PAN)* ; C_6H_5 *(PS)* ; Cl *(PVC),* schéma inspiré depuis la référence 69. 36
Figure 1.7. Mécanisme de dégradation d'un polymère avec des hétéroatomes dans la chaine principale, exemple du PET, schéma inspiré de la référence 66. 37
Figure 1.8. Limite supérieure de taille adoptée pour les nanoplastiques : 100 et 1000 nm et par publication à partir de 2012 jusqu'à 2021 (issues de la base de données de Scopus avec le mot clé « nanoplastic* ») 38
Figure 1.9. Représentation schématique des 7 propriétés essentielles à reproduire et caractériser pour qualifier les particules en tant que NPTs modèles. 42
Figure 1.10. Origine des modèles utilisés dans la littérature : NPTs commerciaux et non-commerciaux à partir de 2012 jusqu'à 2021 (issu de la base de données de Scopus avec le mot clé « nanoplastic* »). 43
Figure 1.11. Répartition du nombre de publications sur le thème des nanoplastique par domaines d'étude à partir de 2012 jusqu'à 2021 (issu de la base de données de Scopus avec le mot clé « nanoplastic* ») 44
Figure 1.12. Représentation schématique des méthodes par voies ascendante et descendante pour l'élaboration de nanoplastiques modèles. 45
Figure 1.13. Représentation schématique du procédé de polymérisation en émulsion conventionnelle en phase aqueuse : **A.** Avant amorçage et **B.** A la fin de la réaction. 46
Figure 1.14. Représentation schématique du procédé de polymérisation en miniemulsion en phase aqueuse : **A.** Avant amorçage et **B.** A la fin de la réaction. 46
Figure 1.15. Représentation schématique du procédé de polymérisation en émulsion sans tensioactif en phase dispersé aqueuse : **A.** Avant amorçage et **B.** A la fin de la réaction. 48

Figure 1.16. Représentation schématique du procédé de polymérisation en émulsion sans tensioactif en phase aqueuse : **A.** Avant amorçage et **B.** A la fin de la réaction. 48
Figure 1.17. Représentation schématique des différents procédés pour réaliser des nanoplastiques modèles par la voie descendante. 49
Figure 1.18. Présentation du mécanisme réactionnel de la polymérisation radicalaire. 52
Figure 1.19. Présentation du mécanisme de la polymérisation en émulsion avec tensioactif : A. Etat initial ; B. Intervalle I ; C. Intervalle II ; D. Intervalle III. 53
Figure 1.20. Profils cinétiques d'une polymérisation en émulsion présentant l'évolution de **A.** La conversion **B.** La cinétique de polymérisation pour chaque intervalle. 54

Chapitre 2 :

Figure 2.1. Représentation schématique du procédé de polymérisation en émulsion sans tensioactif du styrène avec un comonomère carboxylique. 66
Figure 2.2. Evolution de la conductivité du surnageant en fonction du nombre de cycles de centrifugation et absorbance du dernier surnageant pour l'échantillon AA18. 67
Figure 2.3. Synthèse de particules de poly(S-co-AA) en émulsion sans tensioactif : **A.** Conversion en fonction du temps avec un pourcentage molaire d'AA de : (**–⏢–**) 18 %, (**-.-△-.-**) 15 %, (--o--) 11 %, (¨□¨) 8 %, (··▽··) 2 % et (◆) 0 % ; **B.** Nombre de particules (●) et leur taille (○) en fonction du pourcentage molaire en acide. 69
Figure 2.4. Evolution de la vitesse de polymérisation en fonction du pourcentage molaire en AA. 70
Figure 2.5. Evolution pour l'échantillon AA18 : **A.** du nombre de particules en fonction de la conversion ; **B.** de la taille des particules en fonction de la conversion$^{1/3}$: étape (1) Nucléation rapide ; (2) Coagulation ; (3) Croissance des particules. 72
Figure 2.6. Evolution pour les échantillons avec une concentration en AA : (**–⏢–**) 18 %, (**-.-△-.-**) 15 %, (--o--) 11 %, (¨□¨) 8 %, (··▽··) 2 % du nombre de particules avec la conversion. 73
Figure 2.7. Spectres IRTF-RTA des particules au cours de l'avancement de la réaction pour l'échantillon AA18. 74
Figure 2.8. Spectre RMN ^{1}H de l'échantillon AA18 après 7 h de réaction (χ = 0,93) dans un mélange de $CDCl_3$ et DMSO-d_6 75
Figure 2.9. Evolution au cours de la conversion (χ) en polymère, pour l'échantillon AA18, du ratio : **A.** FTIR entre le pic I_{AA} (1700 cm^{-1}) et I_S (1600 cm^{-1}) **B.** de l'aire entre les protons H_{AA} et H_S par RMN ^{1}H. 76
Figure 2.10. Pour l'échantillon AA18 : Evolution de la structure des particules en fonction de la conversion (χ) observée par AFM avec une barre d'échelle de 100 nm. 76
Figure 2.11. Représentation schématique du mécanisme de polymérisation en émulsion sans tensioactifs entre styrène et acide acrylique avec la répartition entre les deux monomères dans les particules : **A.** Nucléation des particules primaires ; **B.** Coagulation des particules primaires associée à l'augmentation de la fraction de styrène dans les particules ; **C.** Croissance des particules avec augmentation de la concentration en styrène dans les particule ; **D.** Terminaison avec une augmentation de la fraction d'acide dans les particules. 78
Figure 2.12. Formule topologique de l'IA 79
Figure 2.13. Synthèse de particules de poly(S-co-IA) en émulsion sans tensioactif : **A.** Conversion en fonction du temps avec un pourcentage molaire d'IA de : (–⏢–) 18 %, (-.-△-.-) 15 %, (--o--) 11 %, (¨□¨) 8 % et (··▽··) 2 % ; **B.** Nombre de particules au cours du temps et **C.** Nombre de particules (●) et leur taille (○) en fonction du pourcentage molaire en acide 81
Figure 2.14. Formule topologique du VAA. 81

Figure 2.15. Evolution de la conversion en polymère fonction du temps avec un pourcentage molaire de VAA de : (**–⬠–**) 18 %, (‥□‥) 8 % et (◆) 0 %. 82
Figure 2.16. Formule topologique du MAA. 82
Figure 2.17. Synthèse de particules de poly(S-*co*-MAA) en émulsion sans tensioactif : **A.** Conversion en fonction du temps avec un pourcentage molaire de MAA de : (**–⬠–**) 18 %, (**-.-Δ-.-**) 15 %, (--○--) 11 %, (‥□‥) 8 % et (··▽··) 2 % ; **B.** Nombre de particule (●) et leur taille (○) en fonction du pourcentage molaire en acide. 83
Figure 2.18. Synthèse de particules de poly(S-*co*-VBA) en émulsion sans tensioactif : **A.** Conversion en fonction du temps avec un pourcentage molaire de VBA de : (**–⬠–**) 18 %, (**-.-Δ-.-**) 15 %, (--○--) 11 %, (‥□‥) 8 %, (⬡) 5 % et (··▽··) 2 % ; **B.** Nombre de particules (●) et leur taille (○) en fonction du pourcentage molaire en acide, réalisé à pH > pKa_{VBA}. 85
Figure 2.19. Evolution du nombre de particules en fonction de la concentration initiale en VBA en échelle log-log. 86
Figure 2.20. Pour l'échantillon VBA5 distribution de taille de la solution (VBA + NaOH + eau) ajustée avec une fonction gaussienne. 86
Figure 2.21. Synthèse de particules de poly(S-co-Monomère carboxylique) en émulsion sans tensioactif avec un pourcentage molaire de 8 $\%_n$ (bleu) et 18 $\%_n$ (orange) en comonomère acide. **A.** le nombre de particules ; **B.** le temps de réaction nécessaire pour atteindre 90 % de conversion ; **C.** la taille finale des particules en fonction du type de comonomère carboxylique engagé. 87
Figure 2.22. Synthèse de particules de **A.** P(S-*co*-IA) et B. P(S-*co*-AA), avec une concentration molaire en comonomère acide de : (**–□–**) 18 % ; (--○--) 8 % ; et (**-.-Δ-.-**) 2 % à des pH inférieurs (sigles pleins) et supérieurs (sigles ouverts) au pKa des acides. 90
Figure 2.23. Particules de P(S-*co*-IA) pour un pourcentage molaire en IA de : **A.** 18 % ; **B.** 15 % ; **C.** 11 % ; **D.** 8 % et **E.** 2 % avec de haut en bas : image MEB (échelle = 1 µm) ; Image AFM en hauteur et en déformation (barre d'échelle = 100 nm). 92
Figure 2.24. Particules de P(S-*co*-AA) pour un pourcentage molaire en AA de : **A.** 18 % ; **B.** 15 % ; **C.** 11 % et **D.** 8 % avec de haut en bas : image MEB (échelle = 1 µm) ; Image AFM en hauteur et en déformation (barre d'échelle = 100 nm). 92
Figure 2.25. Particules de P(S-*co*-MAA) pour un pourcentage molaire en MAA de : **A.** 18 % ; **B.** 15 % ; **C.** 11 % et **D.** 8 % avec de haut en bas : image MEB (échelle = 1 µm) ; Image AFM en hauteur et en déformation (barre d'échelle = 100 nm). 93
Figure 2.26. Particules de P(S-*co*-VBA) pour un pourcentage molaire en VBA de : **A.** 11 % ; **B.** 8 % ; **C.** 5 % et **D.** 2 % avec de haut en bas : image MEB (échelle = 1 µm) ; Image AFM en hauteur et en déformation (barre d'échelle = 100 nm). 93
Figure 2.27. Images AFM en hauteur en haut et profil de rugosité correspondant en bas selon l'axe x (1) et y (2) des échantillons : **A.** AA18 ; **B.** AA15 ; **C.** AA8. 94
Figure 2.28. Spectre IRTF-RTA des nanoparticules issues de la copolymérisation du styrène avec différents comonomères carboxyliques. 97
Figure 2.29. Images AFM en hauteur de l'échantillon AA18 à différents instants de la réaction avec la concentration molaire en PAA (déterminée par RMN ^1H) correspondantes. 101
Figure 2.30. A. Formule semi développée du P(S-*co*-AA) avec les atomes de couleur correspondante aux composantes sur les spectres XPS pour les échantillons : **B.** AA18 **C.** AA8 104
Figure 2.31. De gauche à droite : spectre général, spectre de haute résolution C1s et O1s des échantillons : **A.** IA18 **; B.** MAA18 et **C.** VBA5 obtenu par XPS. 106

Chapitre 3 :

Figure 3.1. Représentation schématique des différents types d'interactions entre polluants organiques/métalliques et un NPT, adapté depuis la référence 214. 113
Figure 3.2. Représentation schématique du protocole d'exposition et d'analyses des NPTs avec le cuivre. 116
Figure 3.3. Représentation schématique du protocole d'exposition et d'analyses des NPTs avec les PPSPs. 118
Figure 3.4. Spectres TOF-SIMS de l'échantillon AA18 sans exposition avec le cuivre (Exp.1) en polarité : **A.** Positive ; **B.** Négative. 123
Figure 3.5. Echantillon AA18 après 24 h d'exposition au cuivre (Exp.2), spectres TOF-SIMS en polarité : **A.** Positive avec un zoom sur les deux isotopes du cuivre (m/z = 63 et 65) ; **B.** Négative. 124
Figure 3.6. Spectres TOF SIMS en polarité positive (m/z = 1 - 100) des expériences : **A.** 2 ; **B.** 5 ; **C.** 6 ; **D.** 8 ; **E.** 9. 126
Figure 3.7. Echantillon AA18 après 24 h d'exposition au cuivre à pH 5, imagerie 2D TOF avec une barre d'échelle de 10 µm pour les fragments **A.** $^{63}Cu^+$; **B.** $C_2HCu_2^+$; **C.** $C_9H_7^-$ et **D.** image MEB. 127
Figure 3.8. Spectres haute résolution C1s, O1s et Cu2p pour les expériences : sans cuivre **A.** 1 ; **B.** 4 ; **C.** 7 et après 24 h d'exposition au cuivre pour les expériences : **D.** 2 ; **E.** 3 ; **F.** 5 ; **G.** 6 ; **H.** 8 et **I.** 9. Voir le **Tableau 3.2** pour la correspondance. 128
Figure 3.9. Spectres haute résolution C1s, O1s et Cu2p de l'échantillon AA18 à pH 5 (Exp.3) après différents temps d'exposition au cuivre (24, 48 et 144 h). 129
Figure 3.10. Evolution pour les différents NPTs de **A.** la capacité de sorption (Q_{sorb}) mesurée par ICPMS en fonction du temps d'exposition au cuivre ; **B.** le pourcentage atomique de cuivre à la surface mesuré par XPS en fonction du temps d'exposition. 132
Figure 3.11. Représentation schématique des différentes formes des polluants organiques choisis en fonction du pH d'après leur pKa. 136
Figure 3.12. Evolution du coefficient d'absorption en fonction du temps d'exposition de l'acébutolol sur les NPTs modèles AA18 à pH 7, ajusté avec les modèles cinétiques du pseudo premier ordre (**---**) et du pseudo second ordre (**---**) obtenus avec [NPTs] = 8,8 $g.L^{-1}$ et [Acébutolol] = 1,5 $g.L^{-1}$. 137
Figure 3.13. Evolution de Q_e en fonction de C_e ajusté avec les isothermes d'adsorption de Langmuir (**---**) et de Freundlich (**---**) non linéarisées de **A.** l'acébutolol **B.** la 2-phényléthylamine, pour les NPTs modèles AA18 (○), AA15 (△) et AA8 (□), après 24 h d'exposition à pH 7, [NPTs] = 8,8 $g.L^{-1}$, [acébutolol] = 0,3 à 2,4 $g.L^{-1}$ et..... 139
Figure 3.14. Evolution de Q_e en fonction de C_e ajusté avec les isothermes d'adsorption de Langmuir (**---**) et de Freundlich (**---**) non linéarisées de l'acébutolol sur les NPTs modèles AA18 après 24 h d'exposition à pH 3, avec [NPTs] = 8,8 $g.L^{-1}$; [Acébutolol] = 0,3 à 1,7 $g.L^{-1}$. 141
Figure 3.15. Evolution de Q_e en fonction de C_e ajusté avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir non linéarisé de : **A.** Caféine **B.** Acébutolol ; **C.** 2-phényléthylamine et **D.** Ibuprofène, pour les NPTs modèles AA18 après 24 h d'exposition à pH : 7 (○) et/ou 10 (△). 142
Figure 3.16. Evolution du paramètre Q_e en fonction du pH pour l'acébutolol sur l'échantillon AA18 après 24 h d'exposition avec [NPTs] = 8,8 $g.L^{-1}$ et [Acébutolol] = 1,5 $g.L^{-1}$. 144
Figure 3.17. Evolution de Q_e en fonction de C_e ajusté avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir non linéarisé de l'acébutolol après 24 h d'exposition à pH : **A.** 3 et **B.** 7 pour les NPTs modèles AA8, IA18, MAA18 et VBA5, [NPTs] = 8,8 g.L-1 et [Acébutolol] = 0,3 à 2,4 $g.L^{-1}$. 145

Chapitre 4 :

Figure 4.1. Représentation schématique des différentes structures de particules hybrides pouvant être obtenues

après polymérisation en émulsion en présence d'une particule métallique : **A.** Cœur-coquille ; **B.** Framboise ; **C.** Multipode ; **D.** Ellipsoïdale ; **E.** Encapsulation multiple. 153
Figure 4.2. Représentation schématique de la résonnance plasmonique de surface de particule d'or due à l'oscillation collective des électrons de surface à une lumière incidente de longueur d'onde spécifique. 155
Figure 4.3. Schéma réactionnel de la réduction du complexe $[HAuCl_4]^-$ par le citrate (réaction Turkevich) avec : **A.** échange de ligand ; **B.** décarboxylation ; **C.** dismutation. Reproduit depuis la référence 274. 156
Figure 4.4. Représentation schématique du processus de formation et de croissance des nanoparticules d'or par la méthode Turkevich : **1.** Nucléation par réduction des complexes $[HAuCl_4]^-$ et coalescence des particules primaires, **2.** Formation des germes d'or ; **3.** Croissance lente ; **4.** Croissance rapide jusqu'à consommation totale des ions Au(III). 157
Figure 4.5. Schéma réactionnel du procédé Stöber décrivant la formation de silice à partir d'un précurseur. . 158
Figure 4.6. Images MET de particules d'or encapsulées par de la silice avec une concentration de TEOS de **A.** 0,004 M ; **B.** 0,0005M ; **C.** 0,02 M ; **D.** 0,02M et une concentration et ammoniaque de respectivement 0,4 M ; 0,4 M ; 0,2 M et 1,5 M issues de la référence 284. 159
Figure 4.7. Représentation schématique des mécanismes de formation de particules hybrides par polymérisation en émulsion avec du TPM en tant qu'agent de couplage, issue de la référence 296. 160
Figure 4.8. Images MET de latex hybride silice/polystyrène pour différentes densités de greffage de TPM : **A.** faible (0,2 µmol.m^{-2}) ; **B.** moyenne (0,95 µmol.m^{-2}) ; **C.** forte (1,9 µmol.m^{-2}) avec une échelle de 100 nm, issues de la référence 296. 161
Figure 4.9. Images MET de particules hybrides de PS et silice avec différents taux de greffage de TPM **A.** 0,1 ; **B.** 1 ; **C.** 3 ; **D.** 5 et **E.** 10 fonction.nm^{-2}, issue de la référence 297. 161
Figure 4.10. Images MET de latex hybride silice/polystyrène (avec un barre d'échelle de 200 nm) pour différente taille de silice : **A.** 72 nm ; **B.** 267nm ; **C.** 352 nm, issues respectivement des références 298,299 et 296..... 162
Figure 4.11. Images MET de latex hybride silice/polystyrène pour différentes concentrations en styrène : **A.** 6 ‰; **B.** 10 ‰ et **C.** 10 ‰ en deux étapes, avec une échelle de 400 nm, issues de la publication 281. 163
Figure 4.12. Images MET de particules hybrides silice/polystyrène synthétisées avec différents tensioactifs : **A.** SDS ; **B.** PVP K-30 ; **C.** PS-*b*-POE (3000/3000 g.mol^{-1}), issu de la référence 300. 164
Figure 4.13. Représentation schématique du procédé Turkevich pour la synthèse de nanoparticules d'or. 165
Figure 4.14. Représentation schématique du protocole d'encapsulation des particules d'or par de la silice avec du TEOS et de l'ammoniaque en tant que précurseur de silice et catalyseur respectivement. 166
Figure 4.15. Schéma réactionnel du copolymère P(BA-*co*-PEGA) à 80°C en présence d'ACPA et DBTTC respectivement en tant qu'amorceur et agent RAFT. 167
Figure 4.16. Spectres RMN ^{1}H du P(PEGA-*co*-BA)-DBTTC à l'instant initial (t_0) et final de la réaction (T_f) avec l'attribution des pics. 168
Figure 4.17. Représentation schématique du protocole d'encapsulation des particules inorganiques avec du polymère avec et sans tensioactif. 170
Figure 4.18. Représentation schématique du protocole de synthèse, en 3 étapes, de NPTs modèles marqués avec une particule métallique en leur cœur. 171
Figure 4.19. Analyse des nanoparticules d'or obtenues avec différents ratios molaires $CtNa_3$: $HAuCl_4$ **A.** Distribution en diamètre équivalent obtenu par SP-ICPMS ajusté avec une fonction gaussienne ; **B.** Spectre d'absorbance avec une représentation des couleurs des dispersions dans le coin droit ; **C.** Distribution en taille obtenue par DLS avec un algorithme cumulant. 173
Figure 4.20. Images MET à différent grossissements de l'échantillon Au 3 réalisé avec un ratio molaire $HAuCl_4$: citrate de 1,7. 174

Figure 4.21. Image de MEB-EDX en haut et MET en bas des échantillons : **A.** Au-Si 1; **B.** Au-Si 2; **C.** Au-Si 3 ; **D.** Au-Si 4 ; **E**. Au-Si 5 et **F.** Au-Si 6 les flèches bleues indiquent des particules de silice, les rouges des particules d'or encapsulées par de la silice et les flèches jaunes des particules d'or libres.....177
Figure 4.22. Images MET des échantillons : **A.** Au-Si_{IPA}1 ; **B.** Au-Si_{IPA} 2 ; **C.** Au-Si_{IPA} 3.....179
Figure 4.23. Images MET de l'échantillon : **A.** Au-Si_{IPA} 5 ; **B.** Au-Si_{IPA} 6 ; **C.** Au-Si_{IPA} 8 ; **D.** Au-Si_{IPA} 7 ; **E.** Image AFM en hauteur de l'échantillon Au-Si_{IPA} 7 et **F.** Image AFM en déformation de l'échantillon Au-Si_{IPA} 7. 180
Figure 4.24. Echantillon Au-SI_{IPA} 7 **A.** Spectre UV-Visible dans un mélange eau/éthanol (65/35 $\%_m$) ; **B.** Evolution de l'épaisseur de la couche de silice ($E_{p,SiO2}$) calculée avec $E_{p,SiO2} = (D_p - D_{p,or})/2$.....181
Figure 4.25. Spectres généraux des particules d'or (Au 3) et des particules d'or-silice (Au-Si_{7IPA}).....181
Figure 4.26. Distributions de tailles des nanoparticules d'or : **A.** simple et **B.** encapsulées par de la silice, mesurées par SP-ICPMS.....182
Figure 4.27. Images MET des particules obtenues sans agent de couplage, après polymérisation avec : du KPS (2 mM), du styrène (0,3 M) et du PVP-K30 (0,3 $\%_m$).....182
Figure 4.28. Formules topologiques des agents de couplage utilisés dans nos travaux : **A.** P(BA-*co*-PEGA)-DBTTC ; **B.** TPM.....183
Figure 4.29. Echantillon RAFT1 : **A.** Evolution de la conversion en fonction du temps avec : (**-.-Δ-.-**) PEGA, (--□--) PEGA et (**–○–**) conversion totale ; **B.** Evolution de $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps et **C.** Evolution de $M_{n,exp}$ (○) et de Đ (●) en fonction de la conversion.....185
Figure 4.30. Chromatogramme CES-THF des copolymères P(BA_4-*co*-$PEGA_7$)-DBTTC (échantillon RAFT 1) à différents instants de la réaction. 185
Figure 4.31. Evolution de Q_e en fonction de C_e ajustée avec l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption des agents macro-RAFT : RAFT1 (○) et RAFT2 (●) à la surface des particules d'or-silice (Au-Si 7). 186
Figure 4.32. Images MET des échantillons **A.** A-1 ; **B.** A-2 ; **C.** B-1 et **D.** B-2. 188
Figure 4.33. Evolution de la concentration en TPM dans le surnageant en fonction du nombre de cycle de centrifugation. 189
Figure 4.34. Spectres IRTF-TRA des particules d'or-silice (Au-7_{IPA}) : **A.** Avant greffage et **B.** après greffage du TPM. 190
Figure 4.35. Images MET des particules hybrides : **A.** A-0 (sans PVP) ; **B.** A-1 (0,2 $\%_m$ de PVP K-30) et **C.** A-2 (0,4 $\%_m$ de PVP K-30) sans purification. 193
Figure 4.36. A gauche, thermogramme ATG représentant la masse en pourcent de l'échantillons A-2_{PVP} : (**–**) avant purification ; après (**–**) 1 cycle ; (**–**) 2 cycles ; (**–**) 3 cycles ; (**–**) 4 cycles et (**–**) 5 cycles de centrifugation. Adroite, images MET correspondant à l'échantillon avant purification (en haut) et après 5 centrifugations (en bas).....194
Figure 4.37. Images MET des particules hybrides purifiées par 5 cycles de centrifugation, réalisées avec 2,5 $g.L^{-1}$ de particules inorganiques modifiées avec 2 mM de TPM ; 0,4 $\%_m$ de PVP K-30, 2mM de KPS et une concentration en styrène de : **A.** 0,3 M (A-2_{PVP}) ; **B.** 0,6 M (B-1_{PVP}) et **C.** 0,9 M (B-2_{PVP}). 195
Figure 4.38. Images MET des particules hybrides purifiées par 5 cycles de centrifugation, réalisées avec 2,5 $g.L^{-1}$ de particules inorganiques modifiées avec 2 mM de TPM, 2 mM de KPS, 0,6 M de styrène et 0,4 $\%_m$ de tensioactif : **A.** PVP K-30 (B-1_{PVP}) ; **B.** PVP K-10 (C-1_{PVP}).....196
Figure 4.39. Images MET des particules hybrides purifiées par 5 cycles de centrifugation, réalisées avec 2,5 $g.L^{-1}$ de particules inorganiques modifiées avec 2 mM de TPM, 2 mM de KPS, 0,4 $\%_m$ de tensioactif avec un procédé : **A.** en réacteur fermé (batch) avec 0,9 M de styrène (B-2_{PVP}) ; **B.** en mode semi-continu avec 1,1 M de styrène au total (E-1_{PVP}).....197

Figure 4.40. Images MET des particules hybrides purifiées par 5 cycles de centrifugation, réalisées avec 2,5 g.L^{-1} de particules inorganiques modifiées avec 2 mM de TPM ; 2 mM de KPS ; 0,6 M de styrène et une concentration de NaSS de : **A.** 0,3 mM (A-1$_{NaSS}$) ; **B.** 1 mM (A-2$_{NaSS}$) ; **C.** 2 mM (A-3$_{NaSS}$). 199
Figure 4.41. Images MET des particules hybrides purifiées par 5 cycles de centrifugation, réalisées avec 2,5 g.L^{-1} de particules inorganiques modifiées avec 2 mM de TPM ; 0,3 mM de NaSS ; 0,6 M de styrène et une concentration en KPS de : **A.** 2 mM (A-1) ; **B.** 1 mM (B-1) ; **C.** 4 mM (B-2)..... 199
Figure 4.42. Images MET des particules hybrides purifiées par 5 cycles de centrifugation, réalisées avec 2,5 g.L^{-1} de particules inorganiques modifiées avec 2 mM de TPM ; 2 mM de KPS ; 0,3 mM de NaSS et une concentration de styrène de : **A.** 0,2 M (C-1$_{NaSS}$); **B.** 0,4 M (A-1$_{NaSS}$) ; **C.** 0,8 M (C-2$_{NaSS}$). 200
Figure 4.43. Distribution de taille mesurée par SP-ICPMS des nanoparticules d'or pour les échantillons : **A.** A-2$_{PVP}$; **B.** A-3$_{NaSS}$; **C.** B-1$_{NaSS}$..... 201
Figure 4.44. Evolution du ratio massique entre une particule hybride et une particule de PS de même taille en fonction de l'épaisseur de la couche de PS à la surface de la particule hybride. 202
Figure 4.45. Distribution en taille des nanoparticules d'or : simples (Au 3); encapsulées par de la silice (Au-Si$_{IPA}$ 7) et avec une couche de PS autour de la silice (A-2$_{PVP}$), mesurée par SP-ICPMS et images MET correspondantes. 204

Chapitre 5 :

Figure 5.1. Diagramme de Jabłoński : représentation schématique du phénomène de fluorescence. 209
Figure 5.2. Représentation schématique du déplacement de Stokes entre les longueurs d'onde maximale d'excitation et d'émission. 210
Figure 5.3. Exemples de fluorophore couramment utilisés pour le marquage de nanoparticules : **A.** Pyrène azide ; **B.** Cyanine-3 ; **C.** Fluorescéine (dérivé du Xanthène) ; **D.** Bleu de Nile (dérivé de l'Oxazine). 210
Figure 5.4. Formule topologique des différents monomères fluorescents utilisés dans notre étude. 212
Figure 5.5. Evolution de la conversion en fonction du temps des échantillons : P(S-*co*-AA-*co*-NMA) avec un pourcentage molaire en NMA de : (**–■–**) 0 %$_n$; (--○--) 1 %$_n$; (···□···) 2 %$_n$; (**–.–▽–.–**) 3 %$_n$ et (-·◇·-) 5 %$_n$. 217
Figure 5.6. Particules de P(S-*co*-AA-*co*-NMA) pour un pourcentage molaire en NMA de : **A.** 0 % ; **B.** 1 % ; **C.** 2 % ; **D.** 3 % ; **E.** 5 %, avec de haut en bas : image MEB (échelle = 2 µm) ; Image AFM (échelle = 200 nm) en hauteur et image AFM en déformation. 218
Figure 5.7. Superposition des spectres IRTF-RTA des échantillons de P(S-co-AA-co-NMA) réalisés avec un pourcentage molaire en NMA variable avec annotation des pics caractéristiques de l'AA et du NMA. 219
Figure 5.8 Spectre RMN ^{1}H de l'échantillon NMA2 obtenu dans un mélange $CDCl_3$ et DMSO-d_6 avec annotation des pics. 220
Figure 5.9. Propriétés thermiques des échantillons de P(S-*co*-AA-*co*-NMA) réalisés avec des pourcentages molaires en NMA variables **A.** Thermogrammes ATG ; **B.** Courbes DSC centrées sur la T_g. 222
Figure 5.10. Evolution de la conversion en fonction du temps des échantillons : P(S-*co*-AA-*co*- PyMMA) avec une concentration molaire variable en PyMMA : (**–■–**) 0 % ; (--○--) 1 % ; (**–.–▽–.–**) 3 % et (-·◇·-) 5 %. 223
Figure 5.11. Particules de P(S-*co*-AA-*co*-PyMMA) pour un pourcentage molaire en PyMMA de : **A.** 0 % ; **B.** 1 % ; **C.** 3 % ; **D.** 5 %, avec de haut en bas : image MEB (échelle = 2 µm) ; Image AFM (échelle = 200 nm) en hauteur et image AFM en déformation. 224
Figure 5.12. Superpositions des spectres IRTF-RTA des échantillons de P(S-*co*-AA-*co*-PyMMA) réalisés avec des pourcentages molaires en PyMMA variables. 225

Figure 5.13. Spectre RMN ^{1}H de l'échantillon PyMMA5 obtenu dans un mélange $CDCL_3$ et DMSO avec annotation des pics. 226
Figure 5.14. Propriétés thermiques des échantillons de P(S-*co*-AA-*co*-PyMMA) réalisés avec des pourcentages molaires en PyMMA variables **A.** Thermogramme ATG ; **B.** Courbes DSC centrées sur la T_g. 227
Figure 5.15. Evolution de la conversion en fonction du temps des échantillons : P(S-*co*-AA-*co*-FOA) avec une concentration molaire variable en FOA : (**–■–**) 0 % ; (--○--) 0,1 % ; (···□···) 0,5 % ; (**–.–▽–.–**) 0,75 % ; et (-·◇·-) 1 %. 229
Figure 5.16. Particules de P(S-*co*-AA-*co*-FOA) pour un pourcentage molaire en FOA de : **A.** 0 $\%_n$; **B. 0,**1 $\%_n$; **C.** 0,5 $\%_n$; avec de haut en bas : image MEB (échelle = 2 µm) ; Image AFM (échelle = 200 nm) en hauteur et image AFM en déformation. 230
Figure 5.17. Pour les échantillons P(S-*co*-AA-*co*-FOA) réalisés avec un pourcentage molaire en FOA variable **A.** Thermogramme ATG ; **B.** Courbes DSC centré sur la Tg. 231
Figure 5.18. A. Spectres d'absorption et d'émission normalisés de l'échantillon NMA5 ; **B.** Spectre d'émission des échantillons de P(S-*co*-AA-*co*-NMA) avec un pourcentage molaire en NMA variable réalisé avec une longueur d'onde d'excitation de 230 nm dans l'eau. 233
Figure 5.19. Spectres d'absorption et d'émission normalisés de l'échantillon PyMMA5 dans l'eau ; **B.** Spectre d'émission des échantillons de P(S-*co*-AA-*co*-PyMMA) avec un pourcentage molaire en PyMMA variable réalisé avec une longueur d'onde d'excitation de 340 nm dans l'eau. 233
Figure 5.20. A. Spectres d'absorption et d'émission normalisés de l'échantillon FOA0,5 dans l'eau ; **B.** Spectre d'émission des échantillons de P(S-*co*-AA-*co*-FOA) avec un pourcentage molaire en FOA variable réalisé avec une longueur d'onde d'excitation de 460 nm dans l'eau. 234
Figure 5.21. Images de microscopie de fluorescence de l'échantillon FOA0,5 en mode : **A.** contraste de phase ; **B.** Fluorescence ; **C.** Fusion des deux images 234

TABLE DES TABLEAUX

Chapitre 1 :

Tableau 1.1. Formules topologiques d'exemples d'amorceurs utilisés pour stabiliser de manière électrostatique ou stérique des particules générées en polymérisation en émulsion sans tensioactif. 57

Chapitre 2 :

Tableau 2.1. Liste des comonomères acides carboxyliques utilisés pour la réalisation des émulsions sans tensioactifs avec : leur pKa et leur log Kow. 64
Tableau 2.2. Conditions de copolymérisation du styrène et de l'AA par polymérisation en émulsion sans tensioactif et propriétés finales des particules. 68
Tableau 2.3. Conditions de synthèse pour la copolymérisation du styrène et d'acide itaconique (IA) par polymérisation en émulsion sans tensioactif ainsi que les propriétés finales des particules. 80
Tableau 2.4. Conditions de synthèse pour la copolymérisation du styrène et de l'acide vinylacétique (VAA) par polymérisation en émulsion sans tensioactifs ainsi que les propriétés finales des particules 81
Tableau 2.5. Conditions de synthèse pour la copolymérisation du styrène et de l'acide Méthacrylique (MAA) par polymérisation en émulsion sans tensioactifs ainsi que les propriétés finales des particules. 83
Tableau 2.6. Conditions de synthèse pour la copolymérisation du styrène et de l'acide 4-Vinylbenzoate de sodium (VBA) par polymérisation en émulsion sans tensioactif ainsi que les propriétés finales des particules. 84
Tableau 2.7. Conditions de synthèse pour la copolymérisation du styrène avec l'AA et l'IA sous formes protoné et déprotoné par polymérisation en émulsion sans tensioactifs avec ajustement de pH ainsi que les propriétés finales des particules. 89
Tableau 2.8. Bilan de taille des particules mesurées par microscopie (MEB, AFM) et DLS pour les nanoparticules issues de la copolymérisation du styrène avec différents comonomères carboxyliques. 91
Tableau 2.10. Surfaces spécifiques théoriques et mesurées par BET des nanoparticules issues de la copolymérisation du styrène avec différents comonomères carboxyliques. 96
Tableau 2.11. Ratio entre le pic caractéristique du carbonyle de l'acide (1700 cm^{-1}) et du cycle aromatique du styrène (1600 cm^{-1}) des nanoparticules issues de la copolymérisation du styrène avec différents comonomères carboxyliques. 97
Tableau 2.12. Concentration en sites carboxyliques à la surface des particules associée à la répartition des groupements acides entre : l'intérieur des particules, la surface et le surnageant en fonction du comonomère acide utilisé, ainsi que le potentiel zêta des particules. 99
Tableau 2.13. Détails des quantifications pour les régions C1s et O1s des spectres de hautes résolutions des particules AA18 et AA8. 103
Tableau 2.14. Détails des quantifications pour les régions C1s et O1s des spectres de hautes résolutions des latexs IA18, MAA18, VBA5. 105
Tableau 2.15. Pourcentages molaires entre unités styrène et acide déterminés par RMN ^{1}H ainsi que la répartition des groupements acides pour les nanoparticules réalisées avec différents comonomères carboxyliques. 108

Chapitre 3 :

Tableau 3.1. Rappel des propriétés des particules utilisées en tant que NPTs modèles dans ce chapitre. 115

Tableau 3.2. Récapitulatif des échantillons analysés avec les conditions expérimentales correspondantes pour une [NPTs] = 40 $g.L^{-1}$ et [Cuivre] = 2 $g.L^{-1}$. 122
Tableau 3.3. Détails des quantifications pour les régions C1s ; O1s et Cu2p des spectres de hautes résolutions des échantillons 2 ; 3 ; 5 ; 6 et 8 après 24 ; 48 et144h d'exposition avec le cuivre. 131
Tableau 3.4. Pourcentages atomiques de cuivre en surface ainsi que des capacités de sorption pour chaque échantillon aux différents temps d'exposition. La valeur entre parenthèse représente le pourcentage de sorption par rapport à la sorption maximale ($Q_{sorb,m}$) 133
Tableau 3.5. Paramètres de cinétique d'adsorption de l'acébutolol sur les NPTs modèles AA18 à pH 7 obtenus en ajustant les modèles non linéaires du pseudo premier et second ordre avec [NPTs]=8,8 $g.L^{-1}$ et [Acébutolol]=1,3 $g.L^{-1}$ 138
Tableau 3.6. Paramètres d'adsorption selon les isothermes de Langmuir et Freundlich de l'acébutolol et de la 2-Phényléthylamine sur les NPTs modèles : AA18, AA15 et AA8 à pH 7. 140
Tableau 3.7. Paramètres d'adsorption selon le modèle de Langmuir : capacités d'adsorption max (Q_m) et constante de Langmuir (K_L) des différents polluants sur les NPTs modèle AA18 à différents pH, après 24 h d'exposition 143
Tableau 3.8. Paramètre d'adsorption selon le modèle de Langmuir : capacité d'adsorption max (Q_m) et constante de Langmuir (K_L) de l'acébutolol sur différents NPTs modèles à pH 3 et 7. 146

Chapitre 4 :

Tableau 4.1. Conditions de synthèse des nanoparticules d'or par un procédé Turkevich et propriétés finales des particules. 172
Tableau 4.2. Conditions d'encapsulation des nanoparticules d'or dans une matrice de silice dans l'éthanol et leurs propriétés finales. 175
Tableau 4.3. Conditions d'encapsulation des nanoparticules d'or dans une matrice de silice en milieu hydroalcoolique eau/isopropanol et leurs propriétés finales 178
Tableau 4.4. Conditions de copolymérisation du P(BA-*co*-PEGA)-DBTTC réalisée en présence d'ACPA et DBTTC respectivement en tant qu'amorceur et agent RAFT ainsi que les propriétés finales du copolymère. 184
Tableau 4.5. Conditions de synthèse pour l'encapsulation de particules d'or-silice par du styrène polymérisé en émulsion du RAFT et les propriétés finales des particules 187
Tableau 4.6. Conditions de synthèse pour l'encapsulation de particules inorganiques or-silice par polymérisation en émulsion du styrène, en présence de tensioactif et propriétés finales des particules hybrides. 192
Tableau 4.7. Conditions de synthèse pour l'encapsulation de particules inorganique (or-silice) par copolymérisation en émulsion sans tensioactif du styrène et du NaSS et propriétés finales des particules. 198

Chapitre 5 :

Tableau 5.1. Conditions de synthèse du P(S-*co*-AA-*co*-NMA) par polymérisation en émulsion sans tensioactif et propriétés finales des particules. 216
Tableau 5.2. Propriétés finales des particules de P(S-*co*-AA-*co*-NMA) réalisés avec des pourcentages molaires en NMA variable. 220
Tableau 5.3. Conditions de synthèse du P(S-*co*-AA-*co*-PyMMA) par polymérisation en émulsion sans tensioactif et propriétés finales des particules. 222
Tableau 5.4. Propriétés finales des particules de P(S-*co*-AA-*co*-PyMMA) réalisés avec un pourcentage molaire en PyMMA variable 226

Tableau 5.5. Conditions de synthèse du P(S-*co*-AA-*co*-FOA) par polymérisation en émulsion sans tensioactif et propriétés finales des particules. 228
Tableau 5.6. Propriétés finales des particules de P(S-*co*-AA-*co*- FOA) réalisés avec un pourcentage molaire en FOA variable. 231
Tableau 5.7. Longueur d'onde d'excitation et d'émission maximale dans l'eau pour les particules réalisées avec différents fluorophores. 235

ABREVIATIONS

$\%_m$ Pourcentage massique

$\%_n$ Pourcentage molaire

$\%_v$ Pourcentage volumique

AA Acide acrylique

ACPA Acide 4,4'-azobis(4-cyanovalérique)

AFM Microscopie à force atomique

APS Persulfate d'ammonium

ATG Analyse thermogravimétrique

Au Or

Au-Si Particule de silice avec un cœur d'or

BA Acrylate de butyle

BET Brunauer, Emmett et Teller

BNA Bleu du Nile acrylamide

CDCl3 Chloroforme deutéré

C_e Concentration à l'équilibre

CES Chromatographie d'exclusion stérique

$CtNA_3$ Citrate de sodium

$Cu(NO_3)_2$ Nitrate de cuivre

Đ Dispersité

DBTTC S,S-Dibenzyl trithiocarbonate

DLS Diffusion dynamique de la lumière

DMSO Diméthylsulfoxyde

DMSO-d_6 Diméthylsulfoxyde deutéré

D_p Diamètre des particules

$D_{p,hyb}$ Diamètre des particules hybrides

DP_n Degré de polymérisation

DSC Calorimétrie différentielle à balayage

EL Energie de liaison

$E_{p,PS}$ Epaisseur de la couche de PS

ETM Eléments traces métalliques

EtOH Ethanol

Ɛ Coefficient d'extinction molaire

FOA Fluorescéine o-acrylate

$HAuCL_4$ Acide chloraurique trihydraté

HCl Acide chloridrique

IA Acide itaconique

ICP-MS Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif

Ip Indice de polydispersité

IPA Isopropanol

IRTF-RTA Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflectance totale atténuée

j_{crit} Longueur critique de chaine

KL Constante de Langmuir

KOW Coefficient de partage octanol-eau

KPS Persulfate de potassium

LMH Largeur à mi-hauteur

MAA Acide méthacrylique

MEB Microscopie électronique à balayage

MEB-EDX Microscopie Electronique à balayage couplée microanalyse par énergie dispersive de rayons

MET Microscopie électronique à transmission

Mn Masse molaire moyenne en nombre

MPs Microplastiques

M_w Masse molaire moyenne en masse

NaOH Hydroxyde de sodium

NH_3 Ammoniaque

NMA 2-Naphthyl méthacrylate

N_p Nombre de particule primaire

NPs Nanoparticules

NPTs Nanoplastiques

PAN Polyacrylonitrile

PC Polycarbonate

PDI Indice de polydispersité

PE Polyéthylène

PEGA Poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate

PET Polyéthylène téréphtalate

PMMA Polyméthacrylate de méthyle
POPs Polluants organiques persistants
PP Polypropylène
PPSPs Produits pharmaceutiques et de soins personnels
PS Polystyrène
PU Polyuréthane
PVC Polychlorure de vinyle
PVP Polyvinylpyrrolidone
PyMMA 1-Pyrenemethyl méthacrylate
Q_e Capacité d'adsorption à l'équilibre
Q_m Capacité maximale d'adsorption
Q_{sorb} Capacité de sorption
$Q_{sorb,max}$ Capacité de sorption maximale
RAFT Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation
RE Rendement d'encapsulation
RL Facteur de séparation
RMN Résonance magnétique nucléaire
$R_{p,inor}$ Ratio du nombre de particule inorganique par particule hybride
RPS Résonance plasmon de surface
SDBS Dodécylbenzènesulfonate de sodium
SDS Dodécylsulfate de sodium
SiO_2 Silice
SP-ICPMS Single particle -ICPMS
S_{spc} Surface spécifique
S Styrène
$S_{théo}$ Surface théorique
TEOS Orthosilicate de tétraéthyle
T_g Température de transition vitreuse
THF Tétrahydrofurane
TOF-SIMS Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol
TPM 3-(Trimethoxysilyl)propyl methacrylate
Tr/min Tour par minute
VAA Acide Vinylacétique
VBA Acide vinylbenzoïque
V_p Vitesse de polymérisation
X Conversion en polymère
XPS Spectrométrie photoélectronique X
λ Longueur d'onde
$λ_{em,max}$ Longueur d'onde d'émission maximale
$λ_{ex,max}$ Longueur d'onde d'excitation maximale

INTRODUCTION GENERALE

Les polymères synthétiques constituent l'une des plus importantes classes de matériaux du 21e siècle. Leurs impacts sur notre société et notre vie quotidienne sont sans précédent, à tel point qu'il est aujourd'hui difficile voire impossible de se passer de l'utilisation de matériaux plastiques au quotidien.[1] Ils sont principalement issus de matières premières pétrolières même si la tendance actuelle est au développement de polymères issus de la biomasse (biopolymère). Le terme générique plastique est défini par la division polymère de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) comme : « un polymère pouvant contenir des additifs afin d'influencer les propriétés finales de l'objet et/ou de réduire les coûts de production ».[2]

Le développement de plastiques industriels a débuté à partir de la fin du 19e siècle, mais c'est à partir de la Première Guerre mondiale que la production de plastiques s'est généralisée. Après cette période, les plastiques ont commencé à être massivement utilisés comme substituts de nombreux matériaux tels que le bois dans le mobilier, le papier et le verre dans les emballages ou encore l'acier dans les voitures.[3] Fort du développement de ces nouveaux types de matériaux innovants, la production de plastiques connait une forte augmentation après la Deuxième Guerre mondiale. En effet, entre 1950 et 1970 la production a été multipliée par vingt pour atteindre plus de 25 millions de tonnes par an. Dès les années 60, les plastiques étaient largement accessibles en raison de leurs faibles coûts et étaient déjà considérés comme banals et associés à un symbole d'une société de consommation croissante. Le passage aux emballages à usage unique qui représentent de nos jours plus d'un tiers de la production plastique[4] s'est fait progressivement, jusqu'à la fin des années 1970 où il s'est imposé au niveau mondial. En 1978, Coca-Cola® a introduit une bouteille en polyéthylène téréphtalate (PET) à usage unique pour remplacer sa bouteille en verre emblématique.[5]

Ce changement symbolise le début d'une nouvelle ère pour notre société de consommation. Depuis, la fabrication de plastique n'a cessé de croitre passant de 2,3 millions à plus de 350 millions de tonnes par an en 2020, selon certaines estimations ce nombre pourrait même doubler d'ici 2030 (**Figure 1.1**). L'augmentation de la demande en plastique a inévitablement entraîné des problèmes de gestion des déchets, d'autant que la majorité des produits plastiques sont utilisés pour les emballages et les produits à usage unique. Ainsi, il est estimé que 40 % des plastiques sont jetés après moins d'un mois d'utilisation entrainant la génération d'une quantité ingérable de déchets plastiques dans le monde. Malgré le développement de programmes de recyclages, il est estimé que dans le monde, seulement 10 % des déchets plastiques sont recyclés et 12 % sont incinérés. Les 78 % restants finissent, dans le meilleur des cas, dans des décharges et dans le pire des cas, dans des dépôts sauvages dans l'environnement.[6] Les déchets mal gérés peuvent finir par atteindre les océans par l'intermédiaire des cours d'eau, des déversements d'eaux usées, du vent ou des marées. Ainsi, en 2010 c'est près de 8 millions de tonnes de déchets plastiques qui aurait fini dans

l'océan depuis la terre ferme,[7] avec l'augmentation de production cette quantité devrait augmenter d'un ordre de grandeur d'ici 2025.

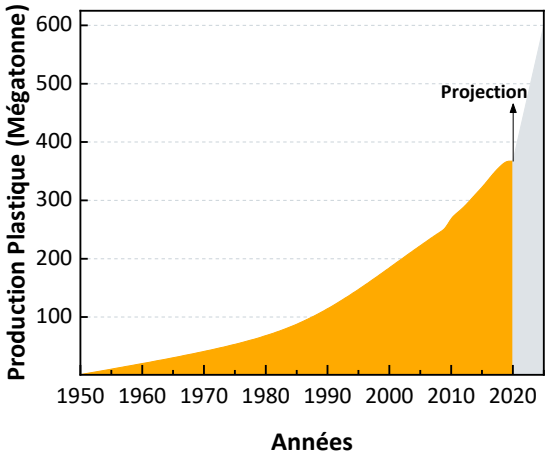


Figure 1.1. Quantité de matière plastique produite dans le monde annuellement au cours du temps de 1950 jusqu'à 2025 (prévision à partir de 2020), données issues de la référence 8.

Certaines caractéristiques comme une faible densité, de bonnes propriétés mécaniques ou un faible coût ont contribué au succès des matériaux plastiques dans notre vie quotidienne. Néanmoins, leur grande durabilité a conduit à leur persistance en tant que déchets dans l'environnement. Le problème avec ce type de déchets c'est qu'ils ne se dégradent pas facilement, à la place les plastiques macroscopiques (supérieur à 5 mm) ont tendance à se fragmenter en morceaux de plus petite dimension. Dans l'environnement, cette dégradation résulte de la combinaison de plusieurs processus physico-chimiques comme la photodégradation, la dégradation mécanique, l'oxydation ou l'hydrolyse de surface. Ces phénomènes qui se produisent d'abord en surface du matériau se traduisent par un changement de couleur (jaunissement) et finalement par l'apparition de microfissures lorsque la surface devient fragile (**Figure 1.2**).

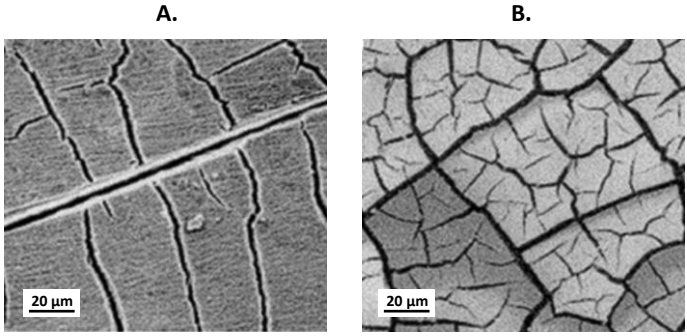


Figure 1.2. Image MEB d'échantillon de polyéthylène basse densité (PEBD) érodé en surface par traitement en laboratoire avec une source : **A.** Xénon pendant 1600 h à 63,5 °C ; **B.** UV pendant 800 h à 60,5 °C issu de la référence 9.

Les déchets plastiques macroscopiques sont alors susceptibles de se fragmenter sous l'effet de l'abrasion, des vagues et des turbulences. Les petits morceaux fragmentés dont les dimensions diminuent progressivement avec le temps forment un ensemble très hétérogène dont la forme, la composition chimique et la densité diffèrent.

Les débris plastiques sont surabondants dans l'environnement, il est estimé qu'entre 1500 et 5100 milliards de particules plastiques (< 200 mm) flottent actuellement à la surface des océans[10] et qu'une quantité bien supérieure tapisse les fonds marins.[11] Les conséquences sur la biodiversité sont grandes : les espèces aquatiques pouvant s'y enchevêtrer ou les ingérer en les confondant avec des proies. Chaque année, ce problème entraine la mort de nombreuses espèces allant du plancton jusqu'aux mammifères. De plus les débris plastiques peuvent être des vecteurs de polluants entrainant leur transfert dans le réseau trophique marin. Leurs impacts sur les milieux aquatiques pourraient être encore plus dramatiques leurs dégradations ne s'arrêtant pas à l'échelle du micromètre et génèrent des particules de taille submicronique (1-1000 nm) qualifiées alors de nanoplastiques.[12] La communauté scientifique accorde une attention particulière à ce type de débris, car leur faible taille suggère qu'ils pourraient traverser la barrière biologique et s'accumuler dans les organes des espèces.

Jusqu'à présent, cette catégorie de débris représente une concentration massique dans l'environnement inférieure à la limite de quantification des méthodes analytiques. L'absence de procédures établies de prélèvement et de préconcentration ne permet ainsi pas d'effectuer d'études à partir d'échantillons environnementaux. Néanmoins, leur présence a pu être confirmée, d'abord en condition de laboratoire en photodégradant des débris plastiques[12] (**Figure 1.3**), puis directement dans l'environnement océanique.[13] Plus récemment ils ont également été détectés dans les sols,[14] dans des milieux d'eau douce,[15] dans l'air,[16] dans les océans[13] mais également dans les biota.[17]

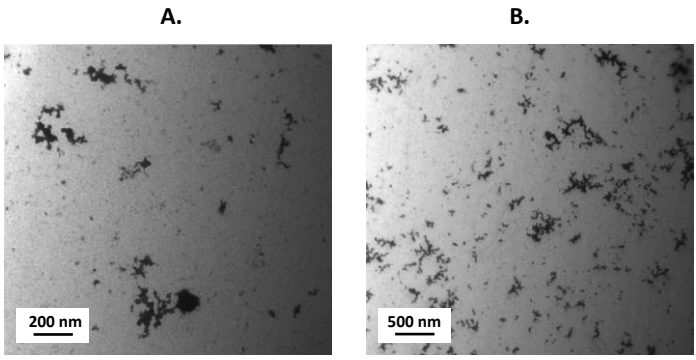


Figure 1.3. Images de microscopie électronique à balayage (MEB) de nanoplastiques obtenus par fragmentation en laboratoire de microplastiques environnementaux, images issues des références : **A.** 18 **B.** 19

Afin de pouvoir développer des méthodes de quantification et d'analyse, la recherche se tourne vers l'utilisation de particules nanométriques visant à reproduire les nanoplastiques environnementaux. On qualifie ces particules de nanoplastiques modèles. Dans la littérature, la majorité des études utilise des particules peu représentatives des nanoplastiques environnementaux, notamment à cause des procédés de synthèse mis en œuvre. Ces derniers nécessitant l'ajout d'additifs comme des tensioactifs ou des conservateurs qui sont ensuite fortement liés à la surface des particules. De plus, la connaissance et la définition du spectre des propriétés des particules utilisées est de grande importance afin de pouvoir les assimiler à des nanoplastiques environnementaux et est malheureusement trop souvent minimisée.

L'objectif de la thèse s'inscrit dans la résolution de cette problématique, en développant des particules plastiques modèles imitant tant dans leurs structurations que dans leurs compositions les nanoplastiques environnementaux. Les protocoles mis en œuvre ont été développés et optimisés pour s'approcher le plus possible des nanoplastiques environnementaux en évitant, par exemple l'utilisation de tout additif. Une gamme de particules modèles avec des propriétés physico-chimiques variables (en termes de taille, composition, propriétés de surface…) a été élaborée dans l'optique d'étudier l'influence de ces paramètres sur ces nano-objets. En tirant partie de la large gamme de nanoplastiques obtenue leur comportement en présence de polluants (organiques et métalliques) a été étudié. Finalement, l'incorporation de composants « traceurs » (*i.e.* fluorophores et particules métalliques) permettant leur suivi ou leur quantification dans différents milieux a également été abordée.

Cette thèse a été réalisée dans le cadre du projet de l'Agence nationale de la recherche (ANR) : NanoPLASTIcS : pollutant super-CARriErs ? (PLASTI-SCARE) et réalisée dans le laboratoire IPREM (Institut des sciences analytiques et de physico-chimie pour l'environnement et les matériaux) de Pau, UMR 5254.

Ce manuscrit est divisé en 5 chapitres :

Le **Chapitre 1** donne une vue d'ensemble bibliographique sur les nanoplastiques environnementaux. Leurs origines, propriétés, présences et potentiels risques sur l'environnement sont détaillés dans un premier temps afin de clarifier le contexte de la thèse. Dans un second temps, les différentes particules dites modèles utilisées dans la littérature pour reproduire les propriétés et caractéristiques des nanoplastiques environnementaux sont présentées. Ces modèles sont présentés et classifiés par mode d'obtention et origine ceci pouvant affecter les caractéristiques physico-chimiques des particules modèles. Enfin, la polymérisation en émulsion, technique majoritairement utilisée dans ces travaux pour générer des nanoplastiques modèles est présentée en détails dans la dernière partie de ce chapitre.

Le **Chapitre 2** vise à élaborer des particules modèles représentatives des nanoplastiques environnementaux par un procédé polymérisation en émulsion sans tensioactif. Cette approche est basée sur la copolymérisation du styrène avec un comonomère carboxylique en polymérisation en émulsion. Une attention particulière est portée dans un premier temps sur l'étude des différentes étapes du procédé : de la formation des particules jusqu'à leur grossissement afin de mettre en évidence l'influence du copolymère sur la réaction. Dans un second temps les propriétés finales des particules comme leur taille, morphologie et chimie de surface sont étudiées.

Le **Chapitre 3** est centré sur l'étude du comportement des nanoplastiques modèles précédemment obtenus en présence de polluants en solution. Plusieurs catégories de polluants organiques ou métalliques ont été choisis pour analyser les phénomènes de sorption avec les nanoplastiques. En outre, l'influence de certains paramètres comme les propriétés chimiques de surface des modèles ou les conditions expérimentales sur l'absorption de molécules polluantes sont présentées.

Le **Chapitres 4** présente l'élaboration de nanoplastique modèle marqué avec une particule inorganique. Le marquage a été réalisé en déposant une couche de PS à la surface de particule inorganique constituée d'une coquille en silice et d'un cœur en or par polymérisation en émulsion. Chaque étape est soigneusement décrite et optimisée dans le but de maximiser l'encapsulation des particules inorganiques par le polymère.

Enfin, le **Chapitre 5** est centré sur la synthèse de nanoplastiques modèles dopés avec un fluorophore. Le protocole de polymérisation en émulsion sans tensioactif décrit dans le deuxième chapitre a pour ce faire été adapté en ajoutant un monomère fluorescent pour générer des nanoplastiques marqués sans risques de relargage. Ce chapitre présente d'abord la synthèse de modèle fluorescent puis, une brève étude de leur propriété optique est présentée dans un second temps.

Chapitre 1.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'objectif de ce premier chapitre est de présenter les avancées actuelles sur le thème des nanoplastiques et plus précisément sur les particules submicroniques modèles utilisées pour imiter et substituer ces nano polluants.

Dans un premier temps, les propriétés et caractéristiques des nanoplastiques environnementaux sont présentées en utilisant des éléments de la littérature, cette partie est suivie d'une vue d'ensemble sur les nanoplastiques modèles employés actuellement par la communauté scientifique. Une attention particulière est portée sur : leurs origines, leurs méthodes d'obtention tout comme leurs propriétés finales. Ces propriétés sont comparées avec celles des nanoplastiques environnementaux afin de déterminer les procédés à privilégier pour synthétiser des nanoplastiques modèles.

Pour finir, les procédés de polymérisation en milieu dispersé aqueux choisis dans ces travaux pour générer des nanoplastiques modèles marqués et non marqués, sont décrits et explicités pour une meilleure appréhension des choix pris dans les suites de ces travaux.

CHAPITRE 1. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE 25

I. Le contexte de la pollution nanoplastique 27

I. 1. Macro ; Méso et Microplastiques : classifications et définitions 28

I. 2. Du micro au nanoplastique 31

I. 3. Défis actuels : nécessité de développer des particules modèles 39

II. Les nanoplastiques modèles dans la littérature 40

II. 1. Nanoplastiques modèles : considérations importantes 40

II. 2. Particules commerciales en tant que nanoplastiques modèles 42

II. 3. Modèles non-commerciaux, une alternative plus efficace ? 44

II. 4. Comparaison des voies ascendantes et descendantes pour la réalisation de NPTs modèles 50

III. Mécanismes des procédés de synthèses en milieu dispersé 51

III. 1. Polymérisation en émulsion 51

III. 2. Polymérisation en émulsion sans tensioactif 56

I. Le contexte de la pollution nanoplastique

I. 1. Macro ; Méso et Microplastiques : classifications et définitions

1. 1. Définitions et classifications

Dans l'environnement, les déchets plastiques se dégradent en fragments de taille extrêmement disparates allant de la dizaine de centimètres jusqu'à plusieurs nanomètres en fonction de leurs compositions, des conditions environnementales ou de leurs états de dégradation.

La taille étant un paramètre déterminant sur l'impact (sociétal, environnemental, sanitaire …) de ces objets, les fragments plastiques sont classés en fonction de leur dimension. Le terme « microdéchet » a d'abord été introduit en 2003 pour décrire la fraction de déchets plastiques ayant une taille comprise entre 63 et 500 µm.[20] En suivant cette logique, les déchets avec une taille de l'ordre du : millimètre, centimètre et du décimètre ou plus ont été définis respectivement en « mésodéchets », « macrodéchets » et « mégadéchets ».[21]

A partir de 2004, le terme microplastique (MPT) est popularisé pour décrire les fragments microscopiques, mais sans réelle définition universelle de taille.[22] C'est pourquoi, en 2008 l'administration nationale des océans et de l'atmosphère (NOAA) décide de définir de manière consensuelle de nouvelles définitions. Les débris plastiques ayant une taille comprise entre 5 mm et 20 cm sont définis comme mésoplastiques tandis que les particules inférieures à 5 mm sont classées sous le terme de microplastiques.[23] Cette limite de taille entre méso et micro plastiques n'est pas basée sur une justification scientifique claire, mais plutôt sur du pragmatisme, les particules inférieures à 5 mm étant considérées comme plus susceptibles d'être ingérées par les espèces vivantes. A noter que la définition de la NOAA ne décrit pas de limite inférieure de taille pour les microplastiques, ce sujet a été l'objet de nombreux débats et questionnements dans le milieu scientifique. Plus récemment, deux catégories ont été proposées : les « gros » microplastiques de l'ordre de 1 à 5 mm et les « petits » microplastiques définis comme des particules micrométriques, c'est-à-dire inférieures à 1 mm jusqu'à 25 µm.[24] Cette limite inférieure représentant la taille limite des mailles des filets permettant d'échantillonner les débris plastiques environnementaux[25]. Là encore cette définition est très pragmatique et dépend alors de la méthode d'échantillonnage. Enfin, une limite de taille de 1000 nm a été définie par Gigault *et al.* pour définir la plus petite catégorie de déchets environnementaux *i.e.* les nanoplastiques.[18] A noter que cette catégorie de déchets fera l'objet d'une partie plus détaillée (**II.1**).

L'évolution de la recherche sur les débris plastiques a permis de faire évoluer leur nomenclature évoquée plus haut. Néanmoins, ces terminologies n'ont pas été adoptées par tous, la littérature reportant des considérations de dimensions différentes associées aux catégories de déchets comme représentés sur la **Figure 1.1**. Outre la taille, d'autres paramètres des débris sont sujets à des définitions variables dans le milieu scientifique.

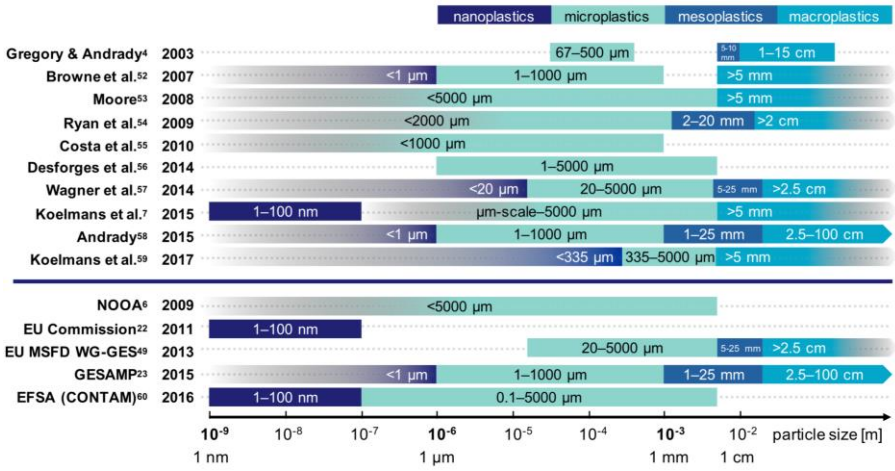


Figure 1.1. Différence de catégorisation des déchets plastiques en fonction de leur taille. Graphique issu de la référence 26.

Dans un but d'unification, Hartmann *et al.* ont défini une liste de critères à considérer pour catégoriser les débris plastiques lorsqu'ils sont trouvés dans les environnements naturels (**Figure 1.2**).[26] Parmi ces critères, la taille est bien évidemment mentionnée comme un critère clé, car elle influence de manière directe l'interaction du débris plastique avec les espèces et son devenir dans l'environnement. De plus, la taille est le critère le plus fréquemment utilisé pour classer les débris plastiques. S'il semble plus intuitif de classer les plastiques en fonction des unités de taille conventionnelles en micro ; milli ; centi et déci plastique, de telles catégories seraient contradictoires avec les terminologies déjà reportées et auraient selon Hartman *et al.,* peu de chances d'être adoptées. Ces auteurs ont ainsi proposé un compromis entre nomenclature SI et définitions déjà reportées dans la littérature pour proposer les catégories de tailles suivantes : macroplastique (> 1 cm) ; mésoplastique (1 à 10 mm) ; microplastique (1 à 1000 µm) et nanoplastique (1 à 1000 nm). Ces définitions seront utilisées dans ce manuscrit.

D'autres critères catégorisant les débris plastiques méritent d'être mentionnés dans cette recommandation comme la composition chimique, incluant l'ensemble des polymères/copolymères synthétiques *i.e.* les thermoplastiques, thermodurcissables, élastomères en plus des polymères hybrides (mélanges organique et inorganique), mais excluant les polymères naturels modifiés comme les fibres naturelles. Les gels et les polymères hydrosolubles (polyéthylène glycol, polyacétate de vinyle…) sont également exclus de la définition des débris plastiques établis par les auteurs.

Le dernier critère concerne l'origine des débris, en effet, il est important selon les auteurs de séparer les débris plastiques (particulièrement les microplastiques) en fonction de leur origine en utilisant les catégories de primaire ou de secondaire déjà utilisées dans la littérature. Les

microplastiques primaires sont des objets plastiques conçus à l'échelle microscopique (moins de 5 mm). De manière non exhaustive ils sont utilisés dans les cosmétiques, dentifrices, vêtements synthétiques, comme vecteurs de médicaments ou dans les procédés de sablage. Les granulés plastiques (2-5 mm) utilisés dans l'industrie pour de l'extrusion ou du moulage sont également inclus dans cette catégorie. Les microplastiques secondaires, quant à eux, proviennent de déchets plastiques domestiques et commerciaux mal gérés ou mis en décharge, qui sont ensuite altérés une fois dans l'environnement par des processus physico-chimiques évoqués plus haut.

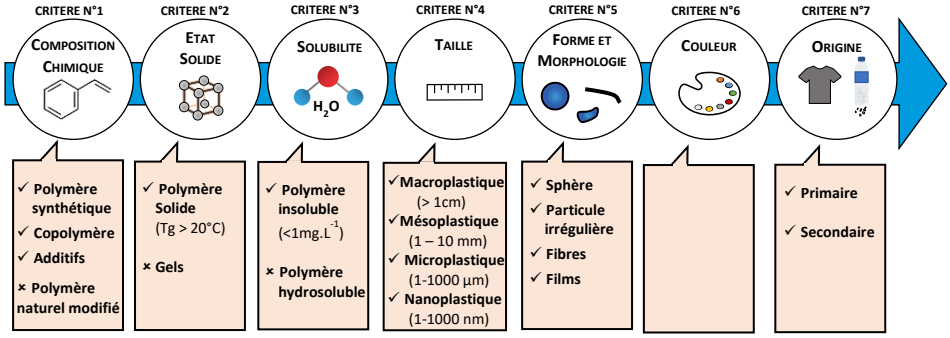


Figure 1.2. Critères à considérer dans la définition de débris plastiques, schéma adapté de la référence 26.

1. 2. Débris plastiques dans l'environnement

Une série d'échantillons collectés dans le gyre subtropical de l'Atlantique Nord a montré que les macroplastiques sont presque exclusivement composés de polyoléfines et de polyéthylène (PE) pour 80 % et de polypropylène (PP) pour 20 %. A l'inverse les microplastiques collectés présentent une plus grande diversité avec du : PE, PP, du polychlorure de vinyle (PVC), du polystyrène (PS) et du poly(éthylène téréphtalate) (PET) dans des proportions de 73 % ; 13 % ; 8 % ; 2 % et 1 % respectivement [27]

La présence de microplastiques a pu être observée tout autour du globe, depuis les régions polaires aux zones côtières jusqu'aux eaux profondes.[28,29] Les milieux marins sont abondamment étudiés au travers de campagnes d'échantillonnages afin d'évaluer la concentration en microparticules plastiques dans l'environnement. Néanmoins, les résultats de ces expéditions diffèrent grandement des estimations théoriques, avec seulement 1 % de la quantité de microplastique attendue quantifiée. Cette différence importante peut d'abord s'expliquer par les méthodes d'échantillonnages employées. Les déchets plastiques sont collectés au moyen de filet à plancton ayant une maille de 300 µm jusqu'à 25 µm manquant ainsi la plus petite fraction des microplastiques. L'autre explication est que les méthodes d'échantillonnages ne prennent pas en compte la fraction de déchets plastiques qui sédimente/coule. La sédimentation de particules plastiques est théoriquement uniquement possible si leur densité est supérieure à celle de l'eau. Selon une estimation, c'est le cas de seulement 30 % des polymères produits on peut notamment

citer le PVC (≈ 1.4 g.cm^{-3}) ou le PET (≈ 1.4 g.cm^{-3}). Ainsi, on pourrait s'attendre à ce que la majorité des déchets plastiques finissant dans l'environnement marin flotte à la surface, tandis que les fonds ne devraient contenir que des échantillons avec une flottabilité négative. Il est clair que les différences entre estimations et mesures sur le terrain montrent que ce n'est pas le cas. Il a en effet été constaté que les fonds marins servent de puits où les débris plastiques s'accumulent,[11,30] de plus, certaines données montrent que des plastiques sont ingérés par des animaux de la zone benthique (zone du fond ou à l'extrémité du fond marin)[31,32] confirmant la sédimentation des débris plastiques. Un autre critère que la simple densité des plastiques est à prendre en compte pour expliquer ce comportement. Dans l'environnement, les débris interagissent avec les espèces du milieu comme de la matière organique dissoute, des ions ou même d'autre colloïdes (argiles …). Ainsi, l'agrégation de particule plastique entre elle (homo-agrégation) ou avec des éléments du milieu (hétero-agrégation) ainsi que la formation de biofilms à leur surface diminue leur flottabilité et peut expliquer leur sédimentation.[11,30,33] Les poissons et autres animaux pourraient également accumuler une quantité importante de microplastiques dans leur biomasse.[25] D'autre hypothèses évoquent également le transfert des particules les plus petites dans l'atmosphère via l'éclatement de bulles d'air à la surface de l'eau (« Bubble bursting »).[16,34–36]

L'altération de déchets plastiques dans l'environnement progresse avec le temps et peut éventuellement conduire à la formation de particules submicroniques comme cela a pu être souligné récemment.[12,13] Cette catégorie de débris est qualifiée de nanoplastique (NPT). Bien que de nombreuses stratégies ont été élaborées dans la littérature pour détecter et analyser les débris plastiques environnementaux macro et micrométriques, ces méthodes ne peuvent pas être appliquées aux NPTs de par leur petite dimension et leur faible concentration environnementale.[37] Leur faible taille engendre des propriétés vraiment spécifiques par rapport à leurs homologues de plus grandes dimensions. Par exemple, contrairement aux particules de tailles micrométriques ou supérieures, celles ayant une taille inférieure à 500 nm sont fortement suspectées de franchir les barrières biologiques.[38]

I. 2. Des micros aux nanoplastiques

2. 1. Leur présence devient un fait

Les travaux de Gigault *et al.* ont mis en évidence pour la première fois, la formation de NPTs en photodégradant en laboratoire des échantillons de plastiques secondaires (PE et PP) échantillonnés dans le gyre Atlantique Nord.[12] Les débris de 1 à 2 mm ont été exposés à un rayonnement UV (A et B), et leurs taille est mesurée par diffusion dynamique de la lumière (DLS). Des particules inférieures à 400 nm ont été détectées, mais leur trop faible concentration n'a pas permis une caractérisation et quantification précise. Après ultrafiltration pour préconcentrer les solutions les auteurs ont observé pour la première fois des NPTs inférieur à 100 nm et quelques-uns supérieurs à 100 nm par microscopie TEM (**Figure 1.3**). La forme et la taille de ces particules apparaissant comme hétérogènes.

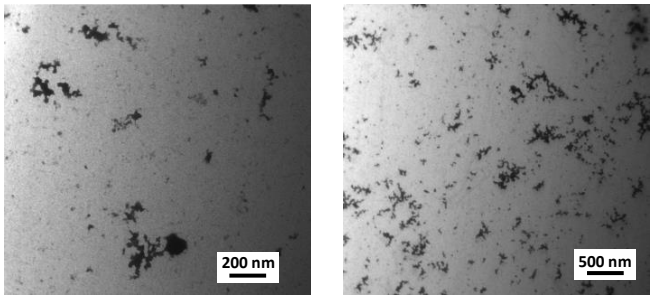


Figure 1.3. Images par microscopie électronique MET de nanoplastiques obtenus par photodégradation en laboratoire, issues de la référence 12.

Ces observations furent une première avancée, mais il fallut attendre les travaux de Ter Halle *et al.* pour mettre en évidence la présence de NPTs dans l'environnement.[13] Les auteurs ont pour cela d'abord filtré de l'eau de mer du gyre Atlantique Nord collectée en surface pour isoler la fraction de déchets submicroniques. Après préconcentration par ultrafiltration les auteurs ont observé par DLS la présence de plusieurs populations polydisperses de particule inférieure à 1000 nm, la concentration encore trop faible ne permettant pas d'obtenir une distribution de taille précise. Ils ont également pu déterminer par pyrolyse-GC-MS que les NPTs, tout comme les microplastiques, collectés étaient constitués de PE, PS, PVC et PET, tandis que les échantillons de plus grande dimension étaient constitués en majorité de PE. Plus récemment le transfert de NPTs dans l'air a pu être observé en laboratoire[16] au travers de phénomènes d'éclatement de bulles d'air et la formation d'aérosols à la surface des océans. Leur présence dans l'air peut expliquer l'observation de NPTs dans des environnements reculés comme en haute altitude dans les Alpes Autrichiennes.[35]

La pollution plastique a atteint un tel niveau que les NPTs semblent être présents dans tous les compartiments environnementaux, ils ont en effet été détectés dans les sols,[14] dans des milieux d'eaux douces,[15] dans l'air,[16] dans les eaux marines[13] mais également dans les biota.[17] Au-delà de leur présence dans les milieux naturels, leur détection dans plusieurs composantes de notre alimentation[39,40] soulève des questionnements sur l'exposition et leurs possibles assimilations par l'Homme. Récemment une publication de Leslie *et al.* a souligné la présence dans le sang humain de plastique par analyse Py- GC/M. Selon leurs protocoles, des plastiques de taille supérieure à 700 nm jusqu'à 0,514 mm ont pu être ciblés et détectés.[41]

2. 2. Origines et voies de dégradation

L'altération des débris plastiques jusqu'aux NPTs dans l'environnement peut se produire soit par dégradation abiotique (procédés physico-chimiques)[42] ou biotique (procédés biologiques).[43] La dégradation abiotique *i.e.* photo-oxydation[44] ; ozonation[45] ; dégradation thermique ou mécanique[46] se produit généralement en premier et engendre une diminution de la masse molaire

des polymères par rupture des chaines. Les fragments polymères peuvent également être biodégradés par des enzymes cellulaires ou extracellulaires.[47]

Les déchets plastiques flottant à la surface des océans sont exposés à des températures modérées (proches de 20 °C en moyenne),[48] au rayonnement solaire ($\lambda > 290$ nm),[49] et à des conditions oxydantes.[50] Tandis que les plastiques déposés sur les plages sont eux soumis à des températures et une concentration en oxygène supérieures.[51] Dans l'environnement marin, les principaux facteurs initiant la dégradation abiotique sont l'oxygène et la lumière solaire.[52] Pour certains polymères avec des hétéroatomes dans leur chaine principale, l'hydrolyse peut également être une cause de dégradation.[53] Au large ou sur les côtes les débris plastiques peuvent être soumis à des contraintes mécaniques telles que l'action des vagues ou du sable tandis que les plastiques dans les sols sont eux principalement exposés aux microorganismes.

En utilisant un modèle mathématique basé sur la réduction de dimension d'une particule, couplée à des données de perte de masse mesurées en laboratoire,[54] il a été estimé par Koelmans *et al.* que 320 années étaient nécessaires pour dégrader une particule de 1 mm de PE jusqu'à 100 nm.[55] Ces données sont obtenues avec des conditions optimisées en laboratoire, dans l'océan la dégradation est supposée comme plus lente à cause des limitations en lumière, oxygène ou microorganismes. Cette hypothèse a pu être observée expérimentalement par Napper et Thompson en étudiant la dégradation d'un sac plastique (PE) dans l'air, dans le sol et dans un milieu aquatique.[56] Après 3 ans d'exposition, la résistance mécanique (traction) des sacs exposés à l'air diminue beaucoup plus rapidement avec le temps que ceux dans le sol ou dans un milieu marin. A tel point qu'après seulement 18 mois le sac à l'air libre s'est délité en débris de plus petites dimensions, tandis que, pour les deux autres milieux les sacs plastiques sont encore fonctionnels même après 3 ans dans leurs milieux respectifs.

La dégradation plastique commence en général à la surface des objets, celle-ci étant directement exposée aux agressions physico-chimiques ou enzymatiques. Cependant, les déchets plastiques exposés aux conditions marines subissent invariablement un certain degré d'encrassement avec le temps. Des films microbiens se forment rapidement sur leurs surfaces et atteignent une épaisseur suffisante pour être opaque. La quantité de lumière solaire pouvant photo dégrader le plastique diminue alors limitant ainsi la cinétique d'altération par cette voie.[57,58] De plus, comme évoqué précédemment les déchets plastiques coulent dans la colonne d'eau soit à cause d'une flottabilité négative ou un encrassement important. La cinétique de photodégradation diminue alors car les rayons ultraviolets sont atténués avec la profondeur.[57,59,60]

La dégradation des débris plastiques se traduit dans un premier temps par un changement de couleur et ensuite par l'apparition de fissures lorsque leur surface est suffisamment fragilisée (**Figure 1.4**). La fissuration de la surface expose l'intérieur du matériau aux agressions extérieures conduisant finalement au délitement du matériau.[61]

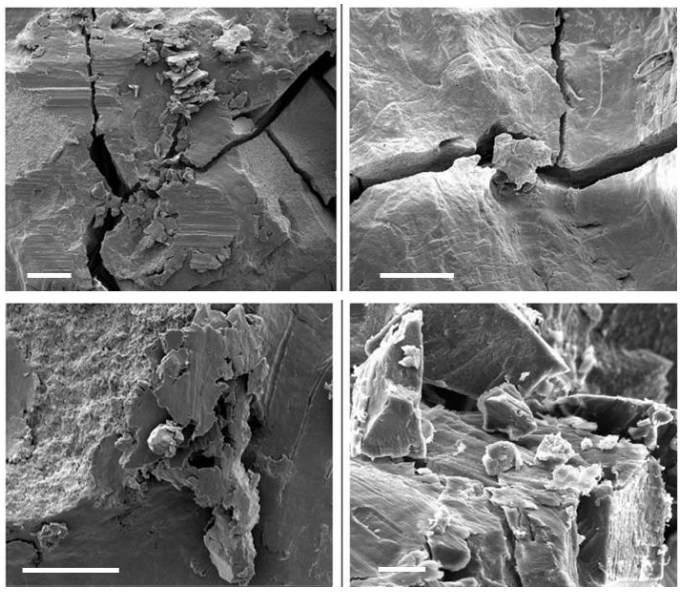


Figure 1.4. Images MEB de microplastiques de PE échantillonnés dans le gyre Atlantique Nord présentant différents stades de dégradation, les clichés sont centré sur des fissures et des zones cassantes et friables, avec une barre d'échelle de 50 µm, images issues de la référence 27.

Les processus de dégradation sont dépendants de la structure du plastique, c'est pourquoi il est nécessaire de classifier les polymères en deux groupes : les polymères constitués uniquement de liaisons carbone-carbone dans leur chaine principale comme le PS ; PE ; PP ; PMMA ; PAN ou PVC et ceux contenant des hétéroatomes dans leur chaine principale comme le PET ; le PC ou le PU (**Figure 1.5**.).

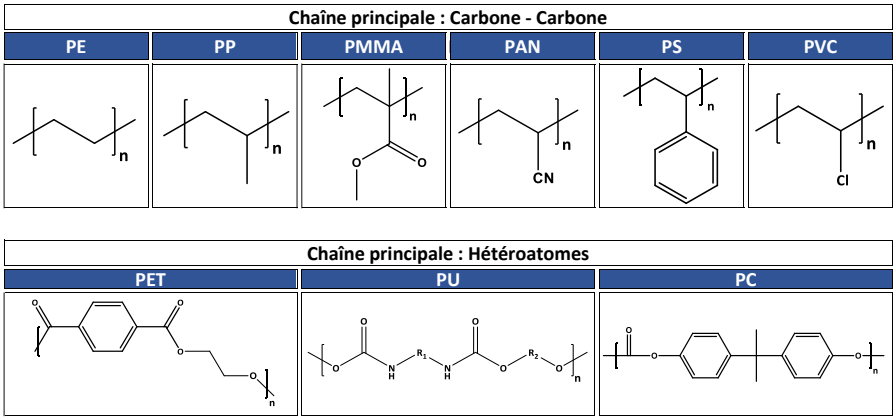


Figure 1.5. Classification avec structure topologique des principaux polymères constitués soit de liaisons carbone-carbone dans leur chaine principale soit d'hétéroatomes.

- **Chaine Carbone-Carbone :**

Le principal facteur abiotique amorçant la dégradation d'échantillon de PE, PS et PP dans l'environnement est la photo oxydation sous l'effet des rayonnements UV du soleil et de l'oxygène.[62] Même si ce processus peut être atténué avec les conditions d'exposition comme évoqué plus haut. La dégradation est initiée par l'absorption d'énergie lumineuse, le polymère doit alors être constitué de groupements chromophores absorbant les rayonnements.[63] C'est notamment le cas pour le PS qui est constitué d'un cycle aromatique par unité monomère. Les PE, PP ou PVC quant à eux ne contiennent pas de groupement de ce type, pour autant, ils ne sont pas insensibles à la photo dégradation, la présence en petite quantité d'impuretés ou d'anomalies structurelles dans le squelette macromoléculaire du polymère peut en effet, induire l'absorbance de lumière et donc la photo dégradation.[64,65]

Les mécanismes de dégradation par photooxydation peuvent être décrits en plusieurs étapes (**Figure 1.6**) : dans un premier temps, l'absorption d'une quantité suffisante de lumière UV entraine la rupture de liaison C-H de la chaine de polymère. Un radical libre est alors formé, on parle d'étape d'amorçage.[66]

Les radicaux libres réagissent ensuite avec l'oxygène environnant pour former des hydroperoxyles (R-O-OH). Ces derniers entrainent la dégradation de la chaine de polymère par la rupture de la liaison labile O-O et génère des alcools, de l'eau et de nouveaux radicaux hydroperoxyles. La rupture de la chaine hydroperoxyle entraine également la dégradation de la chaine de polymère par élimination β et forme des carbonyles et des alcènes.

Outre la scission des chaines à partir de l'hydroperoxyles, d'autres réactions radicalaires complexes ont lieu conduisant à des phénomènes d'auto-oxydation ou de réticulation pouvant former des groupements oxygénés comme des acides carboxyliques, des alcools ou des aldéhydes.[67,68] Les groupements carbonyles et alcènes résultant de l'altération des chaines de polymères accentuent, par effet boule de neige, la dégradation des plastiques. En effet, ces derniers sont très sensibles à la photodégradation, car ils contiennent des doubles liaisons insaturées.[69]

Les processus de dégradation sont similaires pour les différents types de polymères, néanmoins la cinétique de photo initiation varie en fonction de leur structure moléculaire. Par exemple, comparés aux PE et PP uniquement composés de carbone tertiaire et secondaire, le PVC et le PS sont bien moins résistants à cause respectivement des groupements chlorés électro attracteurs[70] et du cycle aromatique absorbant le rayonnement UV.

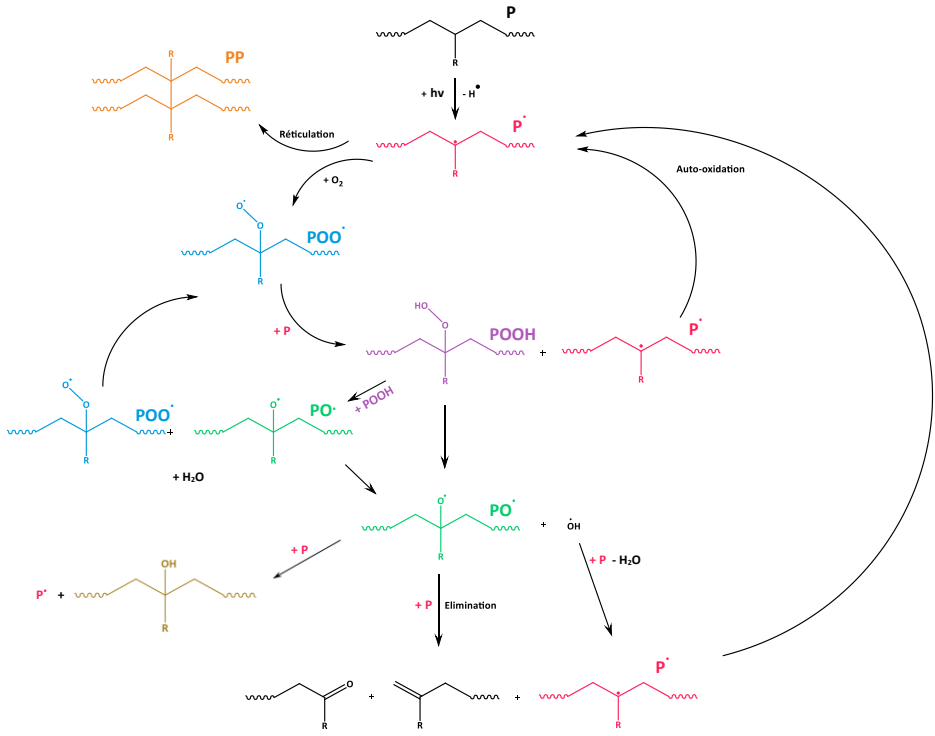


Figure 1.6. Mécanisme de dégradation photo initié de polymère présentant une chaine principale constituée uniquement de liaisons carbone-carbone ; R = H *(PE)* ; CH_3 *(PP)* ; $COOCH_3$ *(PMMA)* ; CN *(PAN)* ; C_6H_5 *(PS)* ; Cl *(PVC),* schéma inspiré depuis la référence 69.

- **Hétéroatomes :**

Les polymères comme le PET, le PC ou le PU sont de par leur structure moléculaire plus sensibles à la photo oxydation. En effet, ils comprennent des groupements chromophores dans leur chaine principale (esters ou phényles) sensibles à l'absorption de rayonnement UV.[66] Outre la photooxydation cette catégorie de polymères est également sensible à la dégradation par hydrolyse, c'est particulièrement le cas en milieu marin où les conditions (pH…) favorisent ce type de mécanisme.[53] Pour ce type de polymères, la réaction de photodégradation implique la formation de radicaux libres via la réaction de Norrish. Les mécanismes de Norrish classifiés de type 1 ou 2 présentés sur la **Figure 1.7** impliquent soit la rupture homolytique de la liaison ester ou l'arrachage d'atome d'hydrogène pour former des groupements carboxyles ou vinyliques en bout de chaine.[71–74] La formation d'hydroperoxyles (réaction radical-oxygène) instables ainsi que leur dissociation au travers des mécanismes similaires aux polymères constitués d'un squelette carbone-carbone et présenté plus haut (**Figure 1.6**) est également une voie de dégradation possible.[74]

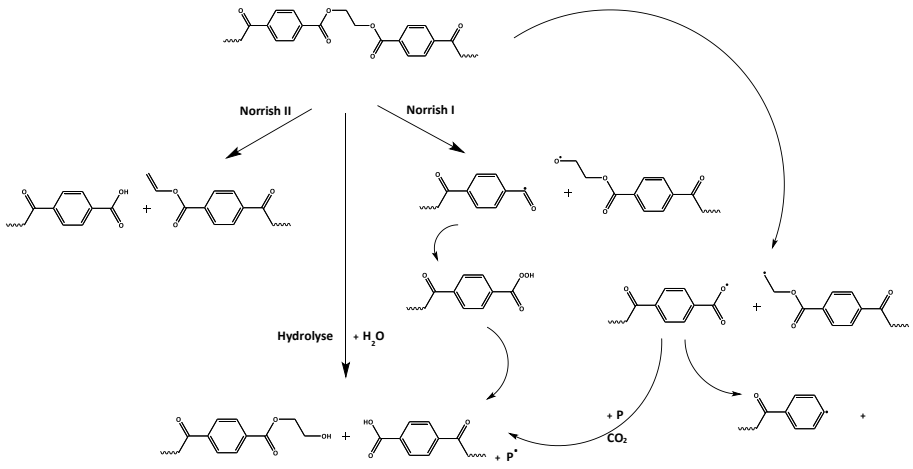


Figure 1.7. Mécanisme de dégradation d'un polymère avec des hétéroatomes dans la chaine principale, exemple du PET, schéma inspiré de la référence 66.

Enfin, comme évoqué précédemment, dans l'eau les polymères constitués d'hétéroatomes dans leur squelette sont très sensibles à la dégradation hydrolytique, particulièrement à cause de leur groupement ester.[75] De plus, cette réaction est autocatalytique avec la formation de groupements carboxyliques.[71]

Après la réduction des chaines par dégradation abiotique, la biodégradation entrainant la conversion des molécules polymères en CO_2, H_2O, CH_4 et biomasse peut se produire. La dégradation biologique est de nature chimique, mais est initiée par l'action de micro-organismes comme des enzymes. La biodégradation peut se produire à différents niveaux structurels, c'est-à-dire aux niveaux moléculaire, macromoléculaire, microscopique et macroscopique, en fonction du mécanisme.[76] La sensibilité à l'attaque microbienne dépend généralement de la composition chimique de la chaine de polymère, la biodégradation d'un polymère constitué uniquement de groupements hydrophobes comme de longues chaines de polyoléfine sera très limitée.[77] Il a par exemple été déterminé qu'au-delà de 40000 $g.mol^{-1}$une chaine de polyoléfine était très peu dégradée par les microorganismes[78] tandis que la cinétique de biodégradation est fortement accélérée pour des fragments inférieurs à 500 $g.mol^{-1}$.[79] De plus, la dégradation abiotique génère des groupements plus hydrophiles (carbonyles) augmentant leur aptitude de biodégradation.

Outre le type de polymère considéré, les mécanismes et cinétiques de dégradations biotiques et abiotiques dans l'environnement dépendent de plusieurs paramètres comme de la présence ou non d'additifs (comme des stabilisants anti-UV)[66] ou des conditions environnementales (humidité, température où concentration en oxygène).[59]

2. 3. Propriétés des nanoplastiques

Malgré le nombre croissant d'études depuis le début des années 2010, nos connaissances sur les NPTs environnementaux sont encore très limitées tant en termes de propriétés que d'impact. De plus, encore aujourd'hui, il n'y a pas de consensus pour la définition des NPTs. En effet, un débat subsiste encore dans la communauté scientifique sur la taille supérieure limite des objets à considérer dans cette catégorie[26] (**Figure 1.8**.). Une limite de taille de 100 nm empruntée de la définition des nanoparticules (principalement métalliques)[80] est utilisée par certains groupes de recherche, tandis que d'autres choisissent une limite supérieure fixée à 1000 nm définie dans les travaux de Gigault *et al.* considérant qu'il n'y a pas de comparaison possible entre les NPTs et d'autres types de nanomatériaux.[18,81] L'argument mis en avant par ces auteurs est que les propriétés intrinsèques des NPTs diffèrent tellement des nanomatériaux traditionnels que leurs définitions ne peuvent être assimilées. De plus, le fait qu'ils résultent de l'altération de matériaux de plus grande dimension, et par conséquent n'ont pas été conçus pour être à cette échelle, ne permet pas de les classer comme des nanomatériaux traditionnels, le préfixe nano de nanoplastique étant utilisé uniquement pour compléter et correspondre aux termes micro et macro plastiques définis dans la partie précédente.[81]

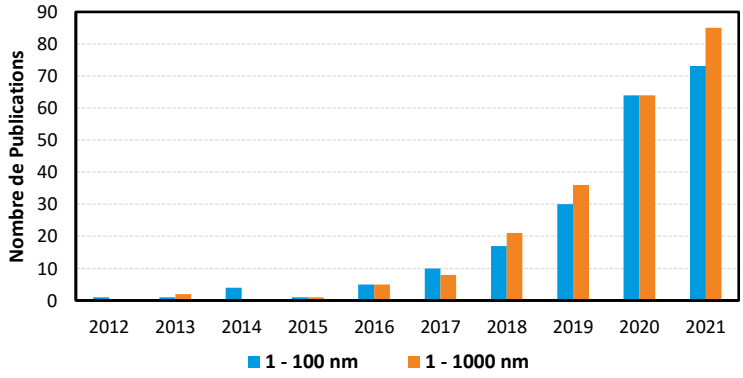


Figure 1.8. Limite supérieure de taille adoptée pour les nanoplastiques : 100 et 1000 nm et par publication à partir de 2012 jusqu'à 2021 (issues de la base de données de Scopus avec le mot clé « nanoplastic* »)

La distinction entre nanomatériaux et leurs équivalents de plus grande dimension est généralement faite sur les propriétés qui résultent de leurs différences de taille. Par exemple, les nanomatériaux comme les boites quantiques ou les nanoparticules métalliques présentent des propriétés particulières que l'on ne retrouve pas à des échelles supérieures.[82] Pour les NPTs, l'une des principales propriétés les séparant des microplastiques est leur comportement colloïdal.[81] En effet, là où les plastiques de plus grandes dimensions sédimentent rapidement dans la colonne d'eau, le mouvement brownien caractérisé par des mouvements aléatoires en solution prédomine pour les NPTs. Ainsi, des petits microplastiques et des NPTs de PVC et PET ont pu être détectés en surface malgré leur densité élevée.[13] Le mouvement Brownien commence à être notable pour des

particules de quelques microns[83], c'est pourquoi une limite de taille de 1 µm permettant de corréler la taille et les propriétés semble être un choix judicieux.

Le comportement des NPTs avec le milieu environnant diffère également par rapport au débris de plus grande dimension. En effet, là où les plus gros débris de plastiques peuvent être colonisés par des organismes vivants, leur densité et devenir dans le milieu s'en voyant influencé, les plus petits débris interagissent avec des molécules du milieu entrainant la formation d'une couronne à leur surface ou peuvent également s'adsorber sur d'autre type de particule ou de microorganismes (hétéroagrégation), les phénomènes d'agrégation entre NPTs est supposé comme négligeable de par leur faible concentration dans le milieu. Le devenir des NPTs n'est ainsi plus gouverné que par ses propriétés mais par les propriétés de l'hétéroagrégat.

Compte tenu de leur taille et du milieu dans lequel ils évoluent, il est difficile de mesurer expérimentalement la concentration environnementale en NPTs. Toutefois en extrapolant la concentration en microplastiques reportée dans littérature, Lenz *et al.* ont déduit que la concentration en débris plastiques de taille inférieure à 1000 nm dans les océans était de 0,14 à 1,4 $ng.L^{-1}$.[84,85] Ces concentrations qui représentent moins de 1 % des 200 Millions de tonnes de déchets plastiques dans les océans peuvent sembler faibles, néanmoins compte tenu de l'augmentation du nombre de particules générées lors de la fragmentation et de leurs faibles tailles, la surface spécifique développée par les NPTs est bien plus élevée que les micros/macroplastiques. Ce phénomène peut être imagé au travers d'un simple calcul de conservation de masse : une sphère lisse de 10 µm de rayon développe une surface spécifique de $1{,}3.10^9$ nm^2, si cette même sphère est fractionnée en particules de 10 nm la surface spécifique totale alors développée par les 1.10^9 particules créées est multipliée par 1000. Compte tenu des concentrations élevées en déchets plastiques, macro et microscopiques, déjà dans l'environnement et soumis aux agressions extérieures entrainant leur dégradation, la concentration en NPTs ne peut qu'augmenter avec le temps.

La surface spécifique importante des NPTs favorise l'adsorption et/ou l'absorption de co-polluants tels que des métaux ou des polluants organiques, leur transport augmentant potentiellement la toxicité de cette classe de déchets au regard des débris plus large.[85] En effet, ces débris plastiques dont la taille permet de franchir les barrières biologiques associé à leurs comportements de vecteurs de substances dangereuses nous exposent à des risques supplémentaires.[86] De plus, de par leurs propriétés colloïdales, les NPTs restent dans la colonne d'eau plus durablement par rapport aux débris de plus grande dimension augmentant ainsi de manière statistique les possibilités d'interaction avec les polluants et les espèces marines.[18]

I. 3. Défis actuels

Encore aujourd'hui la communauté scientifique est freinée dans l'étude des NPTs, notamment en ce qui concerne leur présence dans l'environnement (détection et quantification) et l'étude de leur

comportement dans les milieux. Cela s'explique notamment par leur faible concentration dans l'environnement (en dessous des limites de détections analytiques), leur densité proche de celle de l'eau ne permettant pas de les séparer efficacement de manière simple.[87] En outre, la plupart des instruments analytiques présents dans les laboratoires de recherche ne sont pas conçus pour l'analyse de particule submicronique, ce qui entrave l'identification et la quantification des NPTs. De plus, dans l'environnement, la couche de matière organique formée à la surface des NPTs représente un défi supplémentaire pour leur analyse, car il est difficile de distinguer les plastiques de la matière organique de par leur composition similaire constituée de carbone et d'oxygène.

Du fait des propriétés intrinsèques des NPTs spécifiques, les stratégies de développements analytiques, d'échantillonnage et d'évaluation des risques ne peuvent pas simplement être clonées des stratégies déjà élaborées pour les débris plastiques de plus grandes dimensions. En l'absence d'échantillons environnementaux, les groupes de recherche se tournent vers l'utilisation de particules, dites modèles, commerciales ou synthétisées en laboratoire visant à reproduire les caractéristiques et les propriétés des NPTs environnementaux. Ces modèles sont utilisés pour développer des méthodes analytiques à reproduire sur les NPTs environnementaux ou pour évaluer leurs comportements et risques dans différents milieux.

II. Les nanoplastiques modèles dans la littérature

II. 1. Nanoplastiques modèles : considérations importantes

Avant toute chose il est important de définir ce qu'est un matériau modèle. Par définition un modèle est « un objet qui grâce à ses caractéristiques ou ses qualités peut servir de référence à l'imitation ou à la reproduction ». Par abus de langage la communauté scientifique qualifie de NPTs modèles non pas l'objet à imiter (NPTs environnementaux) mais les particules visant à substituer ces déchets submicroniques.

Les particules modèles se doivent d'être les plus représentatives des NPTs environnementaux en termes de propriétés physico-chimiques. Il est ainsi nécessaire de définir quelles sont ces propriétés afin de les reproduire au mieux. Inspirés par la conférence NanoImpactNet[88] sur les nanomatériaux traditionnels et la publication de Reynaud *et al.*[85] sur les NPTs, 7 propriétés nous semblent essentielles à prendre en compte pour définir et reproduire de manière représentative ce type de débris. Ces caractéristiques sont représentées schématiquement sur la **Figure 1.9**, elles concernent dans un premier temps la géométrie et la morphologie, il s'agit de :

- **La taille :** Définit par le diamètre ou plutôt diamètre équivalent car les NPTs sont polymorphiques. La taille considérée doit être inférieure à 1000 nm.

- **L'indice de polydispersité :** Traduisant la distribution en tailles des particules. La dégradation de plastiques produit des fragments de tailles disparates sans continuum de taille. Les NPTs sont donc polydisperses.

- **La forme :** Les NPTs environnementaux ont des formes anisotropes et hétérogènes comme présentées sur la **Figure 1.3**.[12,19,89]

- **La porosité :** Définie par l'espace vide d'un matériau à sa surface (porosité ouverte) ou dans son cœur (porosité fermée), c'est un paramètre important car il influence la surface spécifique. De par leurs origines et leurs formes les NPTs sont poreux.[18]

Les critères additionnels sont relatifs à la composition chimique, ils sont importants car ils vont influencer le comportement et les interactions des NPTs avec les éléments de l'environnement (Biota ou polluants), il s'agit de :

- **La composition chimique de surface :** Ce critère définit les groupements fonctionnels de surface. Ils vont directement influencer des propriétés telles que la stabilité, la biocompatibilité et/ou la réactivité avec d'autres espèces. La photodégradation des plastiques génèrent, à la surface des débris, des groupements hydrophiles comme des acides carboxyliques ou alcools.[68]

- **La nature chimique :** Cela renvoie au type polymère lui-même mais également à sa structure moléculaire (masse molaire, topologie, tacticité, cristallinité …). Les déchets dans l'environnement sont constitués d'une grande diversité de polymères même si ceux issus de l'industrie de l'emballage comme le PE ou le PET sont majoritaires.

- **La présence d'additifs :** Dans la grande majorité des cas, des additifs comme des retardateurs de flamme, des photo-stabilisateurs ou encore des plastifiants sont incorporés par les industriels pour améliorer les propriétés des objets produits.

Compte tenu de toutes ces informations, il est évident qu'il n'existe pas de modèles universels tant les propriétés des NPTs peuvent être complexes et variables. Pour combler ces difficultés une large gamme de particules avec des propriétés variables est reportée dans la littérature. Pour être considérées en tant que modèles, les particules utilisées doivent être suffisamment caractérisées pour établir des points de comparaisons avec les propriétés attendues des NPTs environnementaux. Seulement, comme observé par Kokaj *et al.* ce n'est pas toujours le cas,[90] beaucoup d'études minimisent en effet les analyses sur les modèles en se contentant de caractériser uniquement la taille, la dispersité et la forme.

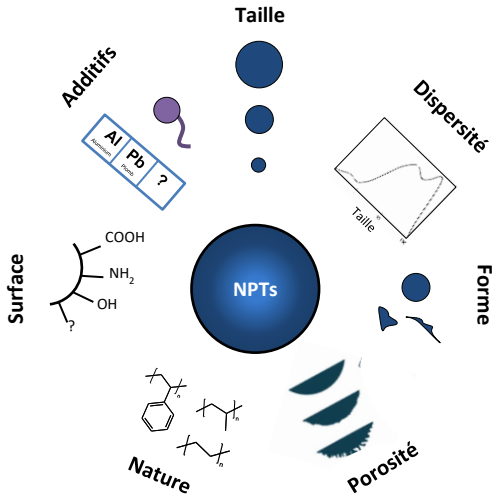


Figure 1.9. Représentation schématique des 7 propriétés essentielles à reproduire et caractériser pour qualifier les particules en tant que NPTs modèles.

II. 2. Particules commerciales en tant que nanoplastiques modèles

Depuis leur mise en évidence, plus de 500 études ont été réalisées sur la problématique des NPTs pour déterminer leur comportement et leurs effets sur l'environnement. Dans chacune d'elles un NPTs considéré comme modèle est utilisé. Au travers des publications de la littérature, nous avons décidé de classifier les modèles utilisés pour substituer les NPTs environnementaux en deux catégories : (i) les particules polymères commerciales fournies par les industries chimiques traditionnelles qui sont ensuite assimilées à des NPTs ; (ii) les échantillons non-commerciaux obtenus en laboratoire par des procédé physiques ou chimiques que nous détaillerons plus loin dans ce chapitre.

La **Figure 1.10** présente le nombre de publications d'après la base de données de Scopus, portant sur les NPTs et triées par leur origine commerciale ou non. A noter que cette figure ne recense que les travaux réalisés avec des nano particules assimilées par les auteurs à des NPTs. Un total de 496 publications a été dénombré de 2012 à 2021 dans la littérature. La plus grande majorité d'entre elles (385 publications) utilise des particules commerciales en tant que NPTs modèles tandis que, les articles reportant l'utilisation de modèles générés en laboratoire représentent une minorité de 111 publications.

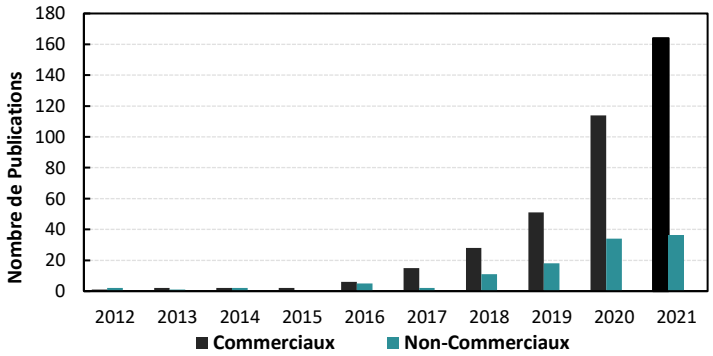


Figure 1.10. Origine des modèles utilisés dans la littérature : NPTs commerciaux et non-commerciaux à partir de 2012 jusqu'à 2021 (issu de la base de données de Scopus avec le mot clé « nanoplastic* »).

Par rapport aux modèles commerciaux, les échantillons non-commerciaux offrent certains avantages, notamment en termes de prix et de propriétés accessibles *i.e.* taille ; composition chimique (nature du polymère ; fonctionnalisation de surface ; marquage …), forme (sphérique ; polymorphique …). Le développement de tels échantillons à la place des échantillons commerciaux a été encouragé, récemment, pour combler le manque de connaissances sur les NPTs car ils permettent d'accéder à des propriétés plus représentatives des échantillons naturels. Néanmoins, l'utilisation de particules standards commerciales reste largement majoritaire encore aujourd'hui, même si leur utilisation en tant que nanoplastique modèle soulève certaines interrogations et problèmes.

Les particules commerciales sont utilisées en tant que NPTs modèles principalement en raison de leur facilité d'accès, cependant, dans la majorité des cas peu d'informations quantitatives sont fournies par les industriels tant en termes de composition chimique que de propriétés physico-chimiques. Les particules de polymère commerciales manufacturées (communément appelées latex standard) utilisées dans la littérature sont pour la majorité des particules de polystyrène[91–94] ou de poly(méthacrylate de méthyle).[95–98] Tous ces échantillons commerciaux sont sphériques et monodisperses en taille ce qui est particulièrement utile pour connaitre le nombre de particules et leur surface spécifique déployée, cependant, l'absence de précision sur leur composition chimique soulève des questionnements. En effet, le plus souvent les latex commerciaux contiennent des additifs, des tensioactifs et/ou des agents de conservation pour assurer leur stabilité en solution dans le temps. Ces composants peuvent altérer les propriétés des particules notamment en termes de toxicité. Ce problème a pu être observé dans les travaux de Pikuda *et al.* où la toxicité de particules submicroniques standards sur des *Daphnia magna* est causée non pas par les plastiques en eux-mêmes mais par les additifs incorporés aux particules.[99] De manière similaire, d'autres auteurs ont observé que la présence de tensioactifs pouvait influencer à la fois l'absorption cellulaire des nanoparticules et leurs interactions avec les cellules.[100] En outre, les tensioactifs influencent également le comportement et le devenir des particules dans un milieu.[85]

En classant en 4 catégories distinctes les publications sur la problématique des NPTs *i.e.* l'impact sur les organismes, le comportement en présence de polluants, le comportement physico-chimique dans un milieu et le développement de méthodes analytiques (**Figure 1.11**), on observe que l'analyse de la toxicité des NPTs est de loin le domaine d'étude privilégié dans la littérature. La majorité de ces recherches est réalisée avec des particules modèles commerciales qui, pour la grande majorité contiennent des additifs pouvant indépendamment de la particule être à l'origine de comportement et effet spécifiques et donc engendrer une mauvaise interprétation des résultats des études.

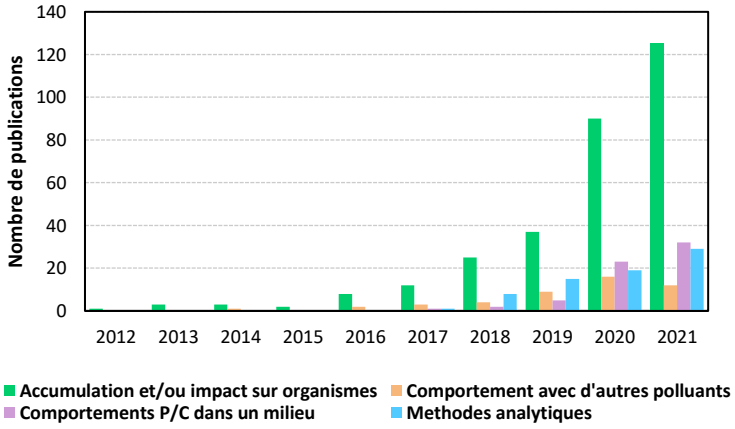


Figure 1.11. Répartition du nombre de publications sur le thème des nanoplastique par domaines d'étude à partir de 2012 jusqu'à 2021 (issu de la base de données de Scopus avec le mot clé « nanoplastic* »)

II. 3. Modèles non-commerciaux, une alternative plus efficace ?

Pour éviter tout biais d'analyse, notamment en termes de toxicité, la composition globale de l'échantillon plastique utilisé comme modèle doit être connue et décrite.[90] Ainsi, des études fiables conduisant à des conclusions solides nécessitent tout d'abord un choix précis et argumenté des matériaux modèles. Ce choix peut par exemple être guidé par le besoin d'une composition chimique de surface des modèles qui soit représentative (surface oxydée) avec une surface développée connue (échantillon sphérique monodisperse) pour les études d'interface par exemple. A contrario, des modèles polydisperses et polymorphiques peuvent être nécessaires pour mieux estimer les phénomènes d'agrégation des échantillons naturels.

Dans ce contexte, l'élaboration en laboratoire de NPTs modèles aux caractéristiques ciblées et connues pour les besoins des études est une alternative intéressante aux échantillons commerciaux. Plusieurs groupes de recherche ont choisi cette alternative en utilisant des procédés par voie ascendante (Bottom-Up) ou par voie descendante (Top-Down). Ces deux approches diffèrent l'une de l'autre par l'échelle du matériau de départ (**Figure 1.12**). Les méthodes ascendantes reposent sur l'assemblage de petits objets comme des monomères ou des atomes et

utilisent des procédés de chimie colloïdale, elles génèrent des particules généralement sphériques et monodisperses. A l'inverse, les méthodes descendantes consistent à réduire l'échelle d'objet de grande dimension : macro-métrique ou supérieure jusqu'à l'échelle submicronique par des procédés physiques ou chimiques pour produire des fragments généralement polydisperses avec des formes hétérogènes.

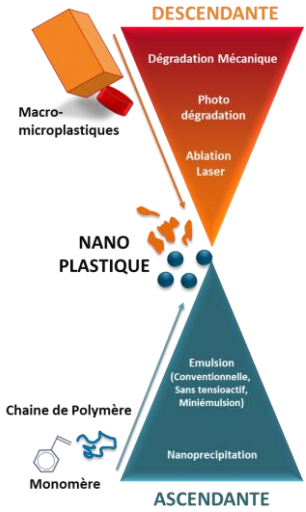


Figure 1.12. Représentation schématique des méthodes par voies ascendante et descendante pour l'élaboration de nanoplastiques modèles.

3. 1. Modèles obtenus par la voie ascendante

La plupart des publications sur la problématique des NPTs utilisent des méthodes traditionnelles de chimie colloïdale par voie ascendante pour générer les modèles. Ces méthodes sont privilégiées principalement car elles offrent un meilleur contrôle des propriétés des particules, en termes de tailles et de dipsersité, par rapport aux approches descendantes. Les méthodes de polymérisation en milieu dispersé comme la polymérisation en émulsion conventionnelle et ses variantes *i.e.* la miniémulsion et l'émulsion sans tensioactif en plus de la nanoprécipitation sont les méthodes principalement utilisées dans la littérature pour générer des NPTs modèles. Dans cette partie, les méthodes d'élaboration des NPTs sont reportées sans que leur mise en œuvre et mécanisme ne soient eux-mêmes décrits en détail, seuls les modèles obtenus et leurs caractéristiques sont commentés.

- **Méthodes de polymérisation en milieu dispersé aqueux**

L'émulsion conventionnelle a été utilisée dans la majorité des études pour générer des NPTs modèles. Dans ce procédé la polymérisation a lieu dans des micelles de tensio-actifs alimentées et gonflées de monomères hydrophobes issus des réservoirs de monomère présents dans le milieu. L'amorçage de la polymérisation peut avoir lieu e phase aqueuse par réaction de l'amorceur

hydrosoluble et la fraction de monomère soluble en phase aqueuse avent leur entrée dans les micelles (**Figure 1.13**).

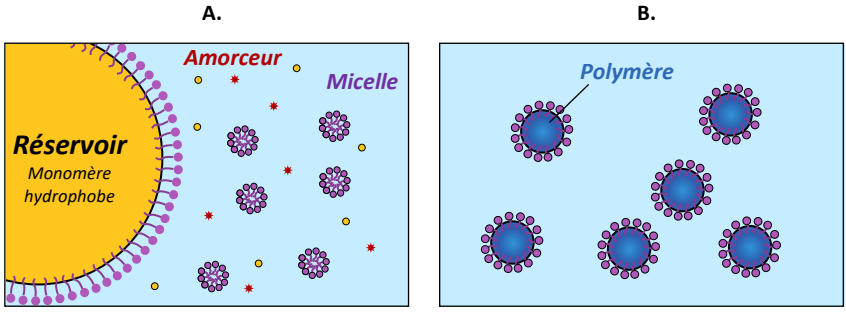


Figure 1.13. Représentation schématique du procédé de polymérisation en émulsion conventionnelle en phase aqueuse : **A.** Avant amorçage et **B.** A la fin de la réaction.

Par ce procédé, des particules non fonctionnalisées constituées principalement de PS[101–110] et dans une moindre mesure de PMMA[111–114] ont été obtenus et reportés dans la littérature en tant que NPTs modèles. Plus rarement, des particules submicroniques de PS avec des groupements fonctionnel tels que des groupements amine[110] ou carboxylique[115–118] sont également reportées dans la littérature. Ces modèles permettent d'évaluer la contribution de la charge de surface sur leurs comportements. L'ensemble des modèles susmentionnés sont sphériques, monodisperses et présentent un diamètre allant de 50 à 200 nm. Ils ont ensuite été utilisés pour : évaluer soit la toxicité des NPTs sur les espèces biologiques soit l'adsorption de polluants sur le nanoplastique.

D'autres études, en moindre nombre, font usage de la miniémulsion pour produire des NPTs modèles. Ce procédé diffère de l'émulsion conventionnelle à l'étape de la nucléation. En effet, en miniemulsion et de façon simplifiée, les réservoirs sont remplacés par des gouttelettes de monomère stabilisées par le tensio-actif. L'amorceur est soluble au sein des gouttelettes qui deviennent le siège des réactions de polymérisation (**Figure 1.14**).

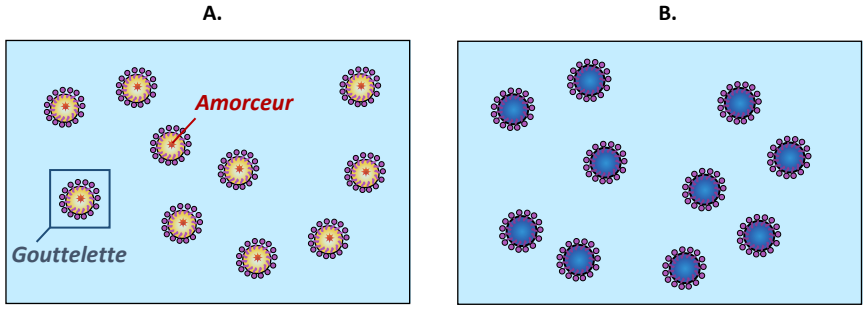


Figure 1.14. Représentation schématique du procédé de polymérisation en miniemulsion en phase aqueuse : **A.** Avant amorçage et **B.** A la fin de la réaction.

Par ce procédé, des particules de PMMA et de poly(methylmethacrylate-*co*-stearylmethacrylate) ont par exemple été réalisées dans le cadre des travaux de Booth *et al.* Des particules de 100 nm ont été obtenues afin d'étudier leur toxicité sur des espèces vivantes.[119] L'utilisation de NPTs modèles de PS obtenus par miniémulsion est également reportée dans la littérature.[111,120–123] Néanmoins peu d'informations sont fournies par les différents auteurs sur le processus de synthèse à l'exception de l'utilisation de SDS en tant que tensioactif.

Des particules fonctionnalisées en surface peuvent également être obtenues par la polymérisation en miniémulsion en mélangeant un monomère fonctionnel avec le monomère hydrophobe.[124,125] Reinholz *et al.* ont par exemple polymérisé le styrène en présence d'un monomère hydrosoluble, l'acide acrylique, en présence de SDS et d'hexadécane respectivement comme émulsifiant et costabilisateur hydrophobe pour générer des NPTs modèles de PS carboxylés.[126] Des NPTs modèle de PS fonctionnalisées en surface par des amines ont également été rapportées par Sun *et al.*[127] bien que cette fonctionnalité de surface soient sujet à questions pour la représentativité des NPTs environnementaux.

Les méthodes d'émulsion conventionnelle et de miniémulsion nécessitent l'utilisation de tensioactif pour contrôler la stabilité de la phase dispersée et des particules finales. Etant localisé à la surface des particules modèles, le tensioactif doit inévitablement être pris en compte dans les caractéristiques du modèle. En effet, la surface de ce type d'échantillon est alors peu représentative des débris environnementaux et peut donc conduire à une interprétation erronée de certaines propriétés et comportements des NPTs comme cela a été mentionné précédemment avec l'effet de toxicité des conservateurs et des additifs incorporés dans les NPTs commerciaux. Pourtant, dans la majorité des études, l'influence du tensioactif est minimisée ou n'est pas pris en compte dans l'interprétation des résultats finaux.

Afin de palier à ce problème, certaines équipes utilisent un procédé de polymérisation en émulsion sans tensioactif dans le but d'obtenir des particules plus représentatives des NPTs environnementaux. Ce procédé s'apparente au procédé d'émulsion conventionnelle, cependant, en l'absence de tensioactif, la stabilité des particules est assurée par l'ajout d'un monomère hydrosoluble. Lors de la polymérisation, les unités hydrosolubles se placent à l'interface particules/eau. Si ce monomère est choisi judicieusement, il peut recouvrir les particules de fonctions chimiques qui miment l'oxydation de surface des débris plastiques environnementaux (**Figure 1.16**).

Des particules de PS obtenus sans tensioactif ont notamment été élaborées dans l'optique d'être utilisées en tant que NPTs modèles afin d'étudier les mécanismes d'adsorption avec d'autres polluants, les propriétés d'agrégation dans différentes conditions (pH, sels …)[128,129] ou les procédés de photodégradation des débris dans l'environnement.[130,131] Pour générer des particules modèles sans tensioactif fonctionnalisées en surface par des groupements carboxyliques reproduisant l'oxydation de surface des débris plastiques, le styrène a été copolymérisé dans plusieurs études

soit avec de l'acide acrylique (AA)[132] ou de l'acide méthacrylique (MAA).[133,134] Des particules monodisperses avec une charge de surface négative ont été obtenues dans les deux cas et ont été utilisées pour l'étude des interactions avec des éléments traces métalliques ou de l'albumine. Ces particules sont également tout à fait adaptées au développement de stratégies analytiques de détection et de quantification de NPTs par des méthodes basées sur l'ICP-MS.[135,136]

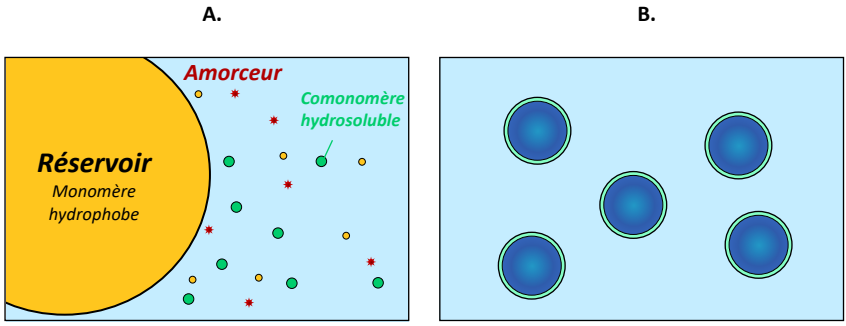


Figure 1.15. Représentation schématique du procédé de polymérisation en émulsion sans tensioactif en phase dispersé aqueuse : **A.** Avant amorçage et **B.** A la fin de la réaction.

- **Nanoprécipitation**

En plus des méthodes de polymérisation en dispersion aqueuse décrites ci-dessus, la nanoprécipitation a également été utilisée pour générer des particules submicroniques assimilables à des NPTs modèles. Cette approche est basée sur la rapide précipitation d'un polymère dissous dans un solvant organique lorsqu'il est injecté dans un non-solvant du polymère, généralement une solution aqueuse. La diffusion du solvant organique depuis les gouttes vers la phase aqueuse entrainant la précipitation du polymère et la formation de nanoparticule (**Figure 1.17**). Le solvant peut ensuite être éliminé par évaporation ou dyalise par exemple. Cette méthode ne nécessite pas systématiquement l'utilisation de tensioactifs, mais ils peuvent être ajoutés pour augmenter la stabilité du précipitât.[137]

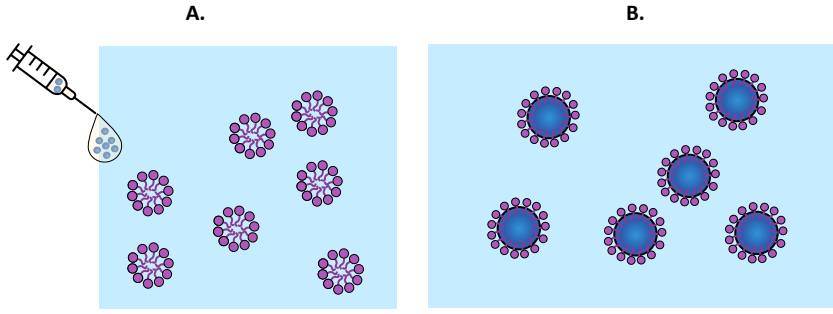


Figure 1.16. Représentation schématique du procédé de polymérisation en émulsion sans tensioactif en phase aqueuse : **A.** Avant amorçage et **B.** A la fin de la réaction.

Des particules de PET[138], PMMA[139] et PVAC[139] générées avec cette méthode ont ainsi été utilisées en tant que NPTs modèles dans plusieurs études. Ces particules d'un diamètre inférieur à 300 nm ont nécessité l'ajout de SDS pour être stables dans le milieu. Balakrishnan *et al.* ont, quant à eux, utilisé un biosurfactant constitué d'exsudat de microalgue lors de la réalisation de particules de PE par nanoprécipitation.[140]

3. 2. Modèles obtenus par voie Descendante

Plusieurs méthodes de dégradation d'objets plastiques jusqu'à l'échelle submicronique sont rapportées dans la littérature comme l'ablation laser, la photodégradation ou encore la dégradation mécanique. Ces procédés représentés schématiquement sur la **Figure 1.17**, sont inspirés des processus de dégradation que les débris plastiques peuvent subir dans l'environnement.

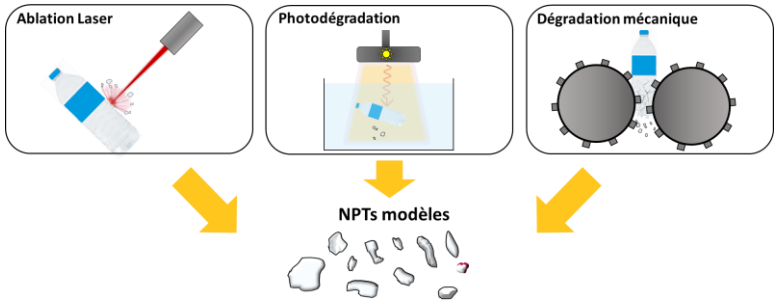


Figure 1.17. Représentation schématique des différents procédés pour réaliser des nanoplastiques modèles par la voie descendante.

- **Ablation Laser**

L'ablation laser consiste à dégrader la surface d'un matériau plongé dans une solution par un traitement laser de haute intensité.[141] Un tel procédé a été optimisé dans les travaux de Magrì *et al.* sur des films commerciaux de polyéthylène téréphtalate (PET) pour produire des NPTs modèles avec une taille allant de plusieurs dizaines à quelques centaines de nanomètres.[89] Le mélange de plastiques, ablaté par 50 impulsions de longueur d'onde 248nm et une fluence de 4,5 J/cm² dans l'eau milli-Q est ensuite filtré pour isoler les particules nanométriques. La mesure du potentiel zêta et les analyses XPS ont révélé que les nanoparticules obtenues sont chargées négativement et sont constituées de groupements acides en surface. Ces modèles réalistes, par leur forme et leur fonctionnalité de surface, ont ensuite été utilisés pour étudier leur impact biologique sur des cellules intestinales humaines.

- **Photodégradation**

La dégradation abiotique par photooxydation observée dans l'environnement peut être reproduite en laboratoire en irradiant un échantillon plastique par un faisceau de rayonnement UV. Une telle méthode a été appliquée dans les travaux de González-Pleite *et al.* sur des échantillons de polyhydroxybutyrate (PHB), un polymère biodégradable.[142] Ce dernier, d'abord immergé dans

de l'eau à pH 7, est ensuite exposé avec un rayonnement de photons à 65 µmol $m^{-2}.s^{-1}$ sous agitation pendant 20 jours. Les fragments dégradés sont grossièrement sphériques avec un diamètre allant de 75 à 200 nm. Trois organismes d'eau douce ont ensuite été exposés à ces NPTs de PHB pour étudier leur toxicité. Wang *et al.* ont également adapté ce procédé en utilisant un photo réacteur pour irradier (à 113 ± 45 $W.m^{-2}$) des fragments micrométriques de polystyrène pendant 60 jours.[143] Après photo traitement, la taille des échantillons est réduite de 55,9 µm à 38,6 µm, l'analyse de surface révèle la présence d'un nombre important de groupements fonctionnels oxygénés. Les auteurs ont pu observer que la dégradation des fragments de polystyrène engendre la formation de NPTs polymorphiques de taille inférieure à 100 nm. Enfin, une dernière étude menée par *Xu et al.* a mis en évidence la formation de particules submicroniques par photooxydation à partir de plastiques commerciaux (HDPE, PET, PP, PE et un type de nylon). Obtenues par une exposition directe au rayonnement du soleil pendant 20 jours, ces particules assez représentatives de NPTs environnementaux de par leurs polydispersités et leurs formes polymorphiques ont ensuite été utilisées pour étudier leur toxicité sur des espèces vivantes.[144]

- **Dégradation Mécanique**

Des particules submicroniques utilisables en tant que NPTs modèles peuvent également être obtenus par usure mécanique (fracture, abrasions, fluage …).[145] La dégradation mécanique est le procédé par voie descendante le plus majoritairement employé pour générer des NPTs modèles du fait de sa simplicité de mise en œuvre et son faible coût. Différentes alternatives sont évoquées dans la littérature comme la sonication dans l'eau,[146] le broyage à sec,[19,147–149] et le broyage humide.[150,151] Dans l'ensemble de ces études, des particules nanométriques polydisperses et polymorphiques sont obtenues aussi bien à partir d'échantillons de microplastiques environnementaux,[19,147,152] de plastiques commerciaux[138,150,151] ou encore de microplastiques primaires.[146,148]

II. 4. Comparaison des voies ascendantes et descendantes pour la réalisation de NPTs modèles

Par définition un modèle vise à reproduire fidèlement un autre objet, seulement, les NPTs environnementaux ont des propriétés intrinsèques tellement particulières (taille, hétérogénéité…)[18] et diverses (composition chimiques, propriétés du polymère d'origine…) qu'il est difficile de les reproduire. Les méthodes ascendantes et descendantes permettent néanmoins de générer des particules avec des caractéristiques qui peuvent s'en approcher. Ces deux approches permettent d'accéder à des caractéristiques différentes qui peuvent être complémentaires. En effet, l'approche ascendante permet de contrôler et moduler les propriétés des particules modèles en jouant sur les conditions de synthèse. Cela permet notamment de cibler certaines propriétés environnementales comme la fonctionnalité de surface, la taille ou la surface développé. De plus, ces méthodes sont hautement reproductibles. Néanmoins, les NPTs modèles obtenus par des approches ascendantes en utilisant des procédés de chimies colloïdales sont sphériques, monodisperses et présentent peu de défauts de surface. Ce n'est évidemment pas la morphologie

la plus représentative des NPTs environnementaux. Ces méthodes restent également limitées dans le choix de la nature des polymères (PS et PMMA généralement), seule la nanoprecipitation permet d'accéder facilement à une plus grande gamme de polymères. De plus comme évoqué précédemment, la majorité de ces procédés nécessite l'utilisation de tensioactifs ensuite fortement lié à la surface des modèles même après purification. La méthode polymérisation en émulsion sans tensioactif offre l'avantage de contrôler la taille et la composition chimique sans avoir recours à des additifs qui peuvent entraîner des erreurs d'interprétation.

En comparaison, les approches descendantes offrent l'avantage de pouvoir générer des NPTs modèles dont les caractéristiques sont plus proches des échantillons environnementaux, c'est-à-dire polymorphiques et polydisperses. En outre, elles ne sont pas limitées par la nature du polymère ou du plastique (polymère + additifs) et sont applicables à la fois sur des plastiques primaires ou secondaires. Ces procédés ne permettent néanmoins pas de produire des grandes quantités/concentrations de modèles ni de contrôler les caractéristiques des débris produits (en termes de taille, composition chimique de surface …). La reproductibilité des échantillons constitue également un frein, les procédés descendants générant des fragments hétérogènes et polydisperses. Dans le cadre de ces travaux de thèse, des procédés de polymérisation en milieu dispersé dans l'eau ont été ciblés pour élaborer des modèles spécifiques avec un contrôle : des compositions chimiques à cœur et en surface, des dispersités en taille des échantillons et surtout des additifs comme les tensio-actifs. La suite de ce chapitre présente en détail les mécanismes de la polymérisation en émulsions avec et sans tensioactif pour une meilleure appréhension des choix pris dans la suite de ces travaux.

III. Mécanismes des procédés de synthèses en milieu dispersé

Parmi les méthodes ascendantes l'émulsion reste un procédé de choix car c'est une méthode très documentée et modulable en jouant sur les conditions de réaction. L'absence de tensioactif est un critère important pour la représentativité des NPTs environnementaux. Avant de s'attarder sur la variante sans tensioactif, méthode qui sera privilégiée dans cette thèse pour générer des NPTs modèles, il est nécessaire de comprendre en détail le mécanisme général du procédé de polymérisation en émulsion.

III. 1. Polymérisation en émulsion

La polymérisation en émulsion est la méthode la plus commune pour réaliser des latexes de polymère.[153] Découverte dans les années 20, puis perfectionnée sur des systèmes 1,3-butadiène-styrène pendant la seconde guerre mondiale, la polymérisation en émulsion est aujourd'hui une technique largement utilisée dans l'industrie.[154,155] On l'utilise ainsi dans des secteurs comme les revêtements de surfaces (peintures ou adhésifs), les textiles ou encore dans l'industrie cimentière. Cette technique présente l'avantage d'être relativement simple, de pouvoir produire des polymères de haute masse molaire tout en conservant une cinétique de polymérisation élevée, de s'affranchir

des problèmes de viscosité et de température de la polymérisation en masse ou encore de ne pas nécessiter l'utilisation d'un solvant autre que l'eau.

La polymérisation en émulsion en phase aqueuse repose sur la dispersion d'un monomère non miscible dans l'eau. Les gouttes de monomère forment alors une émulsion dans le milieu, elles sont généralement stabilisées de manière électrostatique ou stérique par des molécules tensioactives. La réaction est initiée par un amorceur hydrosoluble qui réagit avec la faible fraction de monomère présent dans la phase aqueuse. Les particules sont formées par polymérisation radicalaire impliquant un processus de nucléation et de croissance qui repose sur la diffusion de monomère depuis les réservoirs vers la phase aqueuse.

1. 1. Principe général de la polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire est une méthode de polymérisation en chaine c'est-à-dire impliquant uniquement des réactions entre unités monomères et sites réactifs de la chaine macromoléculaire. Dans le cas de la polymérisation radicalaire, les espèces actives sont des radicaux libres généralement générés par la dissociation de molécules amorceur (**A**) par voie thermique, photochimique ou électrochimique. Le radical primaire (**R•**) s'additionne ensuite à la double liaison du monomère (**M**) pour former un centre actif (**R-M•**), ces deux étapes constituent l'étape d'amorçage de la réaction de polymérisation radicalaire. S'en suit l'étape de propagation où les centres actifs croissent par addition successive d'unités monomères M. Enfin, la réaction de polymérisation peut se terminer soit par une réaction de terminaison par recombinaison ou par dismutation. L'ensemble de ces réactions est présenté dans la **Figure 1.18**.

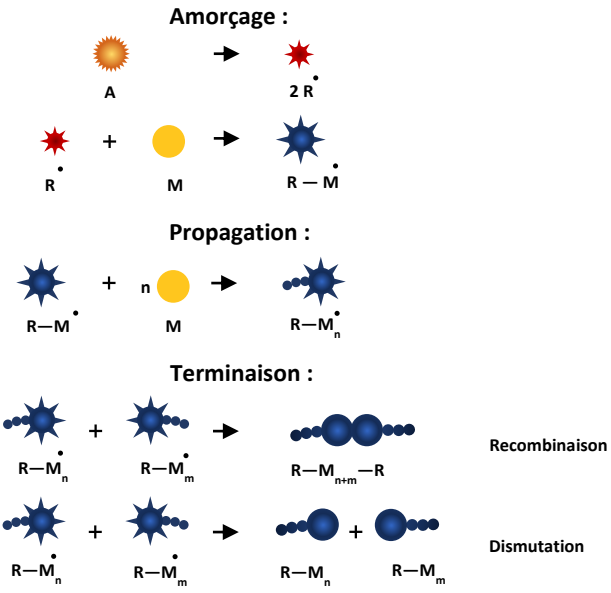


Figure 1.18. Présentation du mécanisme réactionnel de la polymérisation radicalaire.

1. 2. Mécanisme mis en jeu lors de la polymérisation en émulsion

Trois étapes bien distinctes aussi appelés intervalles ont été mises en évidence dans les travaux fondateurs de Smith-Ewart[156,157] permettant d'expliquer les processus en présence à chaque instant de la polymérisation en émulsion. Ces étapes sont représentées schématiquement sur la **Figure 1.19**.

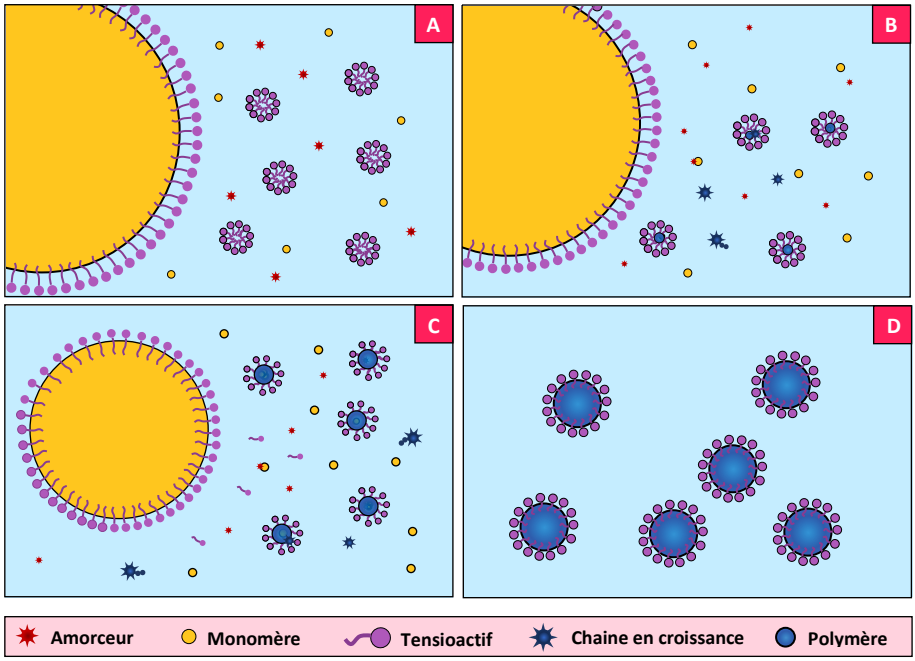


Figure 1.19. Présentation du mécanisme de la polymérisation en émulsion avec tensioactif : A. Etat initial ; B. Intervalle I ; C. Intervalle II ; D. Intervalle III.

- **Intervalle I :** (**Figure 1.19.B**)

On qualifie d'étape de « nucléation » cette première étape. Elle démarre avec la décomposition de l'amorceur dans le milieu réactionnel, la formation des particules peut ensuite être décrite selon deux cas de figure : micellaire ou homogène. Les oligoradicaux générés en phases aqueuse croissent par additions successives d'unités monomères jusqu'à atteindre une longueur qui altère leur solubilité dans l'eau. Ces nuclei migrent dans les micelles de tensioactifs (nucléation micellaire) ou précipitent dans la phase aqueuse (nucléation homogène). Cette première étape se termine lorsque le nombre de particules formées atteint un nombre constant.[158] Conformément à la théorie de Smith- Ewart[157] ce nombre est proportionnel à la concentration en amorceur et en tensioactif respectivement à la puissance 0,4 et 0,6. Une variante de la polymérisation en émulsion classique (ab-initio) permet de s'affranchir de la première étape et de commencer la réaction dès l'intervalle II. Pour cela un latex préformé (semence) est ajouté dans le milieu réactionnel dès le début de la

réaction, les oligoradicaux étant captés par ces particules préformées. On parle alors de polymérisation en émulsion ensemencée.[159]

Le premier intervalle correspond aux 10 à 20 premiers pour cent de conversion en polymère. Durant cette étape, la vitesse de polymérisation augmente, tout comme le nombre de particules comme représenté sur **Figure 1.20**.

- **Intervalle II :** (**Figure 1.19.C**)

A partir de l'intervalle II le nombre de particules tout comme la vitesse de polymérisation restent constants (en absence de l'effet gel ou effet Trommsdorff). Durant cette deuxième étape, la polymérisation se poursuit au sein des particules, le monomère consommé au fur et à mesure est renouvelé par migration du monomère des réservoirs vers les particules. L'intervalle III débute à partir du moment où les réservoirs disparaissent. Cette transition se produit généralement entre 40 et 70 pour cent de conversion totale en fonction du monomère utilisé.

- **Intervalle III :** (**Figure 1.19.D**)

Cette dernière étape permet idéalement d'atteindre 100 pour cent de conversion par épuisement du monomère présent dans le milieu. Le nombre de particules au cours de l'intervalle II n'évolue pas mais, la concentration en monomère ainsi que la vitesse de polymérisation diminuent logiquement jusqu'à être nuls marquant la fin de la réaction.

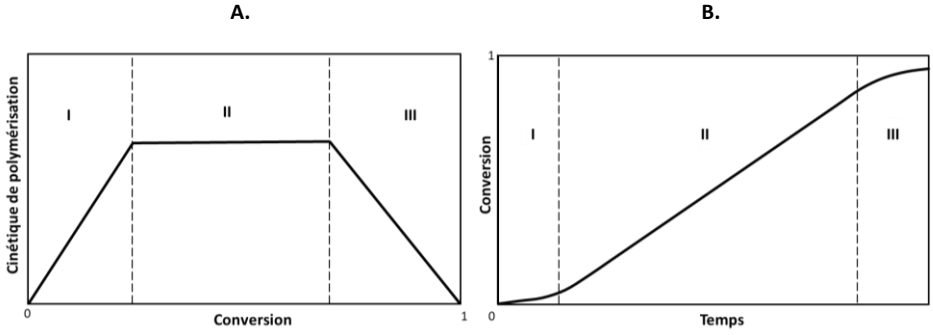


Figure 1.20. Profils cinétiques d'une polymérisation en émulsion présentant l'évolution de **A.** La conversion **B.** La cinétique de polymérisation pour chaque intervalle.

1. 3. Mécanisme de nucléation

L'intervalle de nucléation est difficile à caractériser de par sa rapidité, sa complexité et sa versatilité en fonction de certains paramètres comme la concentration en tensioactif ou en amorceur, c'est pourquoi plusieurs modèles ont été définis :

- **Mécanisme de nucléation micellaire :** Théorie proposée par Harkins[160,161] et Smith-Ewart[157] qui se produit quand la concentration en tensioactif est supérieure à la concentration micellaire critique (CMC). A partir de cette concentration les molécules de tensioactifs s'assemblent pour

former des micelles afin de réduire leur énergie surfacique. Ces micelles ont de par leur nombre important et leur petite taille une surface spécifique bien supérieure aux gouttes de monomères, elles seront le lieu privilégié de la polymérisation. Une fois que les radicaux libres ou oligoradicaux auront atteint, par addition d'unités monomère, une taille critique (*z-mer*) à partir duquel leur solubilité est compromise, ils migrent vers les micelles.

- **Mécanisme de nucléation homogène :** Un autre mécanisme de nucléation des particules est possible d'après Priest,[162] Roe[163] et Fitch-Tsai[164,165] dans le cas où la concentration en tensioactif dans la phase aqueuse est inférieure à la CMC. Dans ces conditions, les oligoradicaux croissent dans la phase aqueuse jusqu'à atteindre une longueur critique de chaîne (j_{crit}) entrainant une perte de leur solubilité dans l'eau. La chaine en croissance précipite alors et forme une particule précurseur qui croit ensuite par ajout de monomère et/ou par coagulation avec d'autres particules si le système stabilisant ne permet pas d'assurer leur stabilisation. La nucléation homogène prédomine dans le cas où la concentration en tensioactif est faible, mais également dans le cas où la solubilité du monomère dans l'eau n'est pas négligeable comme dans le cas de l'acétate de vinyle (20 $g.L^{-1}$) ou du méthacrylate de méthyle (15 $g.L^{-1}$).[162]

Un troisième modèle mis en évidence par Gilbert a été développé en se basant sur la croissance des particules de styrène durant l'étape de nucléation.[166] Selon lui il est difficile de penser que la nucléation des prticules ne peut être qu'homogène ou micellaire, son modèle met en évidence deux étapes. Dans un premier temps des particules *nuclei* (de quelques nanomètres) qualifiées de « précurseurs » sont formées par mécanisme homogène et hétérogène. Ces objets de par leurs petites tailles et leur faible stabilité colloïdale croissent par un phénomène d'agrégation pour former des particules plus larges. Ces particules dites matures gonflent ensuite par migration puis polymérisation de monomère dans la particule.

1. 4. Modèle cinétique

Comme énoncé plus haut la nucléation est l'étape la plus complexe de la réaction, il est ainsi difficile de définir un modèle prenant en compte cette étape. C'est pourquoi le modèle défini dans la littérature pour déterminer la vitesse de polymérisation (V_p) est uniquement basé sur l'intervalle II de la réaction (**Equation 1**).[167]

$$V_p = k_p \frac{\bar{n} N_p}{N_A} [M]_p \qquad \textbf{Equation 1}$$

Avec :
- k_p la constante de propagation dans les particules ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)
- $[M]_p$ la concentration en monomère dans les particules ($mol.L^{-1}$)
- $\bar{n}$ le nombre moyen de radicaux libres par particule
- *Np* le nombre de particules
- *Na* le Nombre d'Avogadro ($6,023 \times 10^{-23}$ mol^{-1})

La concentration en monomère dans les particules tout comme le nombre de particules étant constant à partir de l'intervalle II, le nombre moyen de radicaux libres par particule ($\bar{n}$) est le facteur déterminant la cinétique de polymérisation, selon la théorie de Smith- Ewart 3 cas[157] peuvent être définis :

- $\bar{n}$ **< 0,5 :** Quand le phénomène de désorption des radicaux libres de la particule vers le milieu réactionnel associé à une terminaison de la chaine en croissance dans l'eau n'est pas négligeable, le nombre de radicaux dans la particule peut être inférieur à 0,5. Ce cas se produit quand la taille des particules est très petite et quand la cinétique de formation des radicaux est faible.

- $\bar{n}$ **= 0,5** : Quand la sortie des radicaux libres vers le milieu réactionnel est négligeable par rapport à la vitesse d'absorption des radicaux dans les particules. Un radical rentre dans les particules puis croît jusqu'à l'absorption d'un autre radical entrainant une terminaison irréversible car la constante de terminaison est bien supérieure à celle de propagation. La particule est alors dite « dormante » jusqu'à ce qu'une autre chaine en croissance pénètre dans la particule. Ce cas est qualifié de zéro-un car il ne peut y avoir qu'un ou aucun radical dans les particules, c'est généralement le modèle applicable à la majorité des polymérisations en émulsion.
- $\bar{n}$ **> 0,5 :** Quand la taille des particules est grande et/ou que la constante de terminaison est faible, deux radicaux peuvent subsister en même temps dans une particule sans subir de réaction de terminaison irréversible.

III. 2. Polymérisation en émulsion sans tensioactif

Le tensioactif à la surface des particules de polymère peut être problématique dans certaines applications comme dans le domaine médical ou biologique en créant des phénomènes d'interactions et/ou de toxicité. L'élimination post-synthèse du tensioactif peut entrainer des problèmes de stabilité du latex, c'est pourquoi des alternatives sans tensioactif ont été développées. L'utilisation de latex « propre » est également prisée dans le domaine de l'étude des NPTs pour réaliser des particules modèles. Comme évoqué plus tôt, ces systèmes colloïdaux sont des modèles idoines notamment pour étudier les interactions entre plastiques et systèmes vivants.

Ce procédé d'abord mis en évidence en 1965 par Matsumoto et Otchi[168] puis en 1970 par Kotera *et al.*[169] repose sur un équilibre hydrophobe / hydrophile à l'interface polymère / eau. Sans surfactant cet équilibre peut être assuré aussi bien par l'amorceur que par un comonomère présentant un caractère hydrophile. Le pouvoir stabilisant apporté par ces composants de substitution est souvent moins performant qu'un tensioactif classique, c'est pourquoi le nombre de particules générées sans tensioactif est souvent moindre (jusqu'à deux ordres de grandeur).

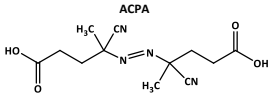
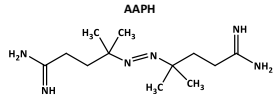
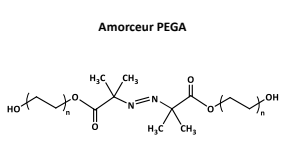
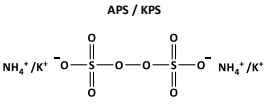
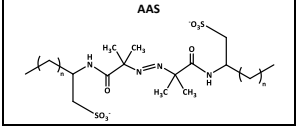
La stabilité de la dispersion est un critère de grande priorité dans la synthèse d'un latex, c'est pourquoi l'étude de procédés permettant d'optimiser ce paramètre est un sujet de recherche important. Dans les lignes qui suivent, différentes approches sont présentées, avec leurs mécanismes réactionnels. Enfin, l'influence que peuvent avoir certains paramètres sur les propriétés finales du latex est détaillée dans une dernière partie.

2. 1. Substitution du tensioactif : amorceur et comonomère

- **Amorceur**

Plusieurs types d'amorceurs visant à la fois à initier la réaction et stabiliser les particules (inisurf) sont reportés dans la littérature tels que les amorceurs ioniques, permettant une stabilisation électrostatique des particules dans l'eau, ou les amorceurs avec de longue chaine linéaire permettant une stabilisation stérique.

Tableau 1.1. Formules topologiques d'exemples d'amorceurs utilisés pour stabiliser de manière électrostatique ou stérique des particules générées en polymérisation en émulsion sans tensioactif.

Stabilisation Electrostatique		Stabilisation Stérique
Anionique	**Cationique**	**Neutre**
ACPA 	AAPH 	Amorceur PEGA 
APS / KPS 	AAS 	

Un amorceur anionique (ACPA) a par exemple été utilisé dans les travaux de Telford *et al.* pour synthétiser un latex de polystyrène sans tensioactif.[170] Des particules monodisperses avec un potentiel zêta et une densité de charge de surface élevée (respectivement 26 mV et 1,9x10^7 groupes par particule) sont obtenues confirmant la stabilisation suffisante assurée par les groupements acides issus de l'amorceur en surface. De nombreux articles font également état de l'utilisation d'APS en tant qu'amorceur lors de polymérisation en émulsion sans tensioactif, profitant ainsi de la fonction SO_4^- issue de sa décomposition pour prévenir l'agrégation des particules par répulsion

électrostatique. C'est notamment le cas des travaux de Goodwin *et al.* qui furent parmi les premiers à étudier des systèmes sans utiliser d'émulsifiant.[171]

L'utilisation d'amorceur cationique est également référencée dans la littérature, le 2,2'-Azobis(2methylpropionamidine) dihydrochloride (AAPH) a par exemple été utilisé dans plusieurs travaux.[172,173] La caractérisation des latexes finaux par microscopie AFM montre l'obtention de particules monodisperses dont la taille et l'état de surface dépendent de la concentration initiale en amorceur. Aslamazova et Tauer ont reporté la synthèse d'un latex de polystyrène préparé avec du 2,2'-azobis(N-2'methylpropanoyl-2amino-alkyl-1)-sulfonate (AAS) en tant qu'amorceur inisurf. Ils ont montré que la stabilité est optimale si la chaine alkyle de l'amorceur comporte au moins 14 unités ou plus.[174]

Enfin la stabilisation stérique de particules de PS formées par polymérisation en emulsion sans tensioactif a été réportée par Tauer *et al*. avec l'utilisation d'un amorceur azoïque de polyethyle glycol (PEGA) avec des longueurs de chaines differentes.[175,176]

- **Comonomère hydrophile**

Une autre approche est l'utilisation d'un comonomère hydrosoluble en association avec le monomère hydrophobe. Des copolymères sont formés et les unités monomères hydrophiles s'orientent préférentiellement à la surface des particules, permettant ainsi de prévenir l'agrégation des particules. En plus d'assurer la stabilisation du latex, les groupements fonctionnels stabilisants en surface peuvent être support de fonctionnalisation. De tels systèmes sont par exemple utilisés pour accrocher de fines particules métalliques à la surface des nanoparticules de polymère ou pour immobiliser certaines molécules dans le domaine biomédical. Par cette méthode, des adhésifs pour papier ou peinture sont également développés à base de particules styrène-butadiène avec une surface carboxylée.[177]

Un grand nombre de monomères hydrophiles, permettant d'accéder à différentes fonctionnalisations de surface ont été utilisés dans la littérature. Ganachaud *et al.* ont par exemple étudié l'état de surface de particules générées par polymérisation du styrène et du chlorhydrate de benzylamine. Des mesures d'angle de contact et de titration ont montré que la surface des particules était composée de fonctions amines du comonomère et de groupements amidine issus de l'amorceur (AAPH).[178,179] Des groupements sulfhydriles ont également été caractérisés par Delair *et al.* sur un latex de polystyrène associé à un monomère cationique, le chlorure de vinylbenzyl-isothiouronium (VBIC).[180,181]

D'autres travaux reportent l'association de styrène et sulfonate de styrène, c'est notamment le cas de Farias *et al.* qui ont observé une augmentation de la cinétique de polymérisation avec l'ajout des sulfonates de sodium.[182] Ce comportement peut être expliqué par la génération d'un plus grand nombre de particules créées. Des monomères présentant une fonction aldéhyde, nitrile ou encore époxy ont aussi été utilisés pour préparer des latex fonctionnalisés.

Les monomères porteurs de fonctions carboxyliques sont ceux suscitant le plus d'intérêt dans le cadre de nos travaux. Une grande majorité des travaux de recherche réalisés concernent la copolymérisation de styrène avec un monomère acide. Ceska fut par exemple parmi les premiers à travailler sur ce sujet.[183] Au travers d'une étude sur l'influence de plusieurs monomères carboxyliques sur la polymérisation en émulsion de styrène et styrène – butadiène, il observa le rôle crucial que joue l'acide dans la formation et la stabilisation des particules. D'autres articles ont ensuite été réalisés au fil des années[182,184–187] et mettant en jeu l'acide acrylique (AA), l'acide méthacrylique (MAA) et l'acide itaconique (IA).

2. 2. Mécanisme de la polymérisation en émulsion sans tensioactif

De nombreuses études ont été réalisées pour comprendre les mécanismes en présence lors d'une polymérisation en émulsion sans tensioactif, néanmoins à la manière de l'émulsion conventionnelle la croissance des particules et particulièrement l'étape de formation des nuclei est difficile à caractériser. Un mécanisme de nucléation homogène a d'abord été proposé par Fitch *et al.*[188] reposant sur la formation d'un nuclei par précipitation de la chaîne en croissance une fois une longueur de chaine critique atteinte.

Leurs études concernent des monomères présentant une solubilité dans l'eau non négligeable comme le méthacrylate de méthyle. Dans le cas de monomères avec une solubilité plus faible comme le styrène, Goodall *et al.* reportent que durant la première partie de la réaction, des particules similaires à des micelles sont formées.[189] Ces « micelles like » sont constituées d'un grand nombre d'oligo-styrène (de masse molaire proche de 1000 $g.mol^{-1}$) et stabilisés par le groupement chargé de l'amorceur (APS dans leurs cas). Une fois les simili micelles formées la particule gonfle par absorption de monomère et d'oligomère. Ce mécanisme est qualifié de nucléation micellaire in-situ. Il a également été reporté par Yamamoto *et al.* en observant par microscopie AFM en solution et par DLS la polymérisation d'un latex de PS amorcée par l'amorceur cationique : dichlorhydrate de 2,2'-azobis (2-amidinopropane).[172]

Dans le cas d'une polymérisation en émulsion d'un monomère hydrophobe avec un comonomère hydrosoluble, Ceska explique qualitativement la croissance des particules en utilisant le modèle de nucléation homogène énoncé par Smith-Ewart. Ainsi, la nucléation des particules débute en phase aqueuse avec la génération d'oligomères qui précipitent une fois la longueur critique de chaîne (j_{crit}) atteinte. L'addition d'unités styrène déstabilise ces particules, elles s'agglomèrent alors jusqu'à être suffisamment stabilisées par l'ajout de groupements carboxyles de l'acide. Cet ajout pouvant intervenir de deux manières : par diffusion d'oligomères carboxyliques ou bien par la diffusion d'unités monomère de la phase aqueuse vers la particule en croissance, cette dernière semble prévaloir selon les études menées par les auteurs.

Bilan

Au travers de cette étude bibliographique sur les nanoplastiques, de leurs propriétés jusqu'à la nécessite de les substituer par des modèles, nous avons mis en évidence que les procédés de synthèse utilisés en majorité dans la littérature pour la réalisation de nanoplastiques modèles ne permettaient pas une reproduction fidèle des débris environnementaux.

Dans ce contexte, l'objectif de ces travaux visent à élaborer des nanoplastiques modèles par un procédé de polymérisation en émulsion sans tensioactif (**Chapitre 2**). Ce procédé permettant de ne pas utiliser d'additif et de favoriser la formation de groupements acides carboxyliques en surface, permettant d'imiter l'oxydation des nanoplastiques environnementaux. Ces modèles seront ensuite utilisés pour étudier les interactions en solution avec différents types de polluants (**Chapitre 3**).

Enfin, les protocoles de synthèse de particules ont également été adaptés afin de permettre leur marquage avec un composant traceur (métallique ou fluorescent) dans le but de faciliter leur suivie dans des milieux environnementaux ou biologiques (**Chapitre 4** et **5**).

Chapitre 2.

ELABORATION DE NANOPLASTIQUES MODELES PAR EMULSION SANS TENSIOACTIF

CHAPITRE 2. ELABORATION DE NANOPLASTIQUES MODELES PAR EMULSION SANS TENSIOACTIF 61

I. Partie Expérimentale 65

I. 1. Matériels 65
I. 2. Méthodes 65
I. 3. Caractérisations 67

II. Etude du mécanisme de la polymérisation en émulsion sans tensioactif 68

II. 1. Effet de la concentration en AA sur la cinétique 69
II. 2. Evolution du nombre de particules au cours de la réaction 72
II. 3. Etude de la composition des particules au cours de la réaction 74
II. 4. Bilan des étapes de la réaction 77

III. Influence de la nature des comonomères carboxyliques sur la polymérisation : 78

III. 1. Evolution de la cinétique pour chaque comonomère acide 78
III. 2. Comparaison bilan entre comonomère acide 86

IV. Influence du comonomère sur les caractéristiques finales des particules 90

IV. 1. Morphologies et aspects de surface des NPTs modèles 90
IV. 2. Mesure de la surface spécifique 95

V. Evolution des propriétés chimiques des modèles 96

V. 1. Concentration et réparation des unités acide carboxyliques 96

Introduction

Comme évoqué dans le premier chapitre, le contrôle des propriétés chimiques et structurelles des particules utilisées en tant que nanoplastiques (NPTs) modèles est primordiale pour garantir, et justifier, la représentativité avec des NPTs environnementaux. Ainsi, l'élaboration de NPTs modèles nécessite l'utilisation de procédés de synthèse permettant une reproduction fidèle des débris plastiques. Les méthodes de polymérisation en émulsion traditionnelle (*i.e.* émulsion ; miniemulsion) ou de nanoprecipitation basées sur la stabilisation des particules par un tensioactif sont donc à éviter. En effet, étant localisé à la surface des particules le tensioactif influence leurs propriétés intrinsèques (stabilité, toxicité) et leurs interactions avec le milieu, et peut donc conduire à une représentation erronée des propriétés et du comportement des particules modèles par rapport aux NPTs environnementaux.

A l'inverse, la polymérisation en émulsion sans tensioactif est une stratégie efficace pour la synthèse et la stabilisation de NPTs modèles sans faire usage de composant auxiliaire, comme des tensioactifs ou agents de conservation. Comme présenté dans le premier chapitre, cette méthode est basée sur un équilibre entre un monomère hydrophobe et un comonomère hydrophile, ce dernier permettant de stabiliser les particules.

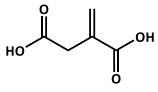
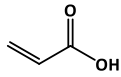
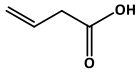
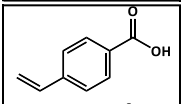
Le styrène est choisi en tant que monomère hydrophobe pour plusieurs raisons, tout d'abord car le polystyrène (PS) fait partie du groupe de polymères les plus utilisés dans l'industrie (Big 6 : PET, PE, PVC, PS, PUR et PP). Par rapport aux autres polymères de cette catégorie, il peut être polymérisé en émulsion dans des conditions douces en termes de température, d'atmosphère et de pression, le plaçant au sein de la communauté scientifique comme un polymère de référence. Enfin, la grande majorité des recherches dans la littérature (plus de 90 %) utilise des particules de PS en tant que NPTs modèles, notre choix du polystyrène pour nos synthèses permettra la comparaison avec les études antérieures. Tandis que, en plus de styrène, notre choix s'est porté sur l'utilisation de comonomère hydrophile porteur de fonction carboxyle permettant à la fois de stabiliser les particules mais également de reproduire l'oxydation de surface des plastiques vieillis en conditions naturelles.

Différents monomères acides avec des propriétés d'hydrophobie distinctes (marquées par une différence de pKa et de log K_{ow}) ont été choisis comme comonomères. L'objectif étant d'obtenir une gamme de particules aux propriétés différentes en termes de morphologie et de composition chimique de surface. En effet, comme cela a pu être évoqué dans la partie bibliographique, dans le cas de la polymérisation en émulsion sans tensioactif, l'hydrophobie du comonomère influence les propriétés finales des particules. L'obtention de modèles avec des propriétés (rugosité, densité de sites carboxyles…) variables permet, dans un contexte environnemental, d'imiter des NPTs avec différents états de vieillissement ou de dégradation. En effet, en fonction des conditions environnementales *i.e.* température, profondeur dans la colonne d'eau, exposition aux microorganismes et aux UV ou du temps de résidence dans l'environnement les débris plastiques

ont des propriétés qui diffèrent. Également, le procédé mis en œuvre permet d'influencer le type de groupements acides en surface.

Ainsi l'acide itaconique (IA), l'acide acrylique (AA), l'acide vinylacétique (VAA), l'acide méthacrylique (MAA) et l'acide 4-vinylbenzoïque (VBA) ont été choisis pour ces travaux (**Tableau 2.1**). Afin d'être concis et moins répétitifs, les noms des échantillons sont abrégés dans les parties qui suivent avec : le sigle du comonomère acide utilisé suivi de son pourcentage molaire ([Acide]/[Acide + Styrène]) dans la réaction. Par exemple, le latex réalisé avec 18 pour cent molaires ($\%_n$) d'acide itaconique est annoté : IA18 tandis que MAA8 représente les particules synthétisées avec 8,2 $\%_n$ d'acide méthacrylique. Les différents latexes styrène/comonomère acide carboxylique sont préparés par un procédé de polymérisation radicalaire en émulsion sans tensioactif en utilisant le persulfate d'ammonium (APS) en tant qu'amorceur.

Tableau 2.1. Liste des comonomères acides carboxyliques utilisés pour la réalisation des émulsions sans tensioactifs avec : leur pKa et leur log K_{ow}.

Acide Itaconique (IA)	Acide Acrylique (AA)	Acide Vinylacétique (VAA)	Acide Methacrylique (MAA)	Acide Vinylbenzoïque (VBA)
				
pKa = 3,84 – 5,55[1] log K_{ow} = -0,30	pKa = 4,25 log K_{ow} = 0,46	pKa = 4,34[3] log K_{ow} = 0,57	pKa = 4,70[4] log K_{ow} = 0,93	pKa = 7,10[5] log K_{ow} = 1,84

Ce second chapitre, est divisé en 2 parties :

Le mécanisme de la réaction de polymérisation en émulsion sans tensioactif avec comonomère acide est, dans un premier temps, étudié en se focalisant sur certaines étapes clés, comme la nucléation et la croissance des particules et ce pour différentes concentrations en comonomère carboxylique.

Les sections suivantes présentent les propriétés finales des particules modèles obtenues en termes de : taille, distribution, morphologie et composition chimique déterminées par différentes techniques de caractérisation complémentaires. Ces propriétés physico-chimiques sont ensuite comparées pour les différents comonomères acides carboxyliques choisis afin d'établir l'influence du type de comonomère acide sur la réaction. Les propriétés finales de ces objets seront déterminantes pour étudier leur adsorption de polluant présenté dans le chapitre suivant.

I. Partie Expérimentale

I. 1. Matériels

L'acide acrylique (AA, ≥ 99 % contenant 180-200 ppm d'inhibiteur Mequinol (MEHQ), Sigma Aldrich), l'acide méthacrylique (MAA, ≥ 99 %, contenant 250 ppm d'inhibiteur Mequinol, Sigma Aldrich), l'acide itaconique (IA, ≥ 99 %, Sigma Aldrich), l'acide vinylacétique (VAA, ≥ 99 % contenant 200 ppm d'inhibiteur Hydroquinone), l'acide 4-vinylbenzoïque (VBA, ≥ 98 %, ABCR), le styrène (S, ≥ 99 % contenant du 4-tert-butylcatechol, Sigma Aldrich), le persulfate d'ammonium (APS, ≥ 99 %, Sigma Aldrich) et l'hydroxyde de sodium (NaOH, ≥ 98 %, ABCR) ont été utilisés sans purification particulière. De l'eau milli-Q de résistivité 18,2 MΩ.cm à 25 °C est utilisée.

I. 2. Méthodes

2. 1. Protocole de synthèse par polymérisation en émulsion sans tensioactif

Les réactions sont réalisées dans un ballon tricol de 500 ml équipé d'un agitateur mécanique, la température de la solution est contrôlée par l'intermédiaire d'un bain de poly(éthylène glycol) (Mn = 300 $g.mol^{-1}$) thermostaté par une plaque chauffante.

Dans un premier temps, le styrène et le comonomère carboxylique sont dégazés séparément par bullage avec de l'azote durant 15 min avant leur introduction dans la solution aqueuse, elle-même préalablement dégazée, afin d'éliminer les traces d'oxygènes pouvant inhiber la polymérisation. La quantité d'eau est ajustée dans chaque cas pour atteindre un taux de solide de 10 % massique pour une conversion totale en polymère.

Les réactifs sont ajoutés successivement à l'eau sous un flux d'azote constant et sous forte agitation mécanique (350 tr.min-1) par un agitateur à tige Hei-TORQUE pour générer la dispersion. Pour l'expérience AA18 par exemple, du styrène (10 mL ; 87 mmol ; 0,8 M) et de l'AA (1,3 mL ; 19,1 mmol soit 18 $\%_n$ par rapport au styrène) sont injectés dans l'eau (95 mL). Le mélange réactionnel est ensuite chauffé jusqu'à 70 °C avant d'ajouter 1 mL d'une solution aqueuse d'APS (à 0,05 $g.L^{-1}$; permettant d'atteindre [APS]/[Monomères] = 2.10^{-3}) préalablement dégazée pendant 10 min. Pour les expériences visant à étudier l'influence du pH sur la réaction, le pH est augmenté par ajout de cristaux de NaOH dans la solution aqueuse pour atteindre une concentration molaire en soude et en acide similaire.

Après 24 h de réaction le mélange réactionnel est laissé à refroidir à température ambiante. La réaction est représentée schématiquement sur la **Figure 2.1**. La dispersion de particule est filtrée sur une gaze pour retirer les agrégats macroscopiques puis est purifiée par centrifugation selon le protocole décrit dans la partie 2.2.

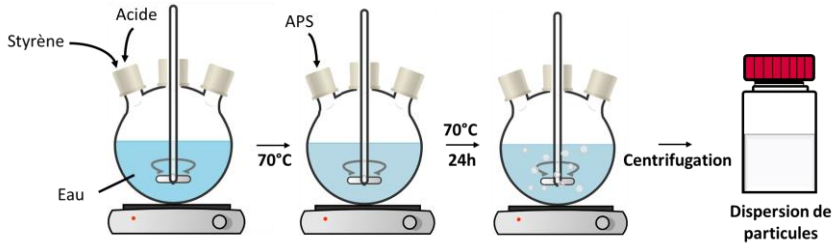


Figure 2.1. Représentation schématique du procédé de polymérisation en émulsion sans tensioactif du styrène avec un comonomère carboxylique.

Pour chaque expérience, des prélèvements de quelques millilitres sous flux d'azote sont réalisés et directement refroidis dans un bain de glace à différents intervalles de temps. L'extrait prélevé est pesé, puis laissé à sécher durant 24 h à température ambiante. Le taux de solide et la conversion sont déterminés respectivement grâce à l'**Equation 2** et l'**Equation 3**.

$$Sc\ (t) = \frac{m_{sec}}{m_{humide}(t)} \qquad \textbf{Equation 2}$$

Avec :
- Sc (t) le taux de solide à l'instant t de la réaction
- m_{sec} la masse de l'extrait sec
- m_{humide} (t) la masse de solution prélevée à l'instant t de la réaction

$$\chi\ (t) = \frac{Sc(t)\ - Sc(initial)}{w_{m0}} \qquad \textbf{Equation 3}$$

Avec :
- χ(t) la conversion en polymère à l'instant t
- w_{m0} la fraction massique initiale en monomères

2. 2. Purification des particules

Les particules de polymères sont purifiées en fin de réaction par un minimum de 5 cycles de centrifugations (Beckman Avanti J-30I) à 15000 tr.min^{-1} pendant 30 min. A chaque cycle, le surnageant est récupéré puis est remplacé, à volume égale, par de l'eau milli-Q, une fois la conductimétrie du surnageant proche de celle de l'eau milli-Q (< 50 µS.cm^{-1}) la dispersion de particules est considérée comme nettoyée de tout résidu de monomère, comme présenté sur la **Figure 2.2**.

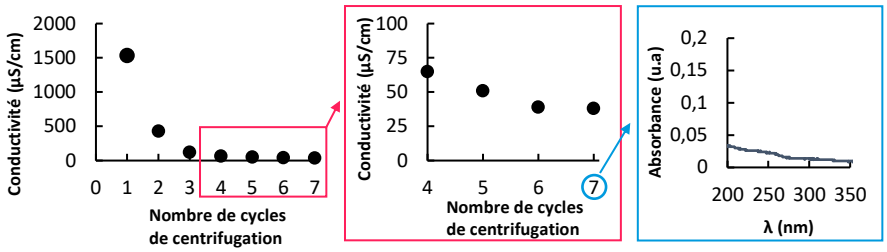


Figure 2.2. Evolution de la conductivité du surnageant en fonction du nombre de cycles de centrifugation et absorbance du dernier surnageant pour l'échantillon AA18.

I. 3. Caractérisations

Les protocoles expérimentaux des méthodes de caractérisation utilisées dans ce chapitre et dans les suivants sont détaillés en **Annexe 1.** afin d'éviter les répétitions entre les chapitres.

II. Etude du mécanisme de la polymérisation en émulsion sans tensioactif

Pour étudier le mécanisme réactionnel entre monomère vinylique carboxylique et styrène, l'acide acrylique (acide propénoïque : IUPAC) a été choisi car plusieurs éléments de réponse sur sa réaction avec le styrène, dans une réaction de polymérisation en émulsion sans tensioactif, sont donnés dans la littérature (voir **Chapitre 1**).

Une série de cinq lots de particules submicroniques avec un pourcentage molaire en acide variable (*i.e.* 2,0 ; 8,2 ; 11,5 ; 15,2 et 18,0 $\%_n$) est réalisée. Les réactions sont réalisées dans l'eau à 70 °C à un pH inférieur à 3, en dessous de la valeur du pKa de l'acide mesuré à 4,25.[189] Le monomère AA est donc majoritairement sous sa forme protonée pendant la polymérisation. Les autres conditions tels que le taux de solide, le ratio [APS]/[Monomères] et la quantité de styrène sont gardés constantes pour chaque réaction (respectivement 10 $\%_m$; $0{,}2.10^{-3}$ et 87 mmol). Le **Tableau 2.2** résume les conditions expérimentales ainsi que les résultats obtenus pour la conversion en polymère, le diamètre et l'indice de polydispersité (PDI) des particules après 24 h de polymérisation.

Tableau 2.2. Conditions de copolymérisation du styrène et de l'AA par polymérisation en émulsion sans tensioactif et propriétés finales des particules.

Echantillon	AA (%)[a]	pH de réaction	Conversion (%)[b]	Diamètre (nm)[c]	PDI[c]
AA 0	0	6,5	41	2300	0,25
AA 2	2,0	2,9	80	1200	0,21
AA 8	8,2	2,9	88	352	0,06
AA 11	11,5	2,9	89	343	0,05
AA 15	15,2	2,8	92	340	0,07
AA 18	18,0	2,7	94	333	0,05

[APS]/[Monomères] = $0{,}2.10^{-3}$; Taux de solide théorique = 10 $\%_m$ ajusté en augmentant ou diminuant la quantité d'eau ; [a]pourcentage molaire ; [b]déterminée par gravimétrie ; [c]obtenu par diffusion dynamique de la lumière avec un algorithme cumulant.

Avec l'utilisation de comonomères hydrosolubles, certains auteurs ont signalé une augmentation du diamètre des particules, couplée à un élargissement de leurs distributions, en augmentant la concentration en monomères fonctionnels.[178,190,191] Ce phénomène a été décrit par la formation d'un niveau élevé de polymère hydrophile dans la solution, pouvant provoquer à la fois la formation de pont entre les particules et la formation en continue de particule secondaire.[178,192] Ce phénomène n'a pas été observé dans nos conditions, en effet l'indice de polydispersité des particules est inférieure à 0,1 à l'exception du latex à 2 $\%_n$ d'acide. Pour ce dernier la polydispersité élevée des particules (0,21) est sans doute liée à une stabilisation insuffisante, à cause d'une trop faible fonctionnalisation en groupement acide en surface.

II. 1. Effet de la concentration en AA sur la cinétique

La cinétique de polymérisation est d'abord étudiée, pour ce faire des prélèvements réguliers sont réalisés au cours de la polymérisation afin d'étudier l'évolution de la réaction par gravimétrie. On constate sur la **Figure 2.3**.**A** que l'avancement de la polymérisation au cours du temps varie avec la proportion de monomère carboxylique dans la réaction. Sans AA (◆) la cinétique est lente et la conversion finale faible, plus la concentration en acide augmente plus la cinétique de polymérisation est accéléré, ainsi pour concentration molaire d'AA de 2 $\%_n$ (▽) la réaction atteint 28 % de conversion après 8 heures de réaction, tandis que seulement 6 h sont nécessaires pour atteindre près de 100 % de conversion à 18 $\%_n$ d'acide (⬠). L'augmentation subite de conversion proche de 50-60 % étant dans chaque cas résultante de l'augmentation de viscosité du milieu.

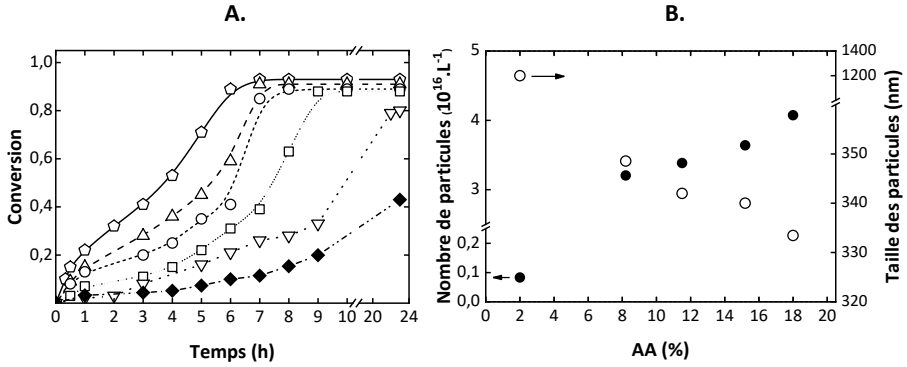


Figure 2.3. Synthèse de particules de poly(S-co-AA) en émulsion sans tensioactif : **A.** Conversion en fonction du temps avec un pourcentage molaire d'AA de : (–⬠–) 18 %, (- -△- -) 15 %, (--○--) 11 %, (··□··) 8 %, (··▽··) 2 % et (◆) 0 % ; **B.** Nombre de particules (●) et leur taille (○) en fonction du pourcentage molaire en acide.

L'influence de la concentration en monomère AA sur la vitesse de polymérisation (V_p) est déduite depuis la pente de la variation conversion en fonction du temps, en considérant uniquement l'étape de croissance des particules. Ce dernier critère est nécessaire pour rester dans les critères de Smith-Ewart. Pour ce faire, l'ajustement des courbes est réalisé pour une conversion entre 20 et 60 % soit après l'étape de nucléation mais, avant l'augmentation subite de conversion. Les résultats sont présentés sur la **Figure 2.4** en fonction du pourcentage initial en AA.

On constate que V_p présente une variation linéaire en fonction de la concentration en comonomère hydrophile. Un tel comportement confirme l'accélération de la cinétique avec la concentration en AA initiale. Ces résultats sont comparables aux travaux de Mahdavian *et al.* ou Ceska *et al.* qui ont observé une vitesse de polymérisation accélérée avec la fraction en comonomère acide pour des systèmes Styrène / Butadiène / AA.[176,182]

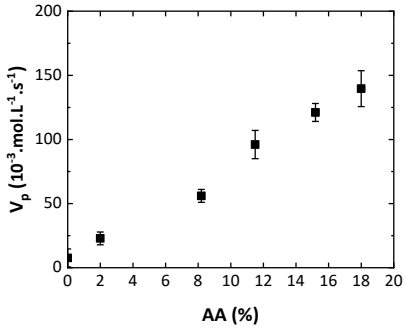


Figure 2.4. Evolution de la vitesse de polymérisation en fonction du pourcentage molaire en AA.

Le monomère hydrophile influence également la conversion finale en polymère avec respectivement 94 et 80 % pour les échantillons avec 18 et 2 $\%_n$ d'AA. D'après Marmey *et al.* le monomère hydrophile favorise non seulement la cinétique de polymérisation mais également la conversion totale en monomère hydrophobe.[193]

Comme reporté de nombreuse fois dans la littérature,[182,193,194] outre la cinétique de réaction et la conversion finale, d'autres caractéristiques sont influencées par le taux de comonomère carboxylique dans la réaction (**Figure 2.3.B**). Ainsi, la taille des particules en fin de réaction diminue avec la concentration initiale en acide (○), tandis que, de manière inverse le nombre de particules augmente avec la quantité d'acide (●). Ce dernier paramètre étant déterminé grâce à l'**Equation 4**.

$$Np = \frac{6\ C_t}{\pi \rho_p {D_p}^3} \qquad \textbf{Equation 4}$$

Avec :
- Ct la concentration massique en polymère à l'instant t de la réaction (g/L)
- ρ_p la densité du polymère (g/cm3) (= 1,04 pour le PS)
- D_p le diamètre des particules à l'instant t de la réaction (cm)

De telles variations sont liées à l'étape de nucléation en début de réaction.[177,195] En effet, d'après la théorie de la nucléation homogène énoncée plus tôt (**Chapitre 1.III**), en début de réaction les monomères dans la phase aqueuse s'ajoutent aux radicaux en croissance jusqu'à précipiter et former des particules polymères précurseurs. A température ambiante, le styrène étant très peu soluble (0,3 $g.L^{-1}$)[196] dans l'eau contrairement à l'AA (1000 $g.L^{-1}$)[197], l'amorceur hydrosoluble a statistiquement plus de chance de réagir avec ce dernier. Par conséquent, le nombre d'oligomères et d'oligoradicaux générés par réaction avec l'amorceur persulfate dans les premiers instants de la réaction, tout comme la vitesse avec laquelle ces oligomères atteignent un nombre d'unités

monomères j_{crit} suffisant pour précipiter et former les particules précurseurs, augmente avec la quantité de monomère hydrophile.

Les particules précurseurs coagulent ensuite pour former les particules dites primaires selon un mécanisme d'agrégation toujours sujet à discussion dans la littérature. En effet, la stabilisation des particules dépend principalement de leurs charges de surface or, les particules précurseurs sont formées par la précipitation d'oligomères supposés être principalement constitués d'unités hydrophiles. Leur nombre important entrainant une grande surface spécifique et leur faible taille pourraient être la cause principale liée à ce phénomène d'agrégation.[176,198,199]

Une fois formées les particules primaires croissent de façon continue par diffusion de monomère ou de radicaux libres jusqu'à la fin de la réaction. Ainsi, leur nombre (N_p) généré initialement devrait être dépendant de la quantité en particule précurseur. L'augmentation du nombre de particule primaire N_p obtenu avec la concentration en AA peut donc être expliqué par une augmentation du nombre de particules précurseurs générées dans les premiers instants de la réaction. Les différences de cinétique et des tailles de particules finales résultent directement de la variation du nombre de particules primaires nucléés. Selon la théorie de Smith-Ewart, la cinétique de polymérisation (V_p) de l'étape de croissance peut être exprimée suivant l'équation suivante :

$$V_p = k_p \frac{\bar{n} N_p}{N_A} [M]_p \qquad \textbf{Equation 5}$$

Avec :
- k_p la constante de propagation dans les particules ($L.mol^{-1}.s^{-1}$)
- $\bar{n}$ le nombre moyen de radicaux en croissance par particule
- N_p le nombre de particule par litre
- N_A le nombre d'Avogadro ($6{,}023.10^{-23}$ mol^{-1})

Avec l'augmentation du nombre de particules N_p, la cinétique de polymérisation est alors accélérée (**Equation 5**). De plus, la quantité de styrène initiale étant la même pour chaque réaction, l'augmentation du nombre de particules avec la concentration en conduit à l'obtention de particules de taille moindres à conversion équivalente comme observé sur la **Figure 2.3**. Sans AA, la cinétique est très lente (◆) car l'amorceur hydrosoluble ne peut réagir avec un grand nombre d'unités styrène très peu soluble dans la solution aqueuse, le temps nécessaire pour former les particules précurseurs est alors fortement ralenti.

De même, un autre paramètre concernant l'amorceur peut être évoqué pour expliquer les différences observées. En effet, l'augmentation de la concentration en AA diminue le pH ce qui a pour effet d'augmenter légèrement la vitesse de décomposition de l'amorceur persulfate et donc

la concentration en radicaux dans la phase aqueuse.[200] Néanmoins comme observé par Mahdavian et Abdollahi la faible différence de pH, engendré par l'augmentation de concentration en AA, n'a qu'un effet mineur.[176] Cette légère différence a également été observée dans notre cas avec un pH évoluant seulement de 2,7 à 2,9 pour respectivement l'échantillons le plus concentrés en AA (AA18) et le moins concentré (AA2).

II. 2. Evolution du nombre de particules au cours de la réaction

Dans le but d'étudier les phénomènes relatifs à l'étape de nucléation et de croissance des particules, leur taille est mesurée par DLS au cours de l'avancement de la réaction. A partir de cette mesure, le nombre de particules est déduit avec l'**Equation 4**. Ces mesures ont été réalisées sur l'échantillon AA18. Trois étapes différentes ont pu ainsi être mises en évidence comme présenté sur la **Figure 2.5**.**A**

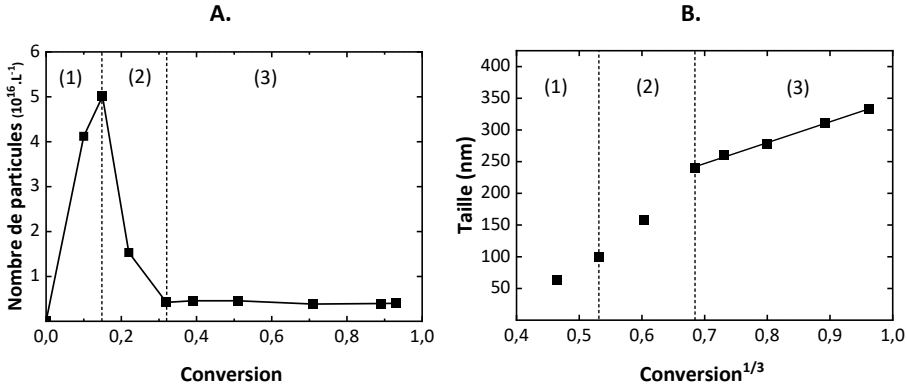


Figure 2.5. Evolution pour l'échantillon AA18 : **A.** du nombre de particules en fonction de la conversion ; **B.** de la taille des particules en fonction de la conversion$^{1/3}$: étape (1) Nucléation rapide ; (2) Coagulation ; (3) Croissance des particules.

Le nombre de particules est maximal pour une conversion proche de 15 % et diminue ensuite, ce point marque la fin de l'étape (1). Au début de cette étape, les particules précurseurs sont formées, le nombre de particules augmente alors. Les particules précurseurs gonflent ensuite par apport de monomère, avec l'augmentation de surface elles deviennent instables et coagulent alors afin de se stabiliser. Ce phénomène entraine la diminution subite du nombre de particules observées après 15 % de conversion (2). Il est clair que ce point marque la fin de l'intervalle I dans la théorie de Smith-Ewart, où les particules primaires sont formées par nucléation homogène.

Une fois de nouvelle condition de stabilité atteinte, grâce au groupement hydrophile apporté par l'acide et l'amorceur, les particules grossissent uniquement par diffusion de monomère, leur nombre reste alors constant jusqu'à la fin de la réaction (3). Cette partie est caractéristique de l'intervalle II et III de la réaction de polymérisation.

A partir de l'**Equation 4** le diamètre des particules peut être exprimé en fonction de la conversion à la puissance un tiers selon l'**Equation 6** en considérant que la masse de particules est fonction de la conversion et que la densité des particules reste constante durant la réaction

$$D_p(t) \approx (\frac{1}{N_{p(t)}})^{1/3} \times \chi(t)^{1/3} \qquad \textbf{Equation 6}$$

Avec :
- D_p le diamètre des particules à l'instant t de la réaction (nm)
- N_p le nombre de particule à l'instant t
- $\chi(t)$ la conversion en polymère à l'instant t

Comme présenté sur la **Figure 2.5.B** à partir de 1 h de réaction ($\chi^{1/3}$ = 0,53) la taille des particules augmente subitement traduisant l'agrégation des particules précurseurs lors de l'étape de coagulation. Tandis qu'après 2 h de réaction ($\chi^{1/3}$ = 0,68), le diamètre des particules évolue de manière linéaire en fonction de la racine cubique de la conversion. La pente constante signifie d'après la forme de l'**Equation 6** que le terme $(1/N_p)^{1/3}$ est également constant, confirmant ainsi que le nombre de particules n'évolue pas durant l'étape 3 de la réaction.

L'évolution du nombre de particules au cours de l'avancement suit une tendance similaire quelle que soit la concentration en monomère hydrophile dans la réaction, comme présenté sur la **Figure 2.6**. On constate que le nombre maximal de particules est décalé vers des conversions plus élevées avec la concentration en acide : le maximum est, par exemple, atteint pour une conversion de 7 % contre 15 % pour les échantillons AA2 et AA18 respectivement. Cette différence peut éventuellement s'expliquer par le fait que quand la concentration en AA dans le milieu réactionnel diminue, les oligomères formés au début de la réaction sont constitués d'une plus grande fraction en unités styrène, ils précipitent alors pour une conversion plus faible.

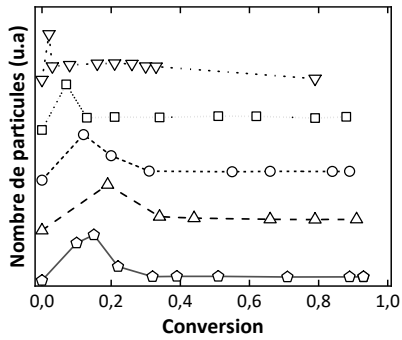


Figure 2.6. Evolution pour les échantillons avec une concentration en AA : (**–⬠–**) 18 %, (**- -△- -**) 15 %, (--○--) 11 %, (··□··) 8 %, (··▽··) 2 % du nombre de particules avec la conversion.

II. 3. Etude de la composition des particules au cours de la réaction

L'évolution de la composition chimique et de la morphologie des particules au cours de la réaction de polymérisation a été étudiée afin de déterminer les réactions entre styrène et AA. Pour cela, les prélèvements réalisés au cours du temps sont observés par microscopie à force atomique (AFM) tandis que leur composition chimique est déterminée de manière qualitative par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflectance totale atténuée (IRTF-RTA) et quantitative par résonance magnétique nucléaire (RMN). Comme pour l'analyse de la cinétique de polymérisation, l'échantillon AA18 a été privilégiée pour cette étude.

Le spectre IRFT-RTA montre plusieurs bandes d'absorption caractéristiques des unités styrène et acide acrylique (**Figure 2.10.B**) La bande à 1700 cm^{-1} est attribuée à la vibration d'élongation de la liaison carbonyle du groupement carboxyle de l'AA, tandis que la bande à 1600 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation de liaison du cycle aromatique du styrène. Le suivi de l'évolution du ratio (I_{AA}/I_S) entre ces deux bandes (**Figure 2.9**.**A**) nous permet donc d'évaluer la quantité résiduelle des deux composants en fonction de la conversion (χ).

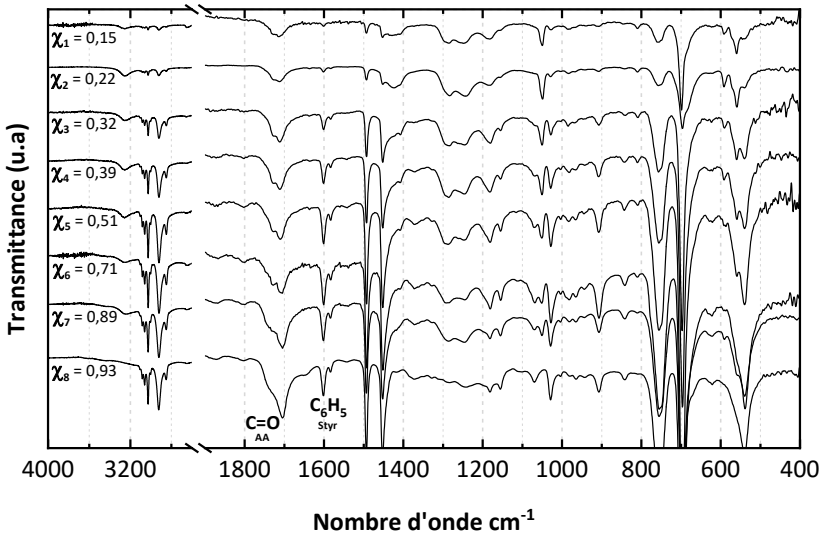


Figure 2.7. Spectres IRTF-RTA des particules au cours de l'avancement de la réaction pour l'échantillon AA18.

Les deux unités monomères sont également quantifiables par RMN ^1H (**Figure 2.8**.). En effet, on observe le signal caractéristique des protons du cycle aromatique du polystyrène (A_1 : 6-7,5 ppm) tandis que les pics entre 1 et 2,5 ppm (A_2) sont attribués aux protons de la chaîne carbonée principale. A noter que le pic de faible intensité entre 11 et 12 ppm (A_3) est attribué à l'hydrogène hautement déblindé du groupement hydroxyle de l'acide. Le pourcentage d'acide x_{PAA} est déterminé grâce à l'**Equation 7** ci-dessous.

$$x_{PAA} = \frac{n_{PAA}}{n_{PS+PAA}} = \frac{((A_2/3) - (A_1/5))}{(A_2/3)}$$ **Equation 7**

L'analyse de l'aire A_3 permet d'obtenir une fraction d'acide / styrène proche de celle déterminée par la méthode présentée ci-dessus, néanmoins, le rapport signal sur bruit du signal du proton porté par le groupement hydroxyle de l'acide est faible et donc, est sujette à une erreur plus importante. Également, le proton porté par la fonction carboxyle de l'acide est labile surtout en présence d'eau. La première méthode est alors privilégiée.

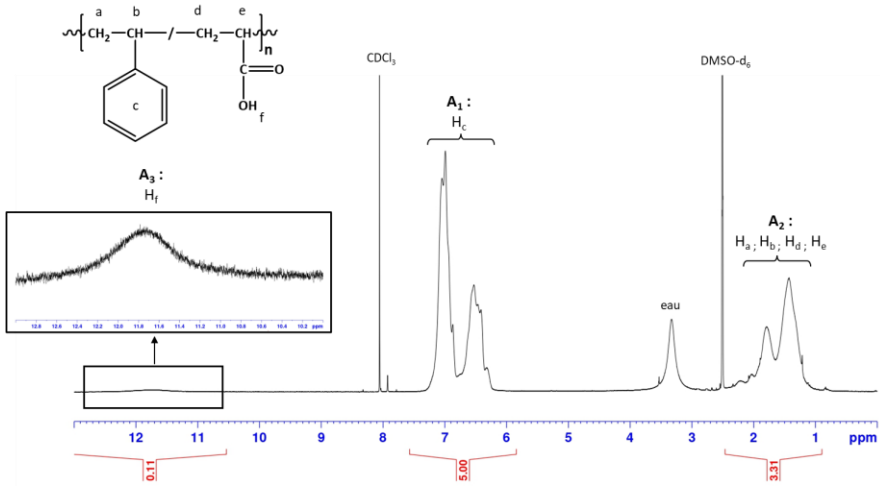


Figure 2.8. Spectre RMN ^{1}H de l'échantillon AA18 après 7 h de réaction (χ = 0,93) dans un mélange de $CDCl_3$ et DMSO-d_6

Dans les premiers instants de la réaction (t = 0,5 h ; χ = 0,15), les ratios (I_{PAA}/I_{PS}) et ($n_{PAA}/(n_{PAA} + n_{PS})$) sont maximales avec une mesure respectivement à 8,70 et 0,12 (**Figure 2.9**)**Figure 2.9**. Cette valeur reste néanmoins faible, avec 18 $\%_n$ d'AA initialement présents dans la phase aqueuse une concentration plus importante en PAA dans le premier instant pouvait être attendue. Après 0,5 h, les ratios diminuent jusqu'à atteindre un minimum (ratios de 0,76 et 0,026) au bout de 5 h de réaction (χ = 0,71) traduisant une augmentation de la quantité de styrène dans les copolymères. Enfin la réaction est marquée par une augmentation nette de la fraction d'acide dans les particules pour atteindre des ratios de 1,6 et 0,11.

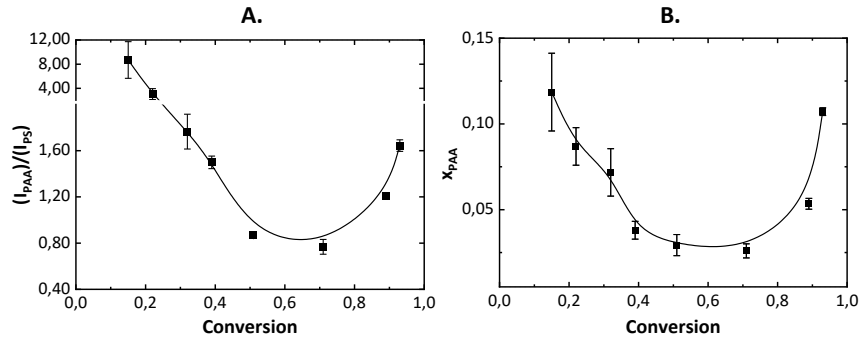


Figure 2.9. Evolution au cours de la conversion (χ) en polymère, pour l'échantillon AA18, du ratio : **A.** FTIR entre le pic I_{AA} (1700 cm^{-1}) et I_S (1600 cm^{-1}) **B.** de l'aire entre les protons H_{AA} et H_S par RMN ^1H.

L'analyse de la morphologie des particules par AFM permet également d'obtenir des informations sur la réaction de copolymérisation entre AA et styrène (**Figure 2.10)**. D'après les analyses précédentes, au bout de 0,5 h (χ1) l'étape de nucléation s'achève, les particules primaires observées par AFM sont sphériques avec des défauts de surface et polydisperses. A partir de 1 h jusqu'à 2 h de réaction (χ2 – χ3) les particules ont des morphologies plutôt hétérogènes constituées de protubérances et d'excroissances visibles à la surface. Cette morphologie particulière semble être le résultat de la coagulation de particules entre elles. Plus le temps de réaction (conversion) avance et plus la surface devient homogène jusqu'à être totalement lisse à 4 h de réaction (χ5). Cette homogénéisation de la surface au cours du temps peut être expliqué par la croissance des particules par apport de monomère ou d'oligomère. Néanmoins, à partir de 6 h de réaction (χ_7) des aspérités de surface apparaissent.

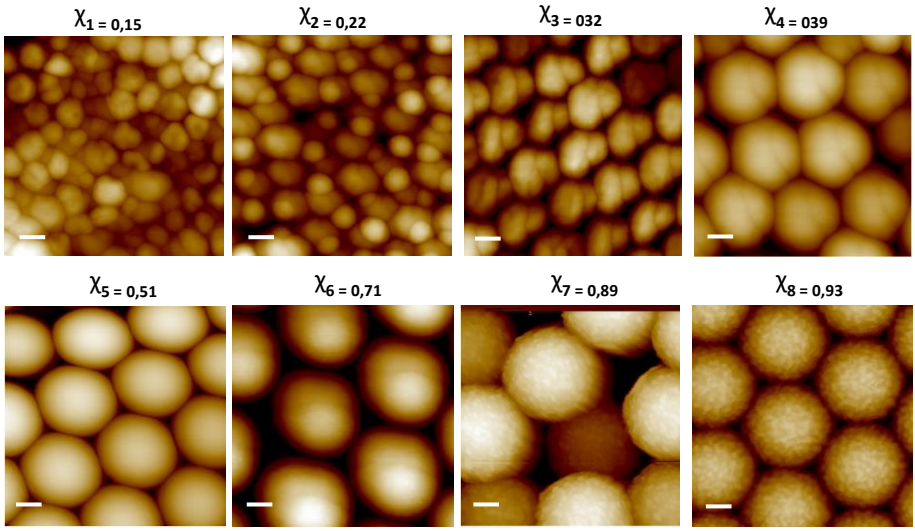


Figure 2.10. Pour l'échantillon AA18 : Evolution de la structure des particules en fonction de la conversion (χ) observée par AFM avec une barre d'échelle de 100 nm.

II. 4. Bilan des étapes de la réaction

En corrélant les analyses de composition chimique des particules et de cinétique de polymérisation avec les observations AFM, plusieurs étapes caractérisant la réaction entre styrène et AA peuvent être définies.

Dans les premiers instants de la réaction (entre 0 et 15 % de conversion), l'AA qui est largement majoritaire dans la solution aqueuse, car très soluble, réagit avec l'amorceur hydrosoluble pour former des oligoradicaux. La précipitation de ces chaines en croissance, une fois la longueur j_{crit} atteinte par apport d'unités AA et styrène, génère les particules précurseurs. Proche de 15 % de conversion, le nombre de particules précurseurs est maximal, leur composition en unités AA est alors de 12 % (**Figure 2.9**). A cause de cette faible concentration en unité hydrophile associée à leur nombre important et leur grande surface, les particules coagulent entre elles entre 15 et 30 % de conversion. Leur taille augmente alors subitement associées avec une diminution de leur nombre (**Figure 2.11.B**). Ces deux étapes constituent le mécanisme de nucléation homogène (intervalle I de la réaction dans la théorie de Smith-Ewart) marquées par la rapide nucléation des particules précurseurs suivis de leurs coagulations.

Passé 30 % de conversion, les particules sont suffisamment stabilisées par la coagulation des particules précurseurs, on parle maintenant de particules primaires. Ces dernières croissent ensuite principalement par apport de styrène depuis les réservoirs de monomère dans la phase aqueuse. Leur morphologie hétérogène observée après l'étape de nucléation, devient de plus en plus homogène à mesure que la réaction progresse (**Figure 2.11.C**). La concentration en PS dans les chaines macromoléculaires des particules augmente jusqu'à plus de 95 %. Pourtant, elles ne s'agrègent pas car leur faible nombre tout comme leur faible surface ne nécessite pas une grande concentration en groupement hydrophile pour les stabiliser.

A 75 % de conversion, la grande majorité des réservoirs de styrène dans la solution aqueuse est consommée, la concentration en PS dans les particules est alors maximum. Les derniers pour cent de la réaction (75-100 %), caractéristiques de l'intervalle III, voient la polymérisation des dernières unités AA. De par son caractère hydrophile le lieu préférentiel de la polymérisation est déplacé depuis l'intérieur des particules vers leur surface. La concentration en PAA dans les particules augmente alors jusqu'à ce que la réaction atteigne 100 % de conversion (**Figure 2.11.D**).

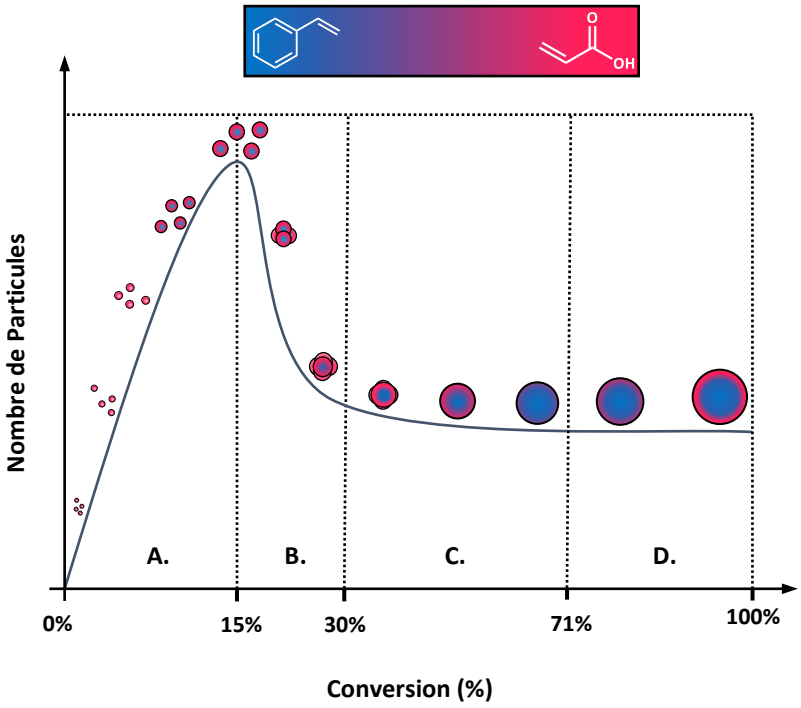


Figure 2.11. Représentation schématique du mécanisme de polymérisation en émulsion sans tensioactifs entre styrène et acide acrylique avec la répartition entre les deux monomères dans les particules : **A.** Nucléation des particules primaires ; **B.** Coagulation des particules primaires associée à l'augmentation de la fraction de styrène dans les particules ; **C.** Croissance des particules avec augmentation de la concentration en styrène dans les particule ; **D.** Terminaison avec une augmentation de la fraction d'acide dans les particules.

III. Influence de la nature des comonomères carboxyliques sur la polymérisation

III. 1. Evolution de la cinétique pour chaque comonomère acide

Comme évoqué dans la partie précédente, l'addition d'un monomère carboxylique influence considérablement le mécanisme de polymérisation en émulsion du styrène et principalement l'étape de nucléation. Le nombre de particules, tout comme leur taille et la cinétique de réaction sont ainsi des paramètres qui sont affectés par la concentration en comonomère acide initiale. Ces paramètres peuvent également être influencés par la structure du comonomère hydrophile, comme démontré plusieurs fois dans la littérature.[178,182,195]

Plusieurs comonomères carboxyliques avec des structures distinctes ont alors été choisis, les cinétiques de polymérisation tout comme les propriétés des particules finales sont comparées aux résultats obtenus avec l'acide acrylique. Le choix des monomères a été guidé vers des acides ayant

des hydrophobies différentes (marquées par une différence de log de K_{ow}) tels que l'IA, le MAA, le VAA et le VBA (**Tableau 2.1**) pour obtenir des particules aux propriétés différentes afin d'être utilisées en tant que NPTs modèles.

Les conditions de synthèse *i.e.* la fraction en amorceur ([APS]/[Monomères] = 2.10^{-3}), la quantité de styrène (87 mmol) et le taux de solide (10 $\%_m$) sont identiques à celles utilisées pour l'AA. Dans un premier temps, les réactions seront présentées pour chaque acide à des concentrations variables tandis que les différences observées (cinétique, taille…) entre les particules obtenues avec les différents comonomères carboxyliques seront évoquées plus tard dans la partie III. 2 de ce chapitre.

1. 1. Acide Itaconique (IA)

L'acide itaconique (acide 2-méthylènebutanedioïque : IUPAC) est choisi pour son caractère hydrophile marqué, grâce à ses deux groupements carboxyles par unité monomère. Deux pKa différents pour les deux groupements carboxyles sont reportés dans la littérature[201] : respectivement 3,84 et 5,45 pour les groupements carboxyles en α et β de la double liaison. La différence de constante d'acidité étant liée à un effet de conjugaison, due à la double liaison pour le groupement en position alpha et à la liaison avec un groupement donneur méthylène pour le groupement en position beta.

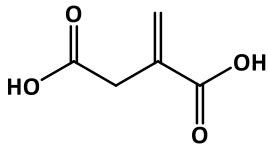


Figure 2.12. Formule topologique de l'IA.

Comme pour la première partie, 5 expériences sont réalisées avec un pourcentage molaire d'IA variable *i.e.* 18 ; 15,2 ; 11,5 ; 8,2 et 2,0 %. Dans ces conditions, le pH de la réaction est compris entre 2,8 et 2,3, en dessous de la valeur du pKa des groupements carboxyles. L'acide itaconique est donc majoritairement sous sa forme protonée dans la réaction. Pour chaque échantillon, les propriétés finales des particules : conversion en polymère, diamètre des particules et indice de polydispersité (PDI) sont présentées dans le **Tableau 2.3**.

Tableau 2.3. Conditions de synthèse pour la copolymérisation du styrène et d'acide itaconique (IA) par polymérisation en émulsion sans tensioactif ainsi que les propriétés finales des particules.

Echantillon	IA (%)[a]	pH de réaction	Conversion (%)[b]	Diamètre (nm)[c]	PDI[c]
IA 2	2,0	3,0	80	442	0,05
IA 8	8,2	2,8	92	399	0,07
IA 11	11,5	2,5	94	395	0,05
IA 15	15,2	2,4	97	370	0,03
IA 18	18,0	2,3	99	350	0,07

[APS]/[S+IA] = 0,2.10^{-3} ; Taux de solide théorique = 10 %$_m$; [a] pourcentage molaire, [b] déterminé par gravimétrie, [c] obtenu par diffusion dynamique de la lumière avec un algorithme cumulant.

Similairement à ce qui a été observé avec l'AA, la cinétique de réaction est accélérée quand la quantité de comonomère IA augmente (**Figure 2.13**.**A**). La réaction suit le mécanisme présenté plus haut avec la nucléation d'un grand nombre de particules précurseurs dans les premiers instants (moins de 30 % de conversion), suivie de leur coagulation marquée par une diminution soudaine du nombre de particules (**Figure 2.13.B)** jusqu'à une valeur qui reste constante pour le reste de la polymérisation. Plus la quantité en comonomère acide est grande plus la coagulation des particules précurseurs survient pour une conversion élevée. Cette observation peut, comme évoqué avec l'AA, être due à la précipitation des oligomères, et donc à la formation des particules précurseurs, pour un nombre j_{crit} plus élevé quand la concentration en acide dans la réaction augmente.

Ces variations sont associées à une augmentation du nombre de particules finales (**Figure 2.13.C** (●)) et une diminution de leur taille (**Figure 2.13.C** (○)) avec la concentration en IA. Comme expliqué précédemment, plus la quantité de monomère acide soluble dans l'eau est grande plus le nombre d'oligomères formés dans les premiers instants est important. Ce phénomène entraine la nucléation d'un plus grand nombre de particules. La quantité totale en monomère hydrophobe (styrène) étant similaire dans chaque cas, à conversion égale, un nombre plus important de particules de moindre taille est formé quand la concentration en comonomère acide augmente.

L'ensemble des particules finales (même avec 2 %$_n$ d'IA) sont, contrairement à l'échantillon AA2, suffisamment stabilisées pour ne pas coaguler comme le montre leurs faibles indices de polydispersité. La présence de deux groupements carboxyles par monomère IA permettant une meilleure stabilisation de surface.

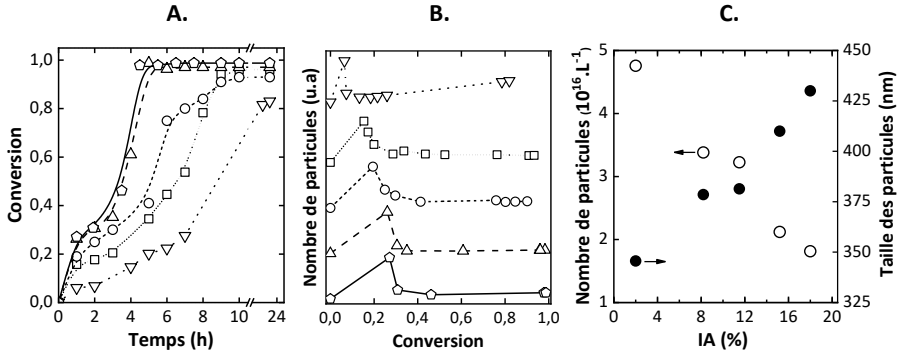


Figure 2.13. Synthèse de particules de poly(S-co-IA) en émulsion sans tensioactif : **A.** Conversion en fonction du temps avec un pourcentage molaire d'IA de : (–⬠–) 18 %, (- -△- -) 15 %, (--○--) 11 %, (¨□¨) 8 % et (··▽··) 2 % ; **B.** Nombre de particules au cours du temps et **C.** Nombre de particules (●) et leur taille (○) en fonction du pourcentage molaire en acide.

1. 2. Acide Vinylacétique (VAA)

Afin d'étudier l'influence de l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée de l'acide sur la réaction de polymérisation en émulsion sans tensioactif, l'acide vinylacétique (Acide but-3-énoïque : IUPAC) est choisi. Ce dernier présente une structure plus hydrophobe marquée par un log K_{ow} (0,57) et un pKa (4,34) légèrement supérieur à celui de l'AA et l'IA (**Tableau 2.1**) à cause de la fonction acide éthanoïque relié à la double liaison du monomère.

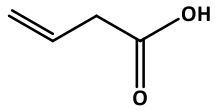


Figure 2.14. Formule topologique du VAA.

Pour chaque condition, les propriétés finales des particules : conversion en polymère, diamètre des particules et indice de polydispersité (PDI), après 8 h de réaction, sont présentés dans le **Tableau 2.4**.

Tableau 2.4. Conditions de synthèse pour la copolymérisation du styrène et de l'acide vinylacétique (VAA) par polymérisation en émulsion sans tensioactifs ainsi que les propriétés finales des particules.

Echantillon	VAA (%)[a]	pH de réaction	Conversion (%)[b]	Diamètre (nm)[c]	PDI[c]
VAA 8	8,2	2,4	22	900	0,2
VAA18	18,0	2,3	18	1400	0,2
PS	0	6,5	19	1300	0,2

[APS]/[S+VAA] = 0,2.10^{-3}$_n$; Taux de solide théorique = 10 %$_m$; [a]pourcentage molaire, [b]déterminée par gravimétrie après 8 h de réaction, [c] obtenu par diffusion dynamique de la lumière avec un algorithme cumulant.

L'étude de l'avancement de la réaction de polymérisation au cours du temps, présentée sur la **Figure 2.15** montre que la cinétique est lente, quelle que soit la fraction en VAA, avec moins de 20 % de conversion atteint après 8 h pour l'échantillon à 18 et 8 %$_n$ d'acide. Il est à noter que ces cinétiques de copolymérisation sont semblables à celle de l'homopolymérisation du styrène

suggérant que le VAA ne participe pas à l'étape de nucléation. La composition chimique des particules VAA18 formées après 8 h de réaction est observée par IRTF (**Annexe 2.1**), le spectre est constitué des groupements caractéristiques du PS mais ne présente pas de bande d'absorption caractéristique des groupements de l'acide. Ce résultat confirme que la réactivité entre les unités styrène et VAA doit être faible. Comme expliqué plus tôt, sans comonomère hydrophile, le styrène très peu soluble dans la phase aqueuse réagira peu ou lentement avec l'amorceur hydrosoluble expliquant la cinétique lente observée.

La synthèse de particules de P(S-*co*-VAA) a ainsi été abandonnée.

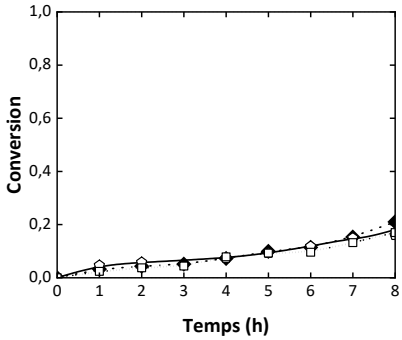


Figure 2.15. Evolution de la conversion en polymère fonction du temps avec un pourcentage molaire de VAA de : (–⬠–) 18 %, (···□···) 8 % et (◆) 0 %.

1. 3. Acide Méthacrylique (MAA)

L'influence de l'acide méthacrylique (2-Methylprop-2-enoique acide : IUPAC) est également étudiée, ce dernier présentant une formule ($C_4H_6O_2$) similaire au VAA mais avec un groupement méthyle lié à la double liaison carbone-carbone. Le pKa (4,7) et le log de K_{ow} (0,93) du MAA sont plus élevés que les acides précédemment étudiés (**Tableau 2.1**).

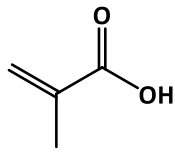


Figure 2.16. Formule topologique du MAA.

Comme précédemment, plusieurs échantillons sont réalisés avec un pourcentage molaire de MAA variable *i.e.* 18 ; 15 ; 11 ; 8 et 2 $\%_n$. Dans ces conditions, le pH de la réaction est compris entre 2,9 et 2,5 donc en dessous de la valeur du pKa des groupements carboxyles. Le MAA est donc majoritairement sous sa forme protonée dans la réaction. Pour chaque expérience, les propriétés finales des particules : conversion en polymère, diamètre des particules et indice de polydispersité (PDI) sont présentés dans le **Tableau 2.5**

Tableau 2.5. Conditions de synthèse pour la copolymérisation du styrène et de l'acide Méthacrylique (MAA) par polymérisation en émulsion sans tensioactifs ainsi que les propriétés finales des particules.

Echantillon	MAA (%)[a]	pH de réaction	Conversion (%)[b]	Diamètre (nm)[c]	PDI[c]
MAA 2	2,0	2,9	82	1300	0,21
MAA 8	8,2	2,6	83	320	0,06
MAA 11	11,5	2,6	88	280	0,07
MAA 15	15,2	2,6	89	260	0,06
MAA 18	18,0	2,5	88	230	0,05

[APS]/[S+MAA] = 0,2.10^{-3} ; Taux de solide théorique = 10 %$_m$; [a] pourcentage molaire, [b] déterminée par gravimétrie, [c] obtenu par diffusion dynamique de la lumière avec un algorithme cumulant.

Contrairement au VAA, le MAA exerce une influence directe sur la réaction, la cinétique de polymérisation est d'autant plus accélérée que la concentration en MAA est grande (**Figure 2.17**.**A**) Comme pour l'IA et l'AA, cette variation de cinétique est due à la différence en nombre de particules formées durant l'étape de nucléation et permet également d'expliquer la diminution de la taille des particules quand la concentration en acide augmente (**Figure 2.17.C**). Avec une concentration en MAA d'au moins 9 %$_n$, les particules sont monodisperses (PDI < 0,05). Alors qu'à faible concentration en comonomère acide (2 %$_n$), le nombre de groupements carboxyles par particule semble trop faible pour assurer la stabilisation des particules en croissance, leur taille importante associée à un indice de polydispersité élevé (> 0,2) traduisant l'agrégation des particules primaires.

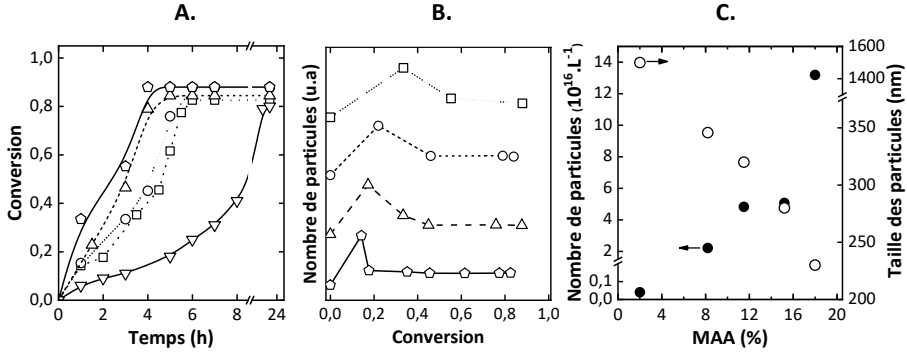


Figure 2.17. Synthèse de particules de poly(S-*co*-MAA) en émulsion sans tensioactif : **A.** Conversion en fonction du temps avec un pourcentage molaire de MAA de : (**–⬠–**) 18 %, (**- -△- -**) 15 %, (--○--) 11 %, (···□···) 8 % et (··▽··) 2 % ; **B.** Nombre de particule (●) et leur taille (○) en fonction du pourcentage molaire en acide.

1. 4. Acide 4-Vinylbenzoïque (VBA)

L'acide 4-vinylbenzoïque (4-éthenylbenzoique acide : IUPAC) est choisi comme comonomère acide pour plusieurs raisons. Sa structure plus hydrophobe constituée d'un cycle aromatique (pKa = 7,1) devrait conduire à la fois à une meilleure incorporation en acide carboxylique dans les particules de polymère et à une moindre formation d'oligomères riches en acide dans la phase aqueuse continue. De plus, la possibilité de former des particules avec des fonctions acide benzoïque différentes des fonctions acides utilisées précédemment est avantageux pour élargir la gamme des NPTs modèles.

Le VBA est commercialisé sous forme de poudre, comme sa solubilité dans l'eau est faible (quelques grammes par litre)[202] le protocole a dû être adapté. Comme le VBA est légèrement soluble dans le styrène,[202] il y est solubilisé avant leur ajout dans l'eau. Les particules formées sont polydisperses (PDI > 0,1) avec des tailles supérieures au micromètre. Ce résultat peut être expliqué par une diffusion limitée des unités vinylbenzoïques vers les particules en croissance ainsi que leur faible capacité stabilisante.

Pour obtenir des latex avec des tailles submicroniques stables, le protocole a été modifié en solubilisant le VBA dans la phase aqueuse. L'objectif étant d'amorcer rapidement les unités VBA solubles pour former des particules primaires riches en acide qui pourront ensuite croitre par diffusion de styrène. Pour ce faire, le pH de la phase aqueuse est augmenté au-dessus du pKa du VBA par addition de soude, en effet sous sa forme déprotoné les interactions avec les molécules d'eau sont favorisées améliorant ainsi sa solubilité. Le VBA est donc sous sa forme 4-Vinylbenzoate de sodium, cependant, ce dernier sera toujours nommé VBA dans ces travaux.

Des échantillons avec une concentration molaire en VBA variables ont été réalisés (18 ; 15 ; 11 ; 8 ; 5 et 2 $\%_n$). Pour chaque expérience, les propriétés finales des particules : conversion en polymère, diamètres des particules et indice de polydispersité (PDI) sont présentées dans le **Tableau 2.6**.

Tableau 2.6. Conditions de synthèse pour la copolymérisation du styrène et de l'acide 4-Vinylbenzoate de sodium (VBA) par polymérisation en émulsion sans tensioactif ainsi que les propriétés finales des particules.

Echantillon	VBA/Styrène (%)[a]	pH de réaction[b]	Conversion (%)[c]	Diamètre (nm)[d]	PDI[d]
VBA 2	2	10,7	92	361	0,03
VBA 5	5,6	10,9	94	232	0,09
VBA 8	8,2	11,0	96	159	0,04
VBA 11	11,5	10,8	96	147	0,06
VBA 15	15,2	10,9	92	104	0,18
VBA 18	18,0	10,8	96	99	0,21

[APS]/[S+VBA] = 0,2.10^{-3} ; Taux de solide = 10 $\%_m$; [a]pourcentage molaire ; [b] ajusté par ajout de soude, [VBA] = [NaOH], [c]déterminée par gravimétrie ; [d]obtenu par diffusion dynamique de la lumière avec un algorithme cumulant.

En augmentant la quantité de VBA à plus de 13 $\%_n$ les particules sont polydisperses avec un indice PDI supérieur à 0,1. Pourtant, le diamètre moyen mesuré par DLS reste faible, ce qui laisse supposer que le fort indice de polydispersité n'est pas lié à l'agrégation des particules durant la réaction, mais plutôt à la nucléation de particules de tailles différente, peut-être à cause de nucléation secondaire.

L'avancement de la réaction évolue différemment par rapport à ce qui a pu être observé avec les autres comonomères polymérisé sous leur forme protonée. En effet, les cinétiques de réaction ne présentent presque aucune variation, quelle que soit la fraction en acide VBA dans la phase aqueuse (**Figure 2.17.A**). Pourtant, les propriétés finales des particules *i.e.* la taille et le nombre de particules ne sont pas similaires (**Figure 2.18.C**). En effet, comme pour les réactions avec l'AA, l'IA et le MAA le diamètre des particules diminue avec la concentration en acide engagée tandis que leur nombre augmente.

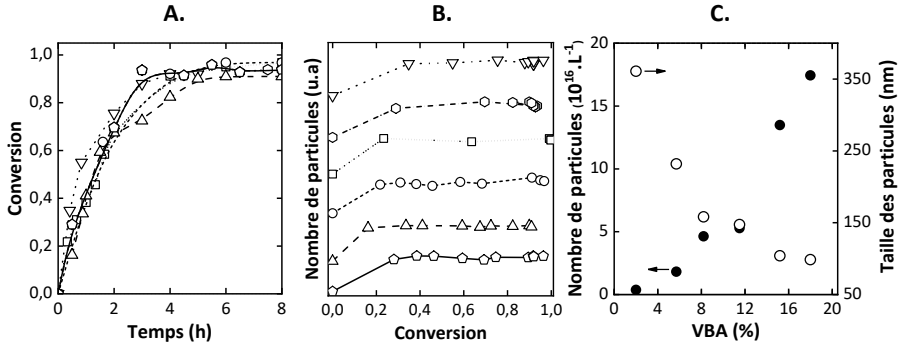


Figure 2.18. Synthèse de particules de poly(S-*co*-VBA) en émulsion sans tensioactif : **A.** Conversion en fonction du temps avec un pourcentage molaire de VBA de : (**–⬠–**) 18 %, (**- -△- -**) 15 %, (--○--) 11 %, (···□···) 8 %, (⬡) 5 % et (··▽··) 2 % ; **B.** Nombre de particules (●) et leur taille (○) en fonction du pourcentage molaire en acide, réalisé à pH > pKa_{VBA}.

Ces résultats laissent supposer que le mécanisme de nucléation des particules est différent du mécanisme homogène caractéristique des réactions présentées dans les parties précédentes. La structure amphiphile du VBA, particulièrement sous sa forme carboxylate, favorise probablement la formation de micelles dans la solution aqueuse. La nucléation des particules peut alors suivre un mécanisme micellaire ou une combinaison de phénomènes de nucléations micellaire et homogène.

Dans de telles conditions, les oligomères de styrènes formés dans la solution aqueuse migrent dans les micelles de VBA et croissent par apport de monomère. Cette hypothèse est confirmée par le nombre constant de particules au cours de la réaction (**Figure 2.18.B)** qui traduit l'absence d'étape de coagulation. Cependant même avec une nucléation de type micellaire, la cinétique de polymérisation devrait normalement être accélérée avec la concentration en VBA (qui agit comme tensioactif) car un plus grand nombre de micelles et donc de particules seraient formées[203], résultat qui est observé à la fin de la réaction (**Figure 2.18.C)**.

D'après la théorie de Smith-Ewart, le nombre de particules nuclées en polymérisation en émulsion conventionnelle peut s'exprimer en fonction de la concentration en amorceur [A] et en tensioactif [T] selon l'**Equation 8**, avec α = 0,4 et β = 0,6.

$$N_p = k \times [A]^{\alpha} \times [T]^{\beta} \qquad \textbf{Equation 8}$$

Dans notre cas, comme la concentration en amorceur est similaire pour chaque expérience, la pente de l'évolution de N_p en fonction de la concentration en VBA en échelle log-log correspond au paramètre β (**Figure 2.19**). Un coefficient de 1,5 est obtenu en excluant le point réalisé à 11 $\%_n$ de VBA qui est en dehors de la linéarité. L'écart observé avec la théorie de Smith-Ewart, peut éventuellement s'expliquer par un système de nucléation plus compliqué qu'une simple nucléation micellaire mélangeant la formation de micelles et la coagulation de particules.

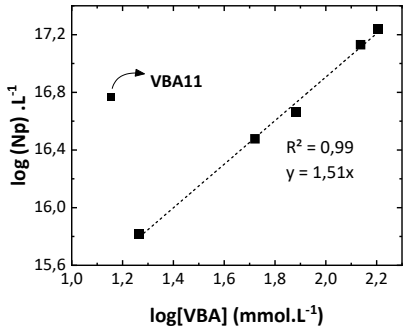


Figure 2.19. Evolution du nombre de particules en fonction de la concentration initiale en VBA en échelle log-log.

Une analyse DLS en solution, avant l'ajout de styrène dans la réaction, permet néanmoins de mettre en évidence la formation d'objets de 150 nm qui peuvent être assimilés à l'assemblage de VBA sous la forme de micelles (**Figure 2.20**).

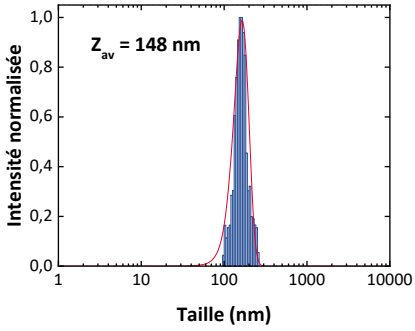


Figure 2.20. Pour l'échantillon VBA5 distribution de taille de la solution (VBA + NaOH + eau) ajustée avec une fonction gaussienne.

L'ensemble de ces résultats ne permettent pas de définir, avec certitude, le phénomène derrière la formation et la croissance des particules.

III. 2. Comparaison bilan entre comonomères acides

2. 1. Evolution des cinétiques de polymérisation avec le type de comonomère acide

L'influence de la structure du comonomère et particulièrement son hydrophobie sur la réaction est étudiée en comparant les cinétiques de polymérisation ainsi que les propriétés finales des particules. Les résultats obtenus pour les différents monomères sont rassemblés sur la **Figure 2.21**.

qui présente le nombre de particules (**A**), le temps de réaction nécessaire pour atteindre 90% de conversion (**B**) ainsi que la taille des particules finales (**C**) en fonction des différents acides. Les barres bleues et oranges correspondent respectivement aux échantillons réalisés avec 18 et 8 $\%_n$ d'acide. Ainsi, les barres d'une même couleur sont comparées pour faire ressortir l'impact du comonomère sur la réaction de polymérisation en émulsion sans tensioactif. Les comonomères sont classés de la gauche vers la droite selon leur log K_{ow}, paramètre traduisant le caractère hydrophobe ou hydrophile d'une molécule. Sur ces graphiques, les résultats pour le VBA ont été hachurés car réalisés dans des conditions de pH différentes des autres expériences.

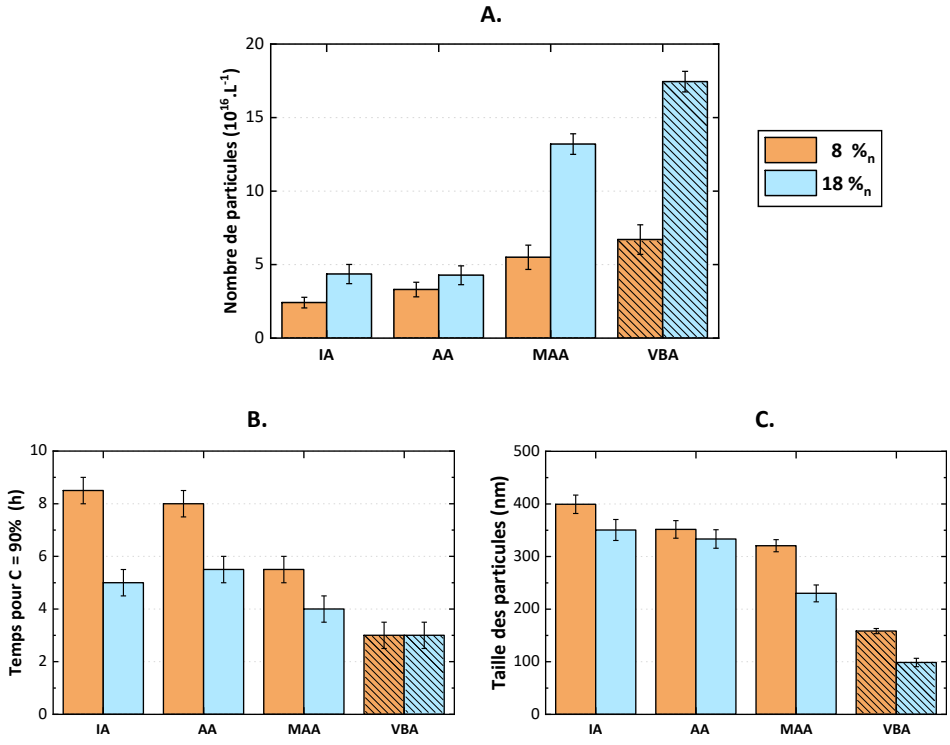


Figure 2.21. Synthèse de particules de poly(S-co-Monomère carboxylique) en émulsion sans tensioactif avec un pourcentage molaire de 18 $\%_n$ (bleu) et 8 $\%_n$ (orange) en comonomère acide. **A.** le nombre de particules ; **B.** le temps de réaction nécessaire pour atteindre 90 % de conversion ; **C.** la taille finale des particules en fonction du type de comonomère carboxylique engagé.

Outre les variations déjà présenté plus haut quand la fraction en acide évolue, il ressort ici que le nombre de particules formé augmente plus l'acide utilisé est hydrophobe. Ce qui a pour conséquence, comme évoqué dans la première partie de ce chapitre, d'accélérer la cinétique de polymérisation et de former *in-fine* des particules plus petites (à concentration en monomère hydrophobe et conversion équivalentes). Sur la base du mécanisme de nucléation homogène, la différence de nombre de particules générées pour les différents comonomères peut être expliquée de la manière suivante. Plus le comonomère acide est hydrophobe plus la précipitation des

oligomères P(S-*co*-Monomère carboxylique), formant les particules précurseurs en phase aqueuse, est « facilité » c'est-à-dire se produit pour une masse molaire plus faible. Ainsi un plus grand nombre de particules sont formées à l'issue de l'étape de nucléation.

A noter, que bien que les résultats obtenus pour le VBA et sa structure hautement hydrophobe suivent la tendance énoncée ci-dessus avec, un plus grand nombre de particules, une cinétique plus rapide et de plus petites tailles de particules, il est nécessaire de nuancer ces observations. Tout d'abord, car le VBA a été copolymérisé sous sa forme déprotonée et car les phénomènes de nucléation des particules diffèrent par rapport aux autres comonomères acides.

Afin d'étudier si l'augmentation de pH est responsable de ces différences en début de réaction, la polymérisation à pH élevé des autres comonomères acides est entrepris.

2. 2. Influence de la déprotonation du comonomère carboxylique

Dans nos résultats précédents, nous avons reporté que la polymérisation du VBA sous sa forme protonée n'avait pas été possible, les particules obtenues avec ce comonomère ont été exclusivement synthétisées à un pH au-dessus du pKa du VBA et par copolymérisation du styrène et du 4-vinylbenzoate de sodium. Au contraire, les échantillons à base d'AA, IA et MAA ont été réalisés avec un pH inferieur à leur pKa, sous leur forme protonée. En augmentant le pH au-dessus du pKA ont peut alors étudier l'influence de la forme de ces comonomères sur la réaction, cette étude a été menée pour les monomère AA et IA.

Pour éviter toute ambiguïté avec les polymères déjà obtenus avec les formes protonées des acides AA et IA, nous nommerons les formes carboxylates de sodium AA-Na et IA-Na respectivement.

Les réactions ont été réalisées avec un pourcentage molaire en comonomère variable (*i.e.* 2,0 ; 8,2 et 18,0 $\%_n$), comme précédemment le taux de solide, le ratio [APS]/[Monomères] et la quantité de styrène sont gardés constantes (respectivement 10 $\%_m$; $0{,}2.10^{-3}$ et 87 mmol). Pour chaque échantillon, les propriétés finales des particules : conversion en polymère, diamètres des particules et indice de polydispersité (PDI) sont présentés dans le

Tableau 2.7.

Tableau 2.7. Conditions de synthèse pour la copolymérisation du styrène avec l'AA et l'IA sous formes protoné et déprotoné par polymérisation en émulsion sans tensioactifs avec ajustement de pH ainsi que les propriétés finales des particules.

Echantillon	Co - monomère	Acide (%)[a]	pH	Forme de l'acide	Conversion (%)[b]	Diamètre (nm)[c]	PDI[c]
IA18	IA	18,0	2,3	Protoné	99	350	0,07
AA18	AA		2,7		94	333	0,05
IA-Na18	IA	18,0	10[d]	Déprotoné	95	502	0,04
IA-Na 8		8,2	10[d]		88	627	0,07
IA-Na 2		2,0	10[d]		82	708	0,05
AA-Na18	AA	18,0	10[d]	Déprotoné	90	469	0,09
AA-Na 9		8,2	10[d]		90	619	0,06
AA-Na 2		2,0	10[d]		88	902	0,08

[APS]/[Monomères] = 0,2.10^{-3} ; Taux de solide théorique = 10 %$_m$ [a] pourcentage molaire, [b]déterminée par gravimétrie, [c] obtenu par DLS avec un algorithme cumulant, [d]ajusté par ajout d'une solution NaOH.

Comme présenté sur la **Figure 2.22**, il est intéressant de noter que les profils cinétiques des échantillons d'IA-Na et d'AA-Na sont similaires à ceux obtenus à pH acide, et non à ceux avec du VBA (pourtant, également réalisées en condition basique), avec une accélération de la cinétique plus le pourcentage de comonomère acide augmente. Ce phénomène a également été reporté dans la littérature pour la synthèse de latexes de poly(styrène-*co*-MAA) avec un MAA partiellement neutralisé.[204,205] Ce résultat souligne que pour ces réactions, le mécanisme de nucléation semble être homogène et non micellaire. Probablement car contrairement au VBA, les formes déprotonées des AA et l'IA sont peu amphiphiles et donc, peu favorables à la formation de micelles.

En comparant les polymérisations effectuées aux différents pH mettant en jeu les AA18 et IA18 à pH3 (■) et les AA-Na18 et IA-Na18 pH 10 (□), la cinétique de polymérisation est ralentie pour les formes déprotonées. Cette variation est associée à une augmentation de la taille finale des particules et ceci est observé à la fois pour l'AA et l'IA (**Tableau 2.7**). Les formes carboxylates sont plus hydrophiles que les acides correspondants, dans le cas de la nucléation homogène, la longueur des chaines nécessaire pour atteindre j_{crit} et précipiter est alors supérieure à pH>pKa. En conséquence moins de particules sont formées et la cinétique de polymérisation est diminuée dans ces conditions de pH.

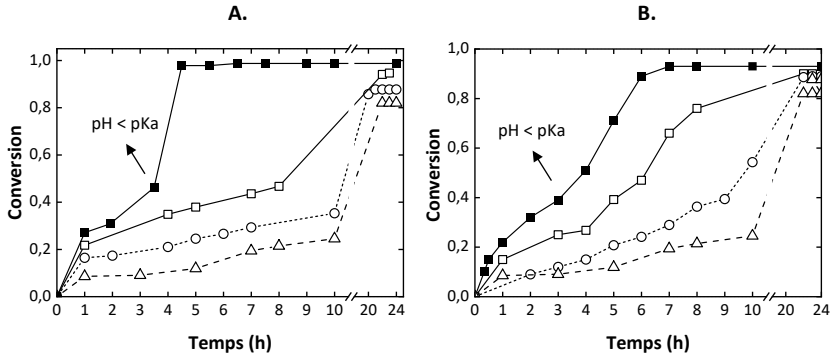


Figure 2.22. Synthèse de particules de **A.** P(S-*co*-IA) et B. P(S-*co*-AA), avec une concentration molaire en comonomère acide de : (–□–) 18 % ; (--○--) 8 % ; et (**- -△- -**) 2 % à des pH inférieurs (sigles pleins) et supérieurs (sigles ouverts) au pKa des acides.

IV. Influence du comonomère sur les caractéristiques finales des particules

Un certain nombre d'études se sont déjà penchées sur la compréhension du procédé de polymérisation en émulsion sans tensioactif avec un comonomère hydrophile. Néanmoins, peu d'informations sont fournies dans ces études sur les propriétés finales des particules et sur l'influence du comonomère acide sur ces propriétés.

Afin de mettre en évidence l'effet du comonomère acide sur les propriétés finales des particules, leur morphologie, leur aspect de surface et leur composition chimique (en surface et globale) est étudié dans les parties qui suivent. Outre permettre d'approfondir la compréhension du procédé de polymérisation en émulsion sans tensioactif, une telle étape de caractérisation permettant de définir le spectre complet des propriétés des particules synthétisés est primordiale pour pouvoir les utiliser tant que NPTs modèles.

IV. 1. Morphologies et aspects de surface des NPTs modèles

La morphologie et l'aspect de surface des différents échantillons sont étudies à la fois par microscopie électronique à balayage (MEB) et par microscopie à force atomique (AFM). L'objectif étant d'obtenir des informations à la fois sur les morphologise des particules, leur taille et leur aspect de surface. Les résultats obtenus sont présentés pour chaque couple styrène/comonomère acide engagé dans les figures : **Figure 2.23** (AA) ; **Figure 2.24** (IA) **Figure 2.25** (MAA) et **Figure 2.26** (VBA).

Les particules de polymères observées sont sphériques indépendamment du type de comonomère utilisé et de sa fraction dans la réaction. Le diamètre de chaque échantillon est mesuré à la fois par microscopie (MEB et AFM), et par DLS. La comparaison des résultats obtenus par méthodes microscopiques et par diffusion de lumière doit prendre en compte que les premières observent

des échantillons séchés tandis que la deuxième mesure un diamètre hydrodynamique en solution qui peut être influencé notamment par le déploiement des chaines présentes en surface des particules. L'ensemble de ces résultats est présenté dans le **Tableau 2.8**.

Etonnamment, le diamètre mesuré par DLS (D_{DLS}) est légèrement inférieur au diamètre mesuré en microscopie (D_{AFM} et D_{MEB}) pour presque tous les échantillons (exception faite des échantillons AA18 et AA15), cette différence étant particulièrement marquée entre les mesures AFM et DLS. Ce résultat est contraire à ce qui a été observé sur des sphères carboxylées dans la littérature où le gonflement des groupements acides en solution entraine la mesure d'une taille supérieure en DLS par rapport à la microscopie.[176]

Pour évaluer si cette différence n'était pas dû à un artéfact de mesure, le diamètre de particules de latexes standards (PSL) de 200, 350 et 500 nm utilisés pour la calibration d'appareillages ont été mesurés avec les trois méthodes. La DLS donne une taille très proche des spécifications du revendeur (202, 348 et 504), la mesure MEB est légèrement plus élevée (214, 358, 506 nm) tandis que comme pour nos échantillons, la mesure AFM est supérieure de plusieurs dizaines de nanomètres à la mesure DLS (233, 384 et 558 nm). Pour comparer la taille des particules sèches et en solution, il semble ainsi préférable d'utiliser les mesures MEB et DLS.

Tableau 2.8. Bilan de taille des particules mesurées par microscopie (MEB, AFM) et DLS pour les nanoparticules issues de la copolymérisation du styrène avec différents comonomères carboxyliques.

Comonomère acide	Pourcentage acide (%)[a]	d_{sec} (nm)[a]		d_h (nm)[b]
		MEB	AFM	DLS
IA	2	469 ±17	486 ± 5	442 ± 22
	9	397 ± 9	409 ± 2	399 ± 20
	13	391 ± 6	400 ± 24	395 ± 19
	18	377 ± 9	417 ± 21	370 ± 18
	22	342 ± 4	376 ± 9	350 ± 18
AA	9	359 ± 11	423 ± 9	352 ± 18
	13	350 ± 10	411 ± 19	343 ± 17
	18	329 ± 19	398 ± 13	340 ± 17
	22	295 ± 9	336 ± 3	333 ± 17
MAA	9	327 ± 10	344 ± 19	320 ± 16
	13	282 ± 17	317 ± 7	280 ± 14
	18	278 ± 21	287 ± 15	260 ± 13
	22	248 ± 26	270 ± 10	230 ± 12
VBA	2	382 ± 23	399 ± 35	361 ± 18
	6	260 ± 25	304 ± 19	232 ± 12
	9	181 ± 23	194 ± 21	158 ± 8
	13	152 ± 18	142 ± 48	147 ± 7

[a]Diamètre sec ; [d]Diamètre hydrodynamique

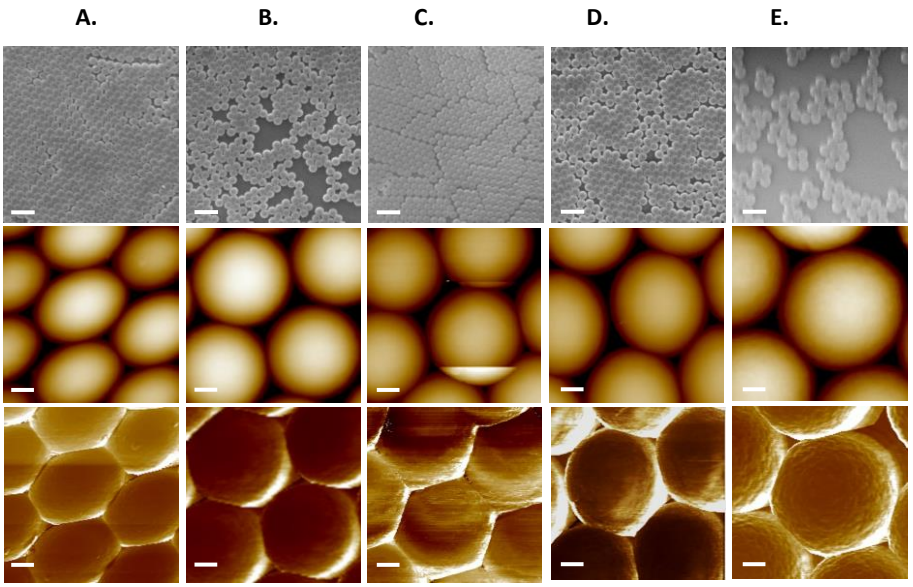


Figure 2.23. Particules de P(S-*co*-IA) pour un pourcentage molaire en IA de : **A.** 18 % ; **B.** 15 % ; **C.** 11 % ; **D.** 8 % et **E.** 2 % avec de haut en bas : image MEB (échelle = 1 µm) ; Image AFM en hauteur et en déformation (barre d'échelle = 100 nm).

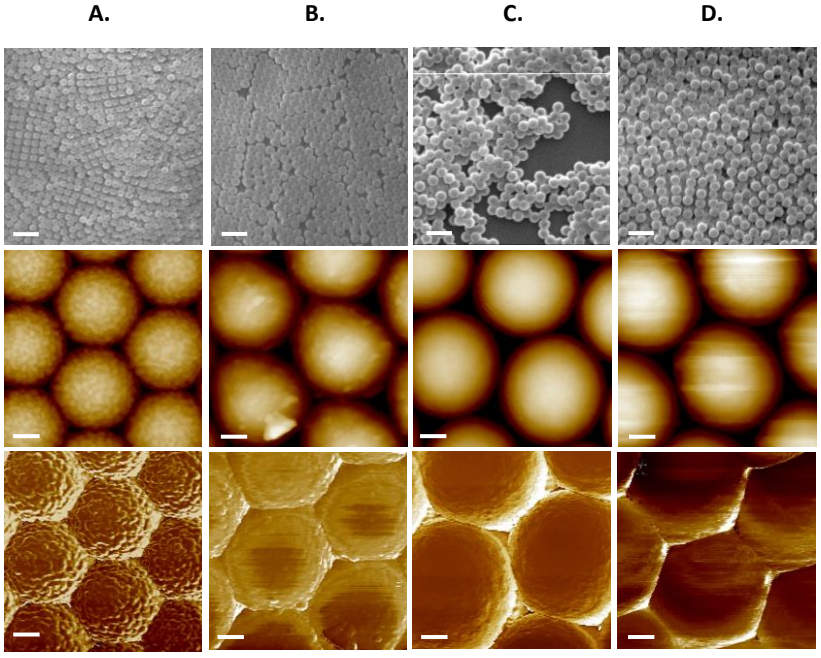


Figure 2.24. Particules de P(S-*co*-AA) pour un pourcentage molaire en AA de : **A.** 18 % ; **B.** 15 % ; **C.** 11 % et **D.** 8 % avec de haut en bas : image MEB (échelle = 1 µm) ; Image AFM en hauteur et en déformation (barre d'échelle = 100 nm).

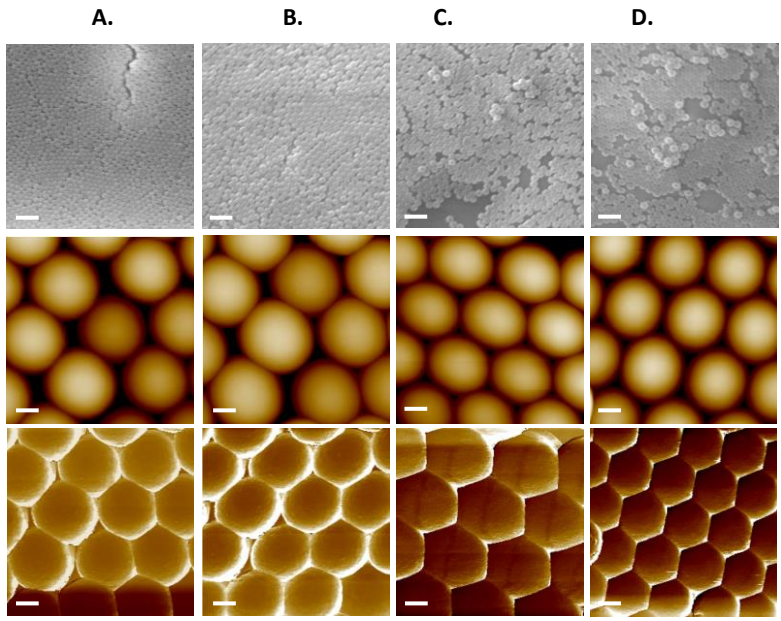


Figure 2.25. Particules de P(S-*co*-MAA) pour un pourcentage molaire en MAA de : **A.** 18 % ; **B.** 15 % ; **C.** 11 % et **D.** 8 % avec de haut en bas : image MEB (échelle = 1 µm) ; Image AFM en hauteur et en déformation (barre d'échelle = 100 nm).

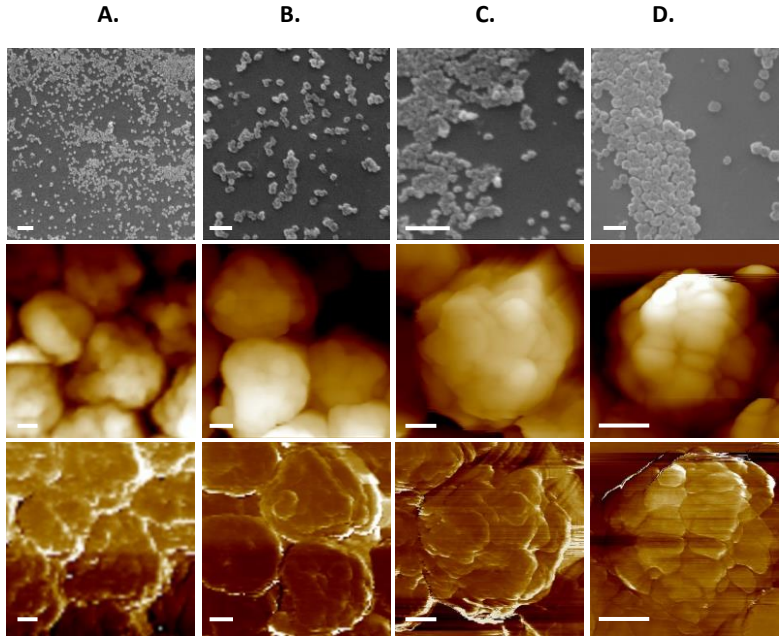


Figure 2.26. Particules de P(S-*co*-VBA) pour un pourcentage molaire en VBA de : **A.** 11 % ; **B.** 8 % ; **C.** 5 % et **D.** 2 % avec de haut en bas : image MEB (échelle = 1 µm) ; Image AFM en hauteur et en déformation (barre d'échelle = 100 nm).

En termes d'aspect de surface, on observe des différences entre les échantillons. En effet, la surface des particules est lisse avec peu de défauts, à la fois pour les échantillons réalisés avec l'IA et du MAA comme comonomère, quelles que soient les concentrations en acide (respectivement **Figure 2.23** et **Figure 2.25**).

En revanche, les échantillons réalisés avec du VBA (**Figure 2.26**) sont rugueux avec des creux et des fissures, qui semblent être aléatoirement réparties sur la surface, quelle que soit la concentration en VBA.

Tandis que, les échantillons de P(S-*co*-AA) ont une morphologie de surface qui semble être influencée par la concentration en AA dans la réaction. En effet, des hétérogénéités d'autant plus importantes que la concentration en AA est élevée sont observées : de 8 à 11 $\%_n$ en AA (**Figure 2.24.C et D**) la surface est lisse, à partir de 15 $\%_n$ (**B**) des aspérités de surface sont observable, tandis qu'a 18 $\%_n$ (**A**) la surface est totalement rugueuse avec des bosses et des creux sur l'ensemble des particules. Ces différences sont bien visibles sur le profil de rugosité en x et y réalisé en hauteur (**Figure 2.27**) avec des creux d'environ 10 nm pour l'échantillon AA18, des bosses de quelques nanomètres pour l'échantillon AA15 et enfin un profil lisse qui traduit l'absence d'aspérités de surface pour l'échantillon AA8.

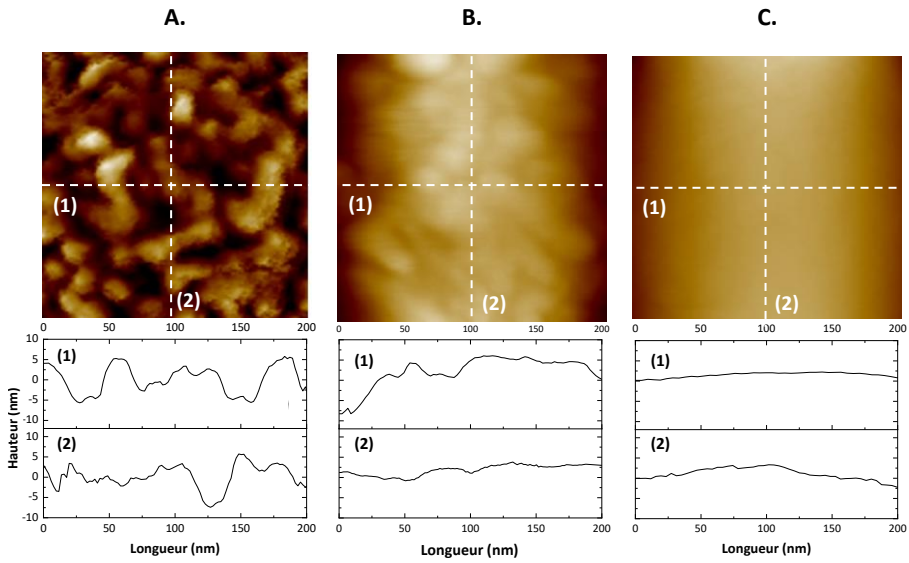


Figure 2.27. Images AFM en hauteur en haut et profil de rugosité correspondant en bas selon l'axe x (1) et y (2) des échantillons : **A.** AA18 ; **B.** AA15 ; **C.** AA8.

Dans la littérature, ce type de surface rugueuse (dit gibbeuse ou framboise) a déjà été observée dans plusieurs travaux lors de la copolymérisation en émulsion sans tensioactif du styrène avec une grande concentration de comonomère hydrophile, les excroissances formées étant riches en unités hydrophiles.[206–208] Par ailleurs, Song *et al.* sans observer directement ce phénomène ont supposé,

en étudiant la densité de site carboxyle à la surface, que l'encombrement stérique généré par les groupements PAA, lors de la polymérisation en émulsion sans tensioactifs avec le styrène, pouvait gonfler la surface des particules et former des morphologies framboises quand la densité en PAA de surface était élevée.[209]

En s'appuyant sur ces résultats, il est probable que la morphologie de surface des particules soit directement liée à la densité en groupements ou sites acides présent en surface. Cette dernière serait ainsi maximale pour les échantillons AA18 et AA15 et engendrerait par encombrement stérique des aspérités de surface. Cette hypothèse pourrait expliquer pourquoi le diamètre mesuré par DLS est supérieur au diamètre sec (D_{MEB}) uniquement pour ces deux échantillons, pour lequel les chaines riches en acides en surface s'étendraient par affinité avec la solution aqueuse générant un diamètre hydrodynamique plus important. Pour les échantillons avec du VBA, la rugosité de surface observée ne semble pas être liée aux mêmes facteurs. Les diamètres hydrodynamiques de ces échantillons ne sont pas supérieurs aux diamètres d'échantillons séchés et les particules ont des surfaces rugueuses même avec une faible concentration en monomère hydrophile. Nous supposons que cette morphologie est une singularité liée au phénomène de nucléation des particules qui diffère dans le cas du VBA.

Afin de confirmer les hypothèses émises sur la densité de sites acides en surface, la composition chimique de la surface est analysée par l'intermédiaire de différentes techniques dans la partie(**V.**).

IV. 2. Mesure de la surface spécifique

Pour quantifier la différence de rugosité observée par microscopie entre les échantillons, la surface spécifique (S_{spec}) est mesurée par adsorption d'un gaz (N_2) avec la méthode BET (Brunauer, Emett et Teller).

En plus de la surface spécifique mesurée par BET, les surfaces des échantillons sont calculées de manière théorique, en considérant une sphère sans défaut, afin d'avoir un point de comparaison. Les deux résultats sont présentés dans le **Tableau 2.9**. On constate que les échantillons observés rugueux précédemment (*i.e.* AA18, VBA5) sont ceux qui développent la plus grande surface spécifique avec respectivement 43 et 29 $m^2.g^{-1}$. De plus, ces valeurs sont bien supérieures à la surface théorique, calculée en considérant une sphère lisse (25 et 17 $m^2.g^{-1}$). En diminuant la quantité d'AA (*i.e.* 15 et 8 %) la surface se lisse (**Figure 2.27**) la $S_{spec,BET}$ diminue alors (20 et 15 $m^2.g^{-1}$) respectivement et se rapproche de la valeur théorique. Pour les autres échantillons observés lisses par AFM, les $S_{spec,,BET}$ sont également proche des valeurs théoriques.

Les résultats étant exprimés en unité de surface par gramme de particules, la valeur mesurée est dépendante de leurs tailles. En effet, plus les particules sont petites, plus la surface totale développée pour un gramme d'échantillon est grande. Ce phénomène explique la différence de

$S_{spec,BET}$ mesurée entre les particules lisses, et particulièrement la valeur importante obtenue pour l'échantillon MAA18 (24 $m^2.g^{-1}$) qui sont les particules les plus petites (220 nm).

Tableau 2.9. Surfaces spécifiques théoriques et mesurées par BET des nanoparticules issues de la copolymérisation du styrène avec différents comonomères carboxyliques.

	VBA 5	AA 18	AA 15	AA 8	MAA 18	IA 18	IA 2
$S_{théo}$ ($m^2.g^{-1}$)[a]	25	17	17	16	24	16	14
$S_{Spec\ BET}$ ($m^2.g^{-1}$)	43	29	20	15	22	15	14

[a]Calculée en considérant des sphères lisses, avec le diamètre sec mesuré par MEB.

V. Evolution des propriétés chimiques des modèles

Comme évoqué dans le premier chapitre, la connaissance de la composition chimique des échantillons utilisés en tant que NPTs modèle est primordiale afin d'évaluer les points de comparaison avec les débris environnementaux. Dans notre cas, des particules obtenues en copolymérisant le styrène et des monomères portant une fonction acide carboxyle ont été réalisés dans le but d'imiter l'oxydation de surface des débris environnementaux. Afin d'évaluer la concentration et la répartition des unités acides dans les particules, elles sont analysées par XPS, Titration, IRTF et RMN.

V. 1. Concentration et réparation des unités carboxyles

1. 1. Evolution incorporation en acide par IRTF-RTA

La composition chimique des particules est dans un premier temps déterminé par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier en mode réflectance totale atténuée (IRTF-RTA). La profondeur d'analyse de la méthode IRTF-RTA est d'environ 2-15 µm,[210] cette méthode ne permet ainsi pas de discriminer les groupements acides à la surface de ceux dans le cœur des particules. Les spectres des échantillons de P(S-*co*-Monomère Acide) réalisés avec les comonomères AA, IA, MAA et VBA sont présentés sur la **Figure 2.28**. 3 échantillons à bases d'AA (18 ; 15 et 8 $\%_n$) et 2 échantillons à base d'IA (IA18 et IA2) sont choisis pour évaluer l'influence de la concentration molaire en acide engagée dans la réaction sur la composition chimique des particules.

Les bandes à 1600 cm^{-1} et 1700 cm^{-1} sont respectivement attribuées à la vibration d'élongation des liaisons C=C du cycle aromatique et du groupe carbonyle de l'acide. Le ratio de l'intensité de ces bandes permet donc d'évaluer la quantité de styrène et d'unité acide dans les particules de manière qualitative (**Tableau 2.10**).

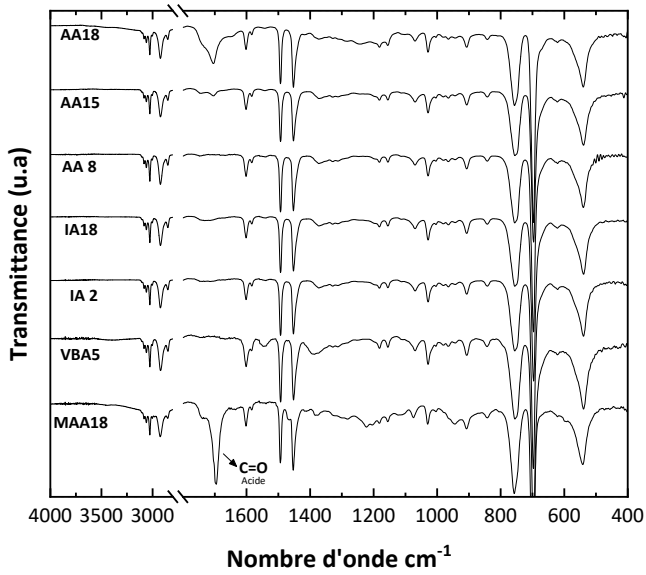


Figure 2.28. Spectre IRTF-RTA des nanoparticules issues de la copolymérisation du styrène avec différents comonomères carboxyliques.

En comparant les différents acides, on constate que le ratio I_{1700}/I_{1600} est bien supérieur pour le MAA18 (ratio de 4,0) suivie de l'AA18 (ratio de 1,6) par rapport aux autres échantillons. Pour l'IA, bien que chaque unité monomère soit constituée de 2 groupements acides l'intensité du pic à 1700 cm^{-1} est faible (0,2).

En comparant les échantillons réalisés avec des pourcentages en acides variables, on observe une nette augmentation du ratio I_{1700}/I_{1600} avec la concentration en acide pour les échantillons à bases d'AA : de 1,6 à 0,1 pour les échantillons AA18 et AA8 respectivement. Pour les échantillons avec de l'IA cette variation n'est pas observée, le ratio étant de 0,2 à la fois pour les échantillons à 2 et 18 $\%_n$ d'IA.

Tableau 2.10. Ratio entre le pic caractéristique du carbonyle de l'acide (1700 cm^{-1}) et du cycle aromatique du styrène (1600 cm^{-1}) des nanoparticules issues de la copolymérisation du styrène avec différents comonomères carboxyliques.

	AA18	AA15	AA8	IA18	IA2	MAA18	VBA5
Ratio I_{1700}/I_{1600}	1,6	0,6	0,1	0,2	0,2	4,0	0,1

Des mesures complémentaires pour déterminer de manière quantitative la composition chimique des nanoparticules sont réalisés par titration pH métrique, RMN et XPS.

1. 2. Quantification de la densité en site acide par pH-métrie

La concentration en sites acides à la surface des particules a été mesurée en titrant les dispersions de particules purifiées et en considérant que les groupements acides en surface sont les seuls accessibles pour être déprotonés lors de la mesure. Les résultats obtenus sont exprimés en densité de sites carboxyliques par nm² ainsi qu'en nombre de groupes carboxyliques par masse de NPTs respectivement à partir de l'**Equation 9** et l'**Equation 10**. Le terme $m_{ech.sec}/(V_{1\,part.} \times \rho_{PS})$ de l'**Equation 9** traduit le nombre de particules en assumant que la densité des particules est homogène. Le volume d'une particule étant calculée à partir de son diamètre hydrodynamique tandis que la surface des particules a été déterminée par BET comme présenté plus tôt. Les résultats est présenté dans le **Tableau 2.11**.

$$[COOH](mol/nm^2) = \frac{n\,COOH_{titré}}{S_{1\,part.} \times \left(\frac{m_{ech.sec}}{V_{1\,part.} \times \rho_{PS}}\right)} \qquad \textbf{Equation 9}$$

$$[COOH](mol/g) = \frac{n\,COOH_{titré}}{m_{ech.sec}} \qquad \textbf{Equation 10}$$

Avec :
- $n\,COOH_{titré}$ le nombre de groupements acides à la surface des particules déterminées par titration (mol)
- $S_{1\,part.}$ la surface spécifique d'une particule déterminée par BET (cm²)
- $m_{ech.\,sec}$ (t) la masse de particules titrées (g)
- $V_{1\,part.}$ le volume d'une particule (cm³)
- ρ_{PS} la densité du polystyrène (1,04 g/cm³)

Il est évident que l'ensemble des unités acides ne sont pas uniquement réparties à la surface des particules. En effet, lors de la nucléation et la croissance des particules, le comonomère acide dans le milieu réactionnel peut s'incorporer dans le cœur des particules, il peut également rester dans la phase aqueuse et former des oligomères très hydrophiles qui ne sont pas incorporés du tout dans les particules. Il est possible de déterminer la répartition des groupements acides entre ces trois localisations par titration. Pour ce faire, la titration de la phase aqueuse réactionnelle, séparée des particules, permet de déterminer la quantité molaire d'acide qui n'est pas incorporée dans les particules. La titration des particules purifiée donne accès aux sites acides en surface (comme présenté plus haut). Enfin la quantité molaire d'acide au cœur des particules est déduite des

quantités initiales d'acide à la surface et dans la solution aqueuse. A noter que les conversions finales ne sont pas exactement de 100 % une petite fraction de la quantité titrée dans la solution aqueuse n'est donc pas du polymère mais le monomère acide résiduel. Les résultats obtenus sont donnés en pourcentage molaire entre les trois localisations dans le **Tableau 2.11**.

Ce procédé n'a pas été appliqué aux NPTs réalisés avec du VBA car le surnageant n'a pas pu être séparé totalement des particules par centrifugation à cause de leur faible taille des particules et leur forte stabilité des avec un acide sous forme carboxylate. La purification par dialyse a également été envisagé mais cela aurait engendré une forte dilution du surnageant qui aurait empêché une titration précise.

Tableau 2.11. Concentration en sites carboxyliques à la surface des particules associée à la répartition des groupements acides entre : l'intérieur des particules, la surface et le surnageant en fonction du comonomère acide utilisé, ainsi que le potentiel zêta des particules.

Comonomère acide	χacide (%)[a]	[COOH] surface[b]		Répartition -COOH (‰)[e]			Surf/Int[f]	Potentiel zêta (mV)[g]
		/nm²	mmol/g	Surface[b]	Intérieur[d]	Surnageant[c]		
IA	2,0	5	0,10	19,7	5,0	75,3	3,9	-44
	8,2	5	0,11	5,4	6,5	88,1	0,8	-44
	11,5	6	0,14	4,3	6,5	89,2	0,7	-40
	15,2	6	0,16	3,0	7,8	89,2	0,4	-43
	18,0	6	0,17	2,6	8,6	88,8	0,3	-43
AA	8,2	5	0,12	10,8	51,7	35,5	0,5	-49
	11,5	7	0,21	18,9	41,1	40,0	0,9	-44
	15,2	12	0,46	29,4	28,9	41,7	2,1	-39
	18,0	24	1,16	46,6	10,0	43,4	4,7	-44
MAA	8,2	2	0,08	5,7	90,5	3,8	0,1	-49
	11,5	4	0,13	6,9	87,7	5,4	0,1	-47
	15,2	5	0,20	7,5	83,6	8,9	0,1	-41
	18,0	7	0,25	11,0	78,5	10,5	0,1	-44
VBA[h]	2,0	4	0,16	-	-	-	-	-38
	5,6	5	0,33	-	-	-	-	-31
	8,2	6	0,56	-	-	-	-	-27
	11,5	8	0,90	-	-	-	-	-24
AA-Na[h]	18,0	8	0,17	12,8	9,8	77,4	0,8	-41
IA-Na[h]	18,0	6	0,13	4,2	7,0	88,8	0,6	-38

[a]Pourcentage molaire ; [b]déterminée par titration pH métrique d'une dispersion de particules (1000 mg.L^{-1}) ; [c]obtenue par titration pH métrique du surnageant ; [d] déduite à partir de la quantité initiale d'acide, la quantité à la surface et dans le surnageant, ; [f]ratio entre quantité d'acide à la surface et au cœur ; [g] mesure réalisée dans une solution de PBS (1 mM) à pH 7 pour [NPTs] = 10 ppm ; [h]synthèse pH > pKa de l'acide, [e]ratio molaire

Pour chaque série de particules obtenues avec le même acide, plus la fraction en acide dans la réaction est importante plus la densité de sites carboxyliques à la surface des particules augmente à l'exception des particules réalisées avec le comonomère IA qui ne présente pratiquement pas de variation en densité de sites carboxyliques par unité de surface avec entre 5 et 6 COOH.nm^{-2}.

L'augmentation de la densité de sites à la surface pour les particules à base de AA, MAA et VBA s'explique par la formation d'une quantité plus grande d'oligomères riches en unités acides au début du procédé, ces derniers pouvant ensuite être localisés à la surface des particules. L'IA quant à lui, présente une hydrophilie importante avec ses 2 groupements carboxyliques par unité monomère, les oligomères d'unités acides restent dans la phase aqueuse (près de 90 % pour les acides avec plus de 9 $\%_n$ et 75 $\%_n$ pour l'échantillon IA2). Seule une petite fraction d'IA est incorporée dans les particules certainement durant l'étape de nucléation et de coagulation des particules. L'augmentation de la quantité d'IA dans la réaction n'engendre qu'une très faible variation d'incorporation de ces unités au sein des particules mais augmente fortement la formation de polymères très hydrophile en phase aqueuse.

Pour confirmer ces observations, la mesure du potentiel zêta représentant la charge électrique entourant les particules est réalisée dans une solution de PBS à pH 7. Les résultats sont présentés sur le **Tableau 2.11**. Le potentiel zêta est quasiment similaire (≈ 44 eV) pour les échantillons réalisés avec des pourcentages variables en IA, confirmant ainsi la faible évolution en sites carboxyliques pour ces échantillons. Les particules synthétisées avec les autres comonomères i.e. AA, MAA et VBA ont un potentiel zêta qui évolue sans tendance particulière. Ce résultat semble contre intuitif, une augmentation de la charge en surface étant attendue avec le nombre de fonction acide en surface. Cette variation pourrait être influencée par les groupements acides présents au cœur des particules.[211]

L'hydrophobie de l'acide a une influence directe sur sa répartition dans les particules. En effet, la fraction de groupements acides localisés à l'intérieur des particules évolue dans le sens MAA > AA > IA soit de l'acide le plus hydrophobe vers le plus hydrophile. Cette différence est significative, par exemple, pour les synthèses à 18 $\%_n$ d'acide, une minorité (8,6 %) finit au cœur des particules pour l'IA contre 10,0 % pour l'AA et jusqu'à 78,5 % pour le MAA. Le phénomène inverse est observé pour la répartition des unités acides dans la phase aqueuse qui représente une grande majorité (88,5 %) pour l'IA, contre seulement 43,4 % et 10,5 % pour respectivement l'AA18 et le MAA18.

Durant la copolymérisation, le MAA tend à migrer dans les particules gonflées durant l'étape de croissance des particules à l'inverse l'IA et l'AA qui polymérisent préférentiellement dans la phase aqueuse ou à l'interface particule / phase aqueuse. Par conséquent, pour un même ratio, les particules de copolymère P(S-*co*-MAA) contiennent plus d'unités acide au cœur des particules, mais moins à la surface des particules que les échantillons de P(S-*co*-AA) par exemple.

Ce raisonnement est confirmé par les résultats des titrations de l'échantillon AA-Na (synthétisé à un pH supérieur au pKa de l'acide) en comparaison de l'échantillon réalisé à pH acide. En effet, la déprotonation de l'acide augmente son hydrophilie durant la polymérisation,[212] d'avantage d'unités AA ont alors tendance à se propager dans la phase aqueuse (+ 27 %), cela conduit inévitablement à moins d'AA à la surface (- 33,8 %) et au cœur des particules (- 0,2 %) comme le montre le **Tableau 2.11.**

Comme supposé lors de l'étude de la morphologie des particules, les différences de rugosité entre les échantillons peuvent être corrélées avec la densité de sites présents en surface. En effet, la surface occupée par un groupement carboxyle à la surface d'une particule sphérique lisse est de 9 Å² selon Goodwin *et al.* ce qui représente 11 groupes par nm². Or, pour les échantillons AA15 et AA18 observés rugueux (**Figure 2.27**), 12 et 24 groupements -COOH par nm² ont été mesurés respectivement. Pour ces particules, nous supposons donc que la migration de chaines de polymère riches en AA vers la surface est si importante que la surface ne peut rester lisse. L'encombrement stérique des chaines engendre alors la formation d'aspérités de surface qui augmentent la surface spécifique des échantillons comme observé par BET.

L'évolution de la morphologie au cours de la réaction (pour l'échantillon AA18) présenté dans la première partie de ce chapitre (rappelée sur la **Figure 2.29)** alimente cette hypothèse, la rugosité de surface apparaissant après plus de 5 h de réaction au moment où la concentration en sites fonctionnels dans les particules augmente : 2,6 % à 5 h ; 5,4 à 6 h et 11 % à 7 h de réaction. Pour les autres particules, la limite théorique de 11 groupements COOH par nm² n'est pas atteinte ce qui peut expliquer leur surface lisse et homogène observé par microscopie. L'exception persiste pour les particules obtenues avec le VBA a pH élevé, même si les particules présentent une densité de sites en surface relativement faible, elles présentent une surface rugueuse. Pour ce dernier un effet lié à la nucléation est sans doute responsable de cette morphologie rugueuse, comme proposé dans une partie antérieure dans ce chapitre.

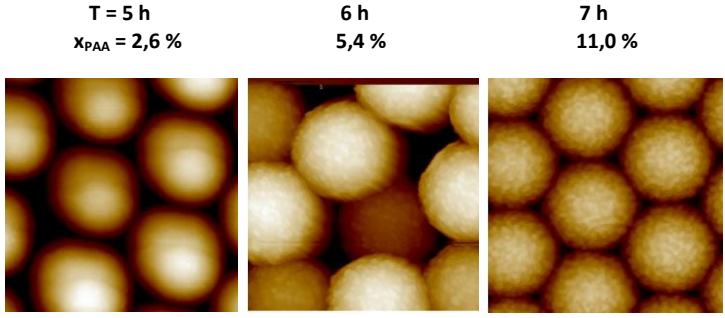


Figure 2.29. Images AFM en hauteur de l'échantillon AA18 à différents instants de la réaction avec la concentration molaire en PAA (déterminée par RMN ^{1}H) correspondantes.

Afin de confirmer les variations de densité de sites carboxyliques observées par titration pH métrique, des analyses complémentaires ont été menées. La concentration en groupements carboxyle en surface a également été déterminé par spectroscopie photoélectronique X (XPS) tandis que la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) a été employée pour évaluer la quantité d'unité acides dans les particules (intérieure et surface).

1. 3. Mesure d'extrême surface par spectroscopie photoélectronique X

L'analyse spectroscopie photoélectronique X (XPS) est adaptée pour mesurer de manière quantitative la composition chimique sur une profondeur de 10-15 nm. Le détail de la préparation des échantillons et du protocole expérimental est détaillé en **Annexe 1**. Dans un premiers temps une comparaison entre 2 échantillons obtenus avec le même comonomère carboxylique est proposée. Les particules AA18 et AA8 sont choisies, elles contiennent le même comonomère tout en ayant des concentrations en acide carboxylique de surface bien distinctes selon les résultats des titrations pH métrique.

Les spectres généraux de ces deux échantillons sont à retrouver sur la **Figure 2.30**.**B** et **C**. Les éléments principaux détectés à la surface des nanoparticules sont le carbone et l'oxygène, en cohérence avec la structure des monomères utilisées (**Figure 2.30.A**).

Les spectres à haute résolution des pics C1s du carbone montrent la présence de 4 types de carbone à une énergie de liaison (EL) de 285,0 ; 285,8 ; 289,5 et 291,6 eV. Ces composantes sont attribuées respectivement aux carbones : **C**-**C** / **C**-H (chaine carbonée du polymère et carbones de contamination) ; **C**-COO (carbone en α du groupement carboxyle ; **C**OO (carbone du groupement carboxyle) et π- π* (interaction entre cycle aromatique des unités PS). Pour une meilleure lecture des résultats, les composantes sur les spectres XPS sont colorées comme les atomes de la structure semi-développée du polymère de la **Figure 2.30.A.**

Le spectre O1s est constitué des 2 composantes à une EL de 532,5 et 533,9 eV, attribuées respectivement aux oxygènes **O**=C et **O**-C du groupement carboxyle. Ces observations confirment la présence d'unité AA à l'extrême surface des particules de copolymères.

Les détails des quantifications élémentaires sont reportés dans le **Tableau 2.12**. On observe tout d'abord que, dans les deux échantillons, le pourcentage atomique de la composante **C**OO est similaire à celui de la composante **C**-COO, ainsi qu'aux deux composantes de l'oxygène (**O**=C et **O**-C). Cela signifie que ces quatre groupements sont présentes en quantités équivalentes sur les échantillons analysés. Un tel résultat est cohérent avec la structure atomique de l'acide acrylique et confirme bien sa présence en surface des particules.

Les pourcentages atomiques des 4 composantes caractéristiques de l'acide acrylique sont supérieures pour l'échantillon AA18 par rapport à AA8 indiquant une densité en sites acides carboxyles plus faible pour ce dernier. De plus, le pourcentage atomique des carbones COO est 4 à 5 fois supérieurs pour l'échantillon AA18 que pour le AA8 et ce résultat est en accord avec celui obtenu par titration pH métrique (24 $COOH.nm^{-2}$ contre 5 $COOH.nm^{-2}$ pour respectivement les particules AA18 et AA8).

A l'inverse, le pourcentage atomique de la composante π- π* augmente quand la fraction en AA est plus faible dans la réaction (5,6 % et 1,3 % pour les échantillons AA8 et AA18 respectivement). Cette

variation est explicable par le fait que le PS est détecté en quantité supérieure car il y'a moins d'unité acide en surface.

Tableau 2.12. Détails des quantifications pour les régions C1s et O1s des spectres de hautes résolutions des particules AA18 et AA8.

Région	EL (eV)	LMH (eV)	%at. Conc		Affectation
			AA18	AA8	
C1s	285,0	1,3	65,3	85,9	C-C / C-H
	285,8	1,3	8,8	2,1	C-COO
	289,5	1,5	8,8	1,9	COO
	291,6	1,3	1,3	5,6	π- π*
O1s	532,5	1,8	7,9	2,2	C=O
	533,9	1,8	7,9	2,2	C-O

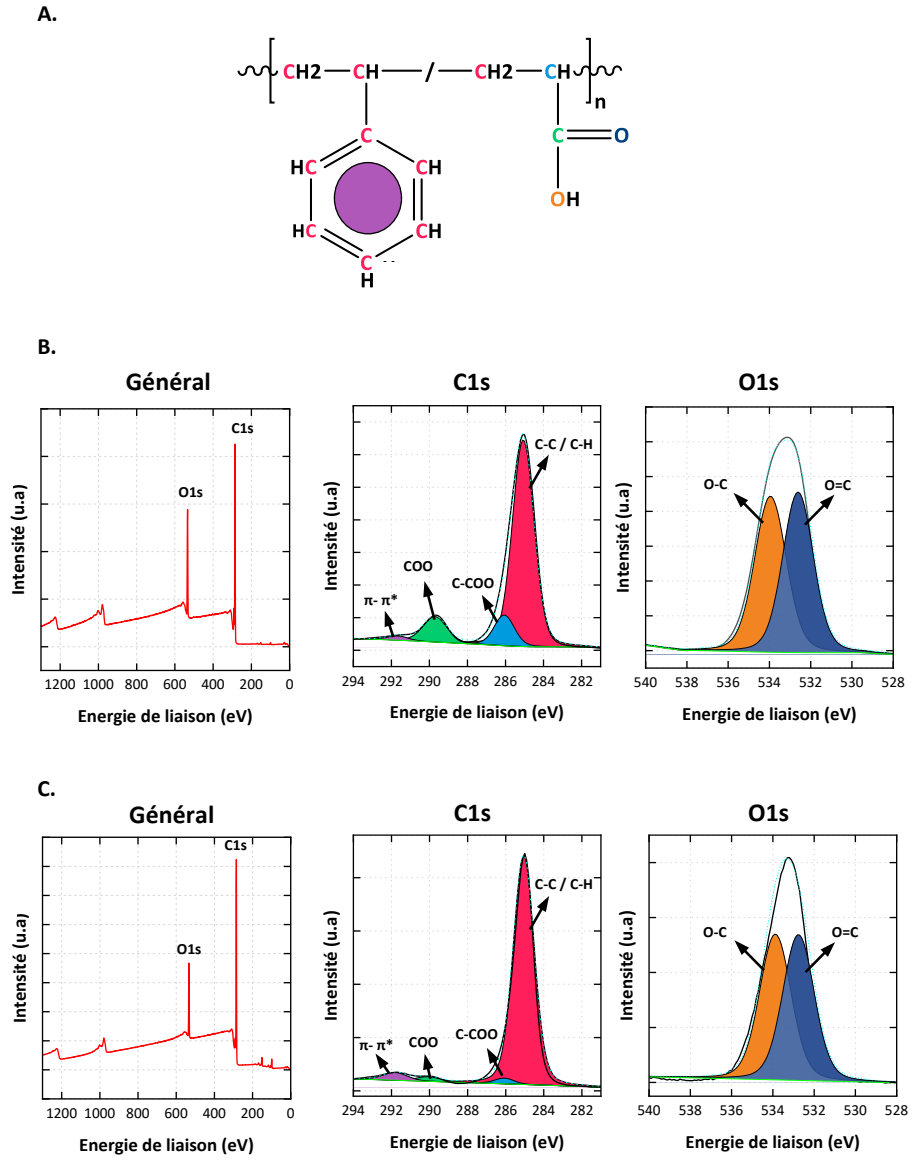


Figure 2.30. A. Formule semi développée du P(S-*co*-AA) avec les atomes de couleur correspondante aux composantes sur les spectres XPS pour les échantillons : **B.** AA18 **C.** AA8

Des résultats similaires sont observés pour les spectres des nanoparticules générés avec de l'acide IA, MAA ou VBA en tant que comonomère carboxylique (**Figure 2.31**.).En effet, le pourcentage atomique correspondant aux carbones COO est assez similaire pour les particules réalisées avec du MAA et IA à 18 $\%_n$ (respectivement 3,6 et 3,9 %) (**Tableau 2.13**.), la différence entre les deux était également mesurée proche par titration (respectivement 7 $COOH.nm^{-2}$ et 6 $COOH.nm^{-2}$).

Tandis que pour les particules de VBA (5 $\%_n$), la fraction en groupement carboxyle est plus faible (1,2 %), traduisant une fonctionnalisation moindre en surface. La composante à 537,5 eV sur le spectre de ce dernier (**Figure 2.31.C**) correspondant à un reste de sodium, issu de l'étape de synthèse, pour augmenter le pH réactionnel.

Région	EL (eV)	LMH (eV)	%at, Conc			Affectation
			IA18	MAA18	VBA5	
C1s	285,0	1,3	80,5	83,2	89,0	C-C / C-H
	285,8	1,3	3,9	3,6	1,2	C-COO
	289,5	1,5	3,9	3,6	1,2	COO
	291,6	1,3	3,4	2,4	4,7	π- π*
O1s	533,5	1,8	4,2	3,5	1,8	C=O
	533,9	1,8	4,2	3,6	1,8	C-O

Tableau 2.13. Détails des quantifications pour les régions C1s et O1s des spectres de hautes résolutions des latexs IA18, MAA18, VBA5.

Finalement, comme pour la titration, l'échantillon le plus fonctionnalisé en surface est celui réalisé avec 18 $\%_n$ d'acide acrylique, les autres échantillons analysés (AA8, MAA18, IA18 et VBA5) ont comme déterminé par pH-métrie, une densité de site assez similaire.

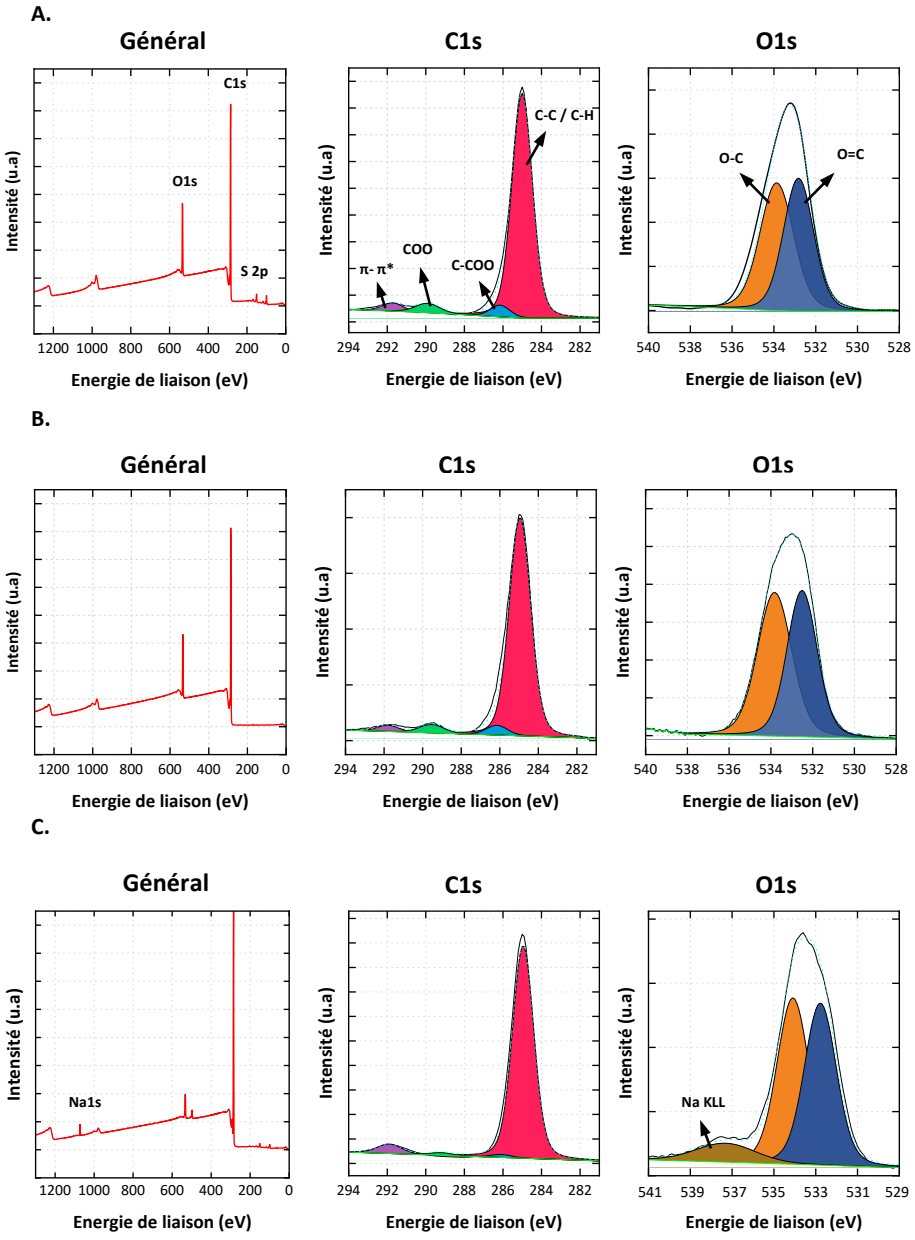


Figure 2.31. De gauche à droite : spectre général, spectre de haute résolution C1s et O1s des échantillons : **A.** IA18 **; B.** MAA18 et **C.** VBA5 obtenu par XPS.

1. 4. Mesure de la fraction d'acide dans les copolymères par RMN ^{1}H

Pour une analyse RMN en phase liquide, les particules doivent être solubilisées, l'ensemble des chaines de polymères sont alors libres et accessibles. La composition des particules obtenue par RMN correspond donc à la fois aux chaines de polymères localisées à la surface et à l'intérieur des particules sans différentiation.

Les spectres RMN des nanoparticules réalisés avec les différents comonomères acides sont similaires (**Annexe 2.2**), leurs structures étant proches. Ils sont constitués d'un pic large autours de 6-7 ppm caractéristique de l'aromatique des unités styrènes (5 hydrogènes) ainsi que des pics entre 1 et 2,5 ppm attribués aux hydrogènes de la chaine carbonée principale. Comme expliqué dans la première partie de ce chapitre (**II. 3**), le pourcentage molaire d'acide dans les chaines de polymère est déterminé en comparant les aires d'un hydrogène du PS à celui de l'acide ($H_{Acide}/(H_S + H_{Acide})$).

Les pourcentages entre ces deux protons sont présentés pour les différents comonomères acides sur le **Tableau 2.14**. Comme pour les analyses précédentes la quantité de polystyrène dans les échantillons diminue au profit du comonomère acide avec la quantité en acide. Par exemple, pour l'échantillon AA18 plus de 11 $\%_n$ de PAA est quantifié dans les particules tandis que seulement 5 % sont obtenus pour l'échantillon AA8. Comme précédemment, ce résultat n'est pas observé pour les échantillons à base d'IA, l'échantillon IA2 et IA18 ayant tous les deux un pourcentage en acide proche de 2 $\%_n$. La quantité faible observée pour les échantillons à base d'IA peut s'expliquer par la concentration importante en oligomère qui reste dans la solution aqueuse. La faible quantité en acide dans ces particules est corrélée à la concentration importante en oligomères résiduels en phase aqueuse et discuté plus haut. A l'inverse, le MAA18 contient une forte quantité d'acide (15 $\%_n$) peut être liée à la fraction importante de MAA enfoui dans les particules à cause de son hydrophobie importante.

Les résultats de RMN peuvent être comparés avec les analyses de titration. En effet, en connaissant la quantité initiale de réactif et en considérant que la conversion proche de 100 % traduit une quantité en polyacide proche de la quantité en monomère initial, il est possible d'exprimer les pourcentages molaires$_{RMN\,(x)}$ en pourcentage molaire d'acide localisé dans les particules (surface et cœur), au travers de l'**Equation 11**. Ces résultats sont également présentés dans le **Tableau 2.14**.

Les résultats de répartition des groupements carboxyles sont relativement similaires à ceux obtenus par titration pH métrique (**Tableau 2.11**.) avec notamment pour l'échantillon AA18 61 % d'unités AA dans les particules contre 56,6 % par titration ou encore 83,2 % contre 89,5 % pour le MAA18.

$$\%_{mol\ particule} = \frac{xPacide_{RMN}}{xacide_{\,(t=0)}} \qquad \textbf{Equation 11}$$

Avec : - $xPacide_{RMN}$ le pourcentage molaire en comonomère acide dans les particules mesuré par RMN

- $xacide_{(t=0)}$ le pourcentage molaire en comonomère acide initiale

Tableau 2.14. Pourcentages molaires entre unités styrène et acide déterminés par RMN ^{1}H ainsi que la répartition des groupements acides pour les nanoparticules réalisées avec différents comonomères carboxyliques.

Echantillons	x_{PS}	x_{Pacide}	Répartition -COOH (%$_n$)	
			Surface + Intérieur[a]	Surnageant[b]
AA18	0,89	0,11	61,0	39,0
AA8	0,95	0,05	60,5	39,5
IA18	0,98	0,02	10,9	89,1
IA2	0,99	0,01	20,4	79,6
MAA18	0,85	0,15	83,2	16,8

[a]obtenue via l'équation Equation 11 ; [b] déduit à partir de la quantité à la surface + intérieur.

Bilan

Plusieurs points ont été établis sur l'étude de la réaction de polymérisation en émulsion sans tensioactif du styrène avec un comonomère carboxylique :

- La formation des particules suit un phénomène de nucléation homogène reposant sur la formation d'une grande quantité de particules précurseurs (pour une conversion inférieure à 15 %) puis sur leur agrégation (entre 15 et 20 % de conversion) conduit à la formation de particules stables dites primaire qui croissent ensuite par diffusion d'unités monomères. Le nombre de particules formées au début de la réaction influence la cinétique de polymérisation et la taille des particules finales. Tous ces paramètres ont été étudiés en détail avec l'analyse du mécanisme de polymérisation pour chaque couple styrène/acide carboxylique pour différents ratios et à différents pH.

- L'utilisation de comonomère carboxylique AA ; IA ; MAA et VBA nous a permis de mettre en évidence que le nombre de particules formé augmente à la fois avec la concentration en comonomère acide dans la réaction et avec l'hydrophobie du comonomère. L'hydrophobie du comonomère influence les propriétés chimiques et morphologiques finales des particules. Ainsi des particules avec des diamètres compris entre 150 et 900 nm ; des densités en sites acides en surface variables (24 à 5 $COOH.nm^{-2}$) et de surfaces lisse ou rugueuse ont été obtenues.

- Les particules obtenues sans tensioactif et avec des fonctions acides en surface (assimilables à l'oxydation de surface des débris environnementaux) peuvent être considérées comme des nanoplastiques modèles. Les méthodes optimisées dans nos travaux permettent de faire varier les tailles, de plus la fonctionnalisation de surface, la rugosité de surface, la porosité et la stabilité sont connues. Les échantillons monodisperses sont particulièrement intéressants pour toutes les études d'interactions pour lesquelles la chimie de surface et la surface spécifique des échantillons sont des paramètres qui doivent être connus et maîtrisés.

Chapitre 3.

INTERACTIONS ENTRE NANOPLASTIQUES MODELES ET POLLUANTS ORGANIQUES / INORGANIQUES

CHAPITRE 3. INTERACTIONS ENTRE NANOPLASTIQUES MODELES ET POLLUANTS ORGANIQUES / INORGANIQUES 110

I. Partie expérimentale....115

I. 1. Matériels 115

I. 2. Méthodes 115

II. Polluants éléments traces métalliques et NPTs....119

II. 1. Interactions dans l'environnement 119

II. 2. Introduction de l'étude....121

II. 3. Evaluation de l'adsorption du cuivre à la surface des NPTs....123

II. 4. Détermination de la quantité de métal totale sorbée par les NPTs....132

III. Etudes des interactions entre NPTs et polluants organiques 135

III. 1. Polluants organiques et NPTs 135

III. 2. Etude de la cinétique d'adsorption 137

III. 3. Influence de la densité de sites acides sur la sorption de polluant....138

III. 4. Influence de la charge portée par le polluant sur l'adsorption....141

III. 5. Influence des groupements acides en surface des NPTs modèles....144

Introduction

Dans l'environnement, les débris peuvent interagir avec toutes sortes de polluants chimiques présents dans le milieu comme les polluants organiques persistants (POPs) ou les polluants métalliques. De par leur nature hydrophobe avec une surface qui peut être oxydée, les plastiques dégradés dans l'environnement favorisent l'accumulation de ce type de contaminant à leurs surfaces. Ce phénomène est particulièrement problématique pour les nanoplastiques (NPTs) car leur surface spécifique est, de par leur faible taille, bien supérieure à celle des débris plastiques de plus grande dimension. Les NPTs ont donc statistiquement plus d'interactions avec les autres polluants, leur capacité de sorption est donc potentiellement plus élevée. A tel point que les préoccupations concernant les NPTs découlent autant de leurs propriétés intrinsèques que de leur potentiel à être des vecteurs de polluants.

Parmi les molécules catégorisées comme polluants, les POPs représentent l'une des catégories les plus préoccupantes car ils peuvent s'avérer extrêmement nocifs pour l'environnement et les espèces avec lesquelles ils entrent en contact, tout en étant persistant dans les milieux naturels.[213] Dans cette catégorie de polluants, de nombreuses études se sont déjà intéressées aux interactions entre des POPs comme les polychlorobiphényles (PCBs) et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs) avec des NPTs.[214]

Outre les POPs d'autres substances organiques émergentes comme les produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP), maintenant détectés dans l'environnement, sont également préoccupantes.[215] Pourtant, très peu d'études se sont intéressées à leurs interactions avec les NPTs. Au-delà des polluants organiques, les débris plastiques ont également une affinité particulière avec les métaux traces tels que le cadmium, le plomb, le brome, les oxydes de fer, le cuivre, le zinc, le cobalt, le nickel ou l'arsenic.[216,217]

Les phénomènes d'interactions entre les polluants organiques ou métalliques et les débris plastiques peuvent être d'origine physique ou chimique. L'adsorption physique (physisorption) est basée sur des interactions faibles et donc réversibles tandis que l'adsorption chimique (chimisorption) repose sur des liaisons covalentes entre les composés. Les interactions entre les NPTs et les polluants dans l'environnement sont en grande majorité de type physique. Comme présenté sur la **Figure 3.1**, six types d'interactions non covalentes sont possibles, à savoir les interactions hydrophobes, électrostatiques, les forces de Van der Walls, les liaisons hydrogènes, les interactions π- π ou des phénomènes de piégeage dans les aspérités des débris.[218]

D'autres facteurs relatifs aux milieux environnants influencent la sorption de polluants et doivent donc être pris en compte comme la chimie de surface des NPTs sous-entendu l'état de dégradation[217], le pH du milieu[219], la salinité[216] ou encore le temps d'exposition.[220]

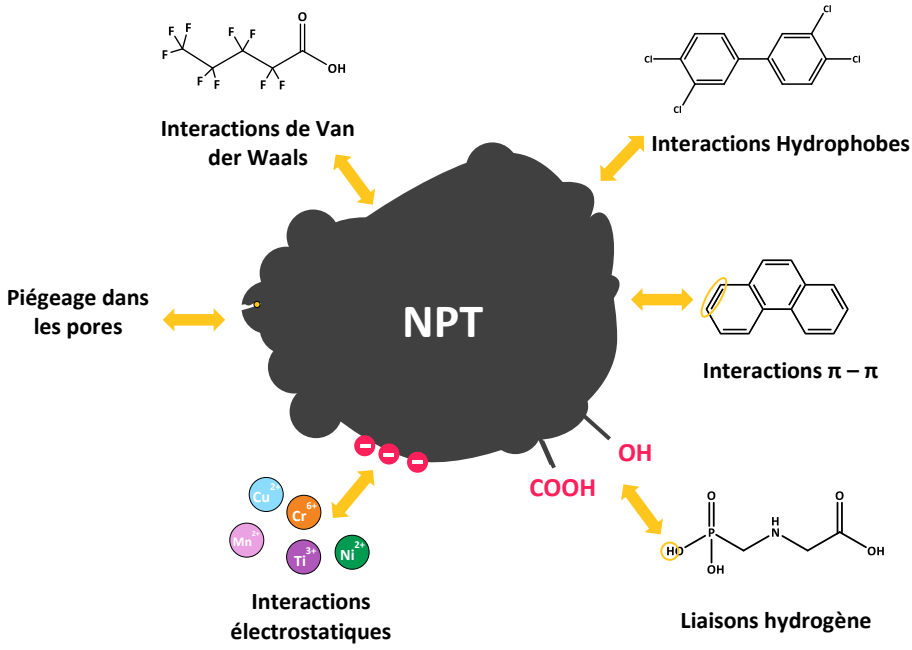


Figure 3.1. Représentation schématique des différents types d'interactions entre polluants organiques/métalliques et un NPT, adapté depuis la référence 214.

Lorsqu'ils sont adsorbés sur les NPTs, les polluants peuvent être transportés le long de la colonne d'eau, dans les sédiments ou être assimilés par les organismes. En effet, à cause de leur petite taille , les NPTs peuvent potentiellement traverser la barrière biologique des espèces et s'accumuler dans leurs organes. Ainsi les NPTs facilitent l'entrée de substances toxiques dans les cellules ou les organismes, le terme "effet cheval de Troie" est utilisé dans la littérature pour décrire ce phénomène. La toxicité des NPTs est alors régulée à la fois par leurs capacités d'adsorption et de désorption des polluants dans les organismes.

Dans ce contexte, l'objectif de ce troisième chapitre est d'étudier les capacités des NPTs à être des vecteurs de polluants. Pour cela, les propriétés de sorption à la fois de polluants métalliques et organiques sur des NPTs modèles sont évaluées. Les particules obtenues par polymérisation en émulsion sans tensioactif du styrène avec différents comonomères acides qui ont été présentés dans le chapitre précédent sont ici utilisées en tant que NPTs modèles. Leurs différences en termes de densité de sites carboxyle à leur surface, du type de fonction acide ou de rugosité permettent d'étudier l'influence de ces paramètres sur la sorption des polluants.

Ce chapitre est organisé en deux parties distinctes :

Dans un premier temps, les propriétés de sorption d'un polluant métallique (le cuivre) sur des NPTs sont étudiées. Une attention particulière est portée sur la discrimination des interactions se

déroulant en surface et au cœur du NPTs. Pour répondre à cette problématique, différentes techniques permettant d'analyser de façon dissociée la surface des modèles et leur globalité sont mises en œuvre.

Dans une seconde partie, les interactions entre différentes molécules organiques entrant dans la catégorie des PPSPs et la surface des NPTs sont caractérisées. Pour cela, l'influence de plusieurs paramètres sur la sorption avec la surface des NPTs sont étudiés *i.e.* la densité de groupements carboxyles, la charge de la molécule polluante, le type de fonctions acides en surface ou encore le pH du milieu.

I. Partie expérimentale

I. 1. Matériels

Le nitrate de cuivre (II) hydraté (($Cu(NO_3)_2.xH_2O$, Sigma Aldrich), l'acide nitrique (HNO_3 , ≥ 99,9 %, Sigma Aldrich), l'hydroxyde de sodium (NaOH ≥ 98 %, ABCR), l'acébutolol hydrochlorique (≥ 99,9 %, ABCR), la caféine anhydre (≤ 100 %, Sigma Aldrich), la 2-phényléthylamine (≤ 100 %, Sigma Aldrich) et l'ibuprofène (≤ 100 %, Sigma Aldrich) ont été utilisés sans purification particulière. L'eau milli-Q de résistivité de 18,2 MΩ.cm à 25 °C) a été utilisées.

Les particules AA18, AA15, AA8, IA18, MAA18 et VBA5 réalisées dans le chapitre 2 par polymérisation en émulsion sans tensioactif sont utilisées dans ce chapitre comme NPTs modèles, leurs propriétés sont rappelées dans le **Tableau 3.1**. Ces modèles fonctionnalisés en surface par différents monomères acides carboxyliques pour reproduire l'oxydation de surface des débris ayant séjourné dans l'environnement sous rayonnement UV présentent l'avantage de ne pas contenir d'additif pouvant être à l'origine d'erreurs d'interprétations.

Tableau 3.1. Rappel des propriétés des particules utilisées en tant que NPTs modèles dans ce chapitre.

NPTs Modèles	Comonomère Acide	Acide (%)[a]	Diamètre (nm)[b]	S_{spec} ($m^2.g^{-1}$)[c]	[COOH][d] /nm²
AA18	Acrylique	18	333	29	24
AA15		15	340	17	12
AA8		8	352	15	5
IA18	Itaconique	18	350	15	6
MAA18	Méthacrylique	18	230	22	7
VBA5	Vinylbenzoïque	5	290	43	5

[a]Pourcentage molaire ; [b]obtenu par DLS ; [c]obtenue par BET ; [d]obtenue par titration pH-métrique.

I. 2. Méthodes

2. 1. Etude de l'interaction entre NPTs et Cuivre

- **Exposition au cuivre**

Une solution mère de cuivre (40 $g.L^{-1}$) préparée en solubilisant du ($Cu(NO_3)$) dans de l'eau milli-Q et une solution de NPTs (80 $g.L^{-1}$) sont utilisées pour préparer des dispersions NPTs/Cuivre avec différentes concentrations (40/2 $g.L^{-1}$; 4/0,2 $g.L^{-1}$ et 0,4 /0,02 $g.L^{-1}$). Le pH du mélange est mesuré à 3. Afin d'étudier l'influence de la déprotonation des acides à la surface des NPTs, le pH est ajusté à 5 avec une solution de NaOH (1 M). Le mélange Cu/NPTs est ensuite laissé sous agitation pendant 144 h (6 jours) à température ambiante. Des prélèvements à 24, 48h et 144 h sont réalisés puis purifiés et redispersés 3 fois dans de l'eau milli-Q par centrifugation (Beckman Avanti J-30I) à 15000 $tr.min^{-1}$ pendant 30 min. Le surnageant est remplacé par la même quantité d'eau milli-Q après chaque centrifugation. Le surnageant de la première centrifugation est collecté pour être

analysé par ICPMS tandis que 50 µL de la dispersion de particules, purifiées par 3 cycles de centrifugations, est déposée par drop casting sur un wafer en silice de 10 mm² préalablement nettoyée par exposition UV/Ozone pendant 15 min. Le dépôt est ensuite analysé par XPS et TOF-SIMS. Les différentes étapes du procédé sont résumées sur la **Figure 3.2**.

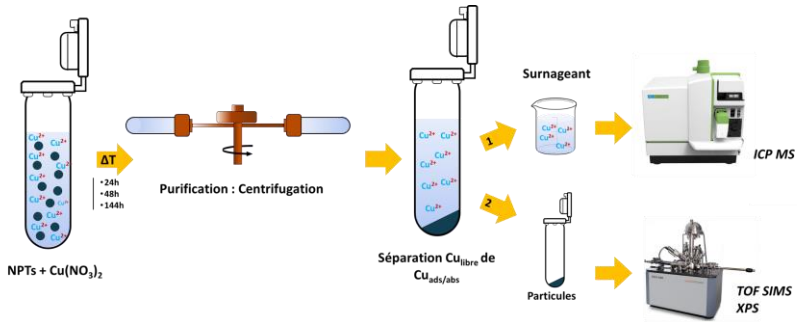


Figure 3.2. Représentation schématique du protocole d'exposition et d'analyses des NPTs avec le cuivre.

- **Spectrométrie photoélectronique X (XPS)**

Les mesures XPS sont réalisées sur un spectromètre Thermo K-alpha (Thermo-Fisher) connecté à une boite à gants sous atmosphère argon et équipé d'un monochromateur de la raie Kα de l'aluminium (hv = 1486,6 eV). Les spectres sont réalisés avec une énergie de passage constante (Pass Energy) de 20 eV sur une zone ellipsoïdale de 200 x 400 µm. La pression résiduelle dans la chambre d'analyse est d'environ 10^{-9} mbar. Les matériaux analysés ne sont pas conducteurs, les effets de charges causés par la création de charge positive résiduelle à la surface lors de l'émission d'un photoélectron sont alors compensés par un système de neutralisation de type double faisceau.

Les données récoltées sont traitées avec le logiciel CasaXPS (vers. 2.3.24). L'ajustement des pics est réalisé avec une fonction de type Shirley, la fonction représentative choisie pour chaque composante utile aux différentes désommations correspond au produit d'une fonction gaussienne (70 %) et d'une fonction lorentzienne (30 %). Les spectres sont calibrés à partir de la composante C1s C-C ; C-H à 285 eV. Les quantifications sont calculées en utilisant le facteur de Scofield pour moduler l'intensité de chaque pic de cœur.

- **Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires à temps de vol (TOF-SIMS)**

Les analyses TOF-SIMS sont réalisées avec un appareil TRIFT V nanoTOFF II ((Physical Electronics, Chanhassen (MN), US) équipé d'un canon 30 kV Bi-LMIG. Tous les spectres de masse sont réalisés à température ambiante en utilisant les mêmes conditions pour obtenir des résultats semi-quantitatifs. Pour l'analyse de surface le canon LMIG est réglé pour générer des clusters Bi_3^{++} avec un courant continu de 12 nA sur une zone de 50 µm de diamètre. La plage de masses est fixée entre 0 et 2000 uma et le nombre de scans a été fixé à 50 (dose : $5x10^{12}$ ions.cm^{-2}) pour les deux polarités. Un système de neutralisation de type double faisceau (15 eV e^-/10 eV Ar^+) est utilisé. Pour l'imagerie 2D, une résolution de 256x256 pixels sur une zone de 50 µm² est choisie.

Le traitement des données est réalisé avec le logiciel ToF-DR (Physical Electronics), l'ensemble des spectres de polarités positives sont calibrés avec les pics : CH^+ (m/z = 13) ; CH_2^+ (m/z = 15) ; Na^+ (m/z = 23), les spectres de polarités négatives avec les pics : CH^+ (m/z = 13) ; C_2H^+ (m/z = 15) et OH^- (m/z = 17).

- **Mesure de l'absorption du cuivre**

La quantité de cuivre adsorbée et internalisée par les NPTs est exprimée en capacité de sorption Q_{sorb} ($mg.g^{-1}$). Elles sont déterminées avec l'**Equation 12** où C_0 est la concentration initiale en cuivre ($mg.L^{-1}$), C_e la concentration en cuivre dans le surnageant ($mg.L^{-1}$) déterminée par ICPMS, V le volume totale de la solution (L) et m la masse totale en NPTs (g). La capacité de sorption maximale théorique du cuivre par les NPTs modèles dans nos conditions ($Q_{sorb,m}$) est obtenue quand la concentration en cuivre dans le surnageant est nul ($C_e = 0$) dans cette équation.

$$Q_{sorb}\ (mg.g^{-1}) = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \qquad \textbf{Equation 12}$$

- **Spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICPMS)**

Un ICPMS Agilent 7900 (Agilent, Tokyo, Japon) est utilisé pour déterminer la concentration en cuivre dans le surnageant en mesurant les isotopes ^{63}Cu et ^{65}Cu. Le système est composé d'un injecteur automatique, un nébuliseur concentrique, une chambre de pulvérisation à déflecteur quartz cyclonique comme système d'introduction d'échantillons. Chaque échantillon a été analysé en triplicata, les résultats sont exprimés comme la moyenne des trois mesures.

2. 2. Etudes des interactions entre NPTs et polluants organiques

- **Exposition aux polluants organiques :**

L'étude est réalisée sur différents polluant organique : caféine, ibuprofène, acébutolol et la 2-phénylethylamine. Des solutions mères de NPTs modèles (50 $g.L^{-1}$) et de polluant (20 $g.L^{-1}$) sont utilisées pour préparer des dispersions mélangeant NPTs (8,3 $g.L^{-1}$) et polluant (de $9{,}9.10^{-4}$ pour la concentration la plus faible à 6.10^{-3} $mol.Kg^{-1}$ pour la plus élevée). Une concentration molaire similaire est utilisée pour les mélanges réalisés avec chaque polluant organique, comme leurs masses molaires diffèrent, les concentrations massiques exprimées dans la suite de ces travaux sont légèrement différentes.

Le mélange est agité magnétiquement pendant 24 h puis, les particules sont séparées de la solution par centrifugation (Beckman Avanti J-30I) à 20000 $tr.min^{-1}$ pendant 60 min. Le surnageant est ensuite récupéré pour être analysé par spectroscopie UV-Visible. Les différentes étapes du procédé sont résumées sur la **Figure 3.3**.

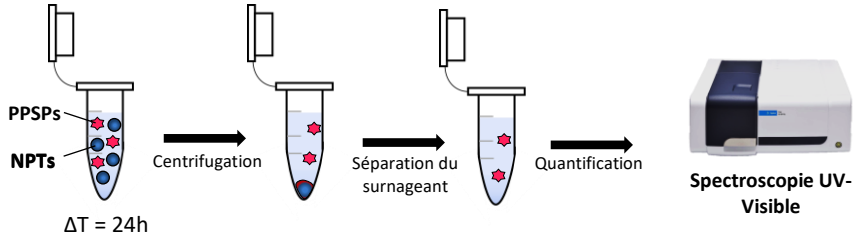


Figure 3.3. Représentation schématique du protocole d'exposition et d'analyses des NPTs avec les PPSPs.

- **Mesure de la quantité adsorbée**

La concentration en polluant dans le surnageant est mesurée par spectroscopie UV-Visible, la quantité adsorbée à la surface des NPTs est ensuite déduite de cette mesure avec l'**Equation 12** présentée plus haut où C_0 est la concentration initiale en polluant organique ($mg.L^{-1}$), C_e la concentration en polluant dans le surnageant ($mg.L^{-1}$) déterminée par spectroscopie UV-Visible, V le volume totale de la solution (L) et m la masse totale en NPTs (g). La concentration C_e est déduite avec l'absorbance du surnageant.

Pour ce faire, les courbes de calibrations sont réalisées pour chaque polluant avec des concentrations en molécule organique dans l'eau de 0,02 $mg.g^{-1}$ à 0,13 $mg.g^{-1}$. Le coefficient spécifique d'absorbance massique (K) est déterminé avec la pente de la variation d'absorbance (mesurée à 319 nm pour l'acébutolol ; 257 nm pour la 2-phényléthylamine ; 273 nm pour la caféine et 272 nm pour l'ibuprofène) en fonction de la concentration en utilisant la loi de Beer-Lambert : $K = A \times l \times C$, où A est l'absorbance, l (cm) est la longueur de la cellule utilisée (fixée à 1 cm) et C ($mg.L^{-1}$) est la concentration. L'ensemble des courbes de calibration et des spectres UV-visible sont présentés en **Annexe.3.**

- **Mesure UV-Visible :**

Les spectres UV-Visible sont obtenus avec un appareil UV-2450 (SHIMADZU) en utilisant le mode spectre, avec un pas de mesure de 1 nm. Les mesures sont réalisées dans l'eau milli-Q dans une cuve en quartz avec un trajet optique de 1 cm. Avant les mesures des surnageants, une mesure de la ligne de base est réalisée avec de l'eau milli-Q puis est soustrait de chaque mesure afin de retirer le bruit de fond.

II. Polluants éléments traces métalliques et NPTs

II. 1. Interactions dans l'environnement

Les éléments traces métalliques (ETMs) est une catégorie regroupant les métaux lourds et d'autres métalloïdes (Cr, Co, Cu, Fe, Mg, As, Se, Zn ...) qui sont naturellement présents à l'état de trace dans l'environnement. Leur présence est également renforcée par les activités anthropiques, en effet, ces composants sont utilisés dans de nombreux secteurs ; le fer, le nickel et le chrome sont par exemple utilisés pour la réalisation d'acier inoxydable tandis que le cadmium, chrome, cuivre, plomb ou zinc peuvent être utilisés en tant que pigments dans de nombreuses industries notamment celle des plastiques. La pollution notamment liée à l'agriculture représente également l'une des principales sources de rejet d'ETM dans l'environnement.

Une faible concentration en ETM est essentielle pour le bon fonctionnement des organismes vivants, le fer par exemple permet pour de nombreux êtres vivants le transport d'oxygène dans leur sang. Mais, l'exposition à des concentrations importantes peut avoir un effet nocif sur les espèces, notamment sur différentes composantes cellulaires et enzymatiques.[221] De plus, les ETMs possèdent un grand potentiel de bioaccumulation et une capacité de transfert trophique élevée. De ce fait, ils représentent une classe dominante de polluants environnementaux. Néanmoins, même aujourd'hui il reste difficile de déterminer le degré de toxicité des ETM dans l'environnement car il dépend non seulement de leur concentration dans le milieu, de la forme des ETM (dépendante des caractéristiques du milieu comme le pH) ou encore de leur association avec d'autres composants.

Les interactions des ETMs avec les micros et nanoplastiques environnementaux ont déjà été démontrées en conditions environnementales.[146,222–225] Plusieurs études ont reporté que des granulés de plastique recueillis sur les plages, ainsi que des microplastiques récupérés dans l'eau de mer du gyre de l'Atlantique Nord, contiennent des quantités très variables d'ETMs (As, Cr, Ag, ou Cu).[226–228] Certaines études ont émis l'hypothèse que cette présence de métaux pourrait résulter de leur ajout lors de la formulation du plastique en tant qu'additif pour améliorer les propriétés finales du matériau.[229] Néanmoins, en comparant la composition d'échantillons « neufs » à des échantillons trouvés dans l'environnement une différence significative de concentration en masse d'ETM a été mesurée par Prunier *et al.* Cette différence de plusieurs ordres de grandeurs pour certains éléments est attribuée à l'adsorption de polluants métalliques présents dans le milieu environnemental.[226] De plus, en analysant la surface de débris plastiques par LA-ICPMS à différente profondeur El Hadri *et al.* ont discriminé les additifs issus de la formulation du plastique (Pb, Cu, Sb) des métaux adsorbés en surface lors de leur séjour dans l'environnement (Fe, Cu, Zn ; As ; Cd ; Sn, Sb, Pb et U).[230]

Les concentrations des polluants métalliques adsorbés sur les débris plastiques devraient alors être liées à leurs concentrations environnementales,[231,232] néanmoins plusieurs publications ont

rapporté une concentration de métal à la surface de débris plastiques 10 à 100 fois plus élevée que dans le milieu environnant.[233,234] Cet effet de préconcentration lié à une capacité de sorption importante pourrait contribuer à augmenter l'effet nocif des NPTs.[216]

De plus le séjour des plastiques dans l'environnement vieillit les débris en affectant leur porosité, leur surface spécifique ou encore leur polarité.[224] Ce phénomène en plus d'augmenter la surface disponible pour les polluants à la surface des NPTs favorise l'adsorption de polluants hydrophiles tels que les ions métalliques via la formation de groupements contenant de l'oxygène (fonctions carbonyles, carboxyles, cétones…).[235] La prédominance de ce type de groupement associée aux charges positives des ions métalliques suggère que les interactions électrostatiques sont les phénomènes d'adsorption prépondérants entre ces composants. La majorité des polymères sont des composés aromatiques ou aliphatiques, cela suggère que l'adsorption de métaux peut également impliquer des interactions de Van der Walls et π- π.[236] Enfin, la porosité des débris plastiques érodés amplifie la capacité de piégeage des polluants ETM à la surface du débris plastique.[216]

D'un point de vue toxicologique, bien que la majorité des ETMs en solution ne soit pas toxique à faible concentration, leur préconcentration à la surface des NPTs augmente leur biodisponibilité. Après assimilation par les organismes, les polluants adsorbés à la surface des débris plastiques peuvent se désorber et ensuite interagir avec les systèmes cellulaires, les NPTs ayant de par leur faible taille la possibilité de franchir la barrière cellulaire. C'est pourquoi, de nombreux travaux se sont intéressés à la toxicité combinée des débris plastiques associés avec des polluants métalliques tels que le Cuivre,[237,238] l'argent,[223] le cadmium,[239] le nickel[240] ou encore l'arsenic.[241] Ces études réalisées sur différentes espèces environnementales ont notamment mis en évidence les effets aggravants des NPTs combinés avec des polluants métalliques par rapport aux ETM seuls notamment à cause de l'ingestion d'une quantité supérieure d'ETM préconcentrés à la surface des NPTs.

Comme évoqué ci-dessus, l'objectif de cette partie est d'étudier les phénomènes d'interactions entre NPTs et polluants métalliques tant à la surface des débris qu'en leur cœur. En effet, les interactions entre métaux et NPTs ont été mis en évidence de nombreuses fois en mettant l'accent sur les mécanismes et la cinétique d'interaction, mais à notre connaissance aucune étude ne s'est intéressée à la possible diffusion à l'intérieur des NPTs. Un tel phénomène doit être caractérisé car il pourrait augmenter la préconcentration des polluants dans les NPTs et donc accentuer leur habilité à être des vecteurs de polluants. En outre, des facteurs comme la porosité deviendrait un facteur à prendre en compte ce qui n'est actuellement pas ou peu le cas.

II. 2. Introduction de l'étude

Les mécanismes d'interactions entre les NPTs modèles et le cuivre (sous sa forme ionique) à l'échelle de la surface sont étudiés, après exposition, à l'aide de deux techniques d'analyse de surface :

- **La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (TOF-SIMS)** : technique qui permet une analyse moléculaire de la surface sur une profondeur de quelques nm.

- **La spectrométrie photoélectronique X (XPS**) : qui permet une analyse quantitative de la composition chimique de la surface (jusqu'à 10 nm).

Ces analyses sont complétées par une analyse par spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS) pour quantifier la masse totale de métal adsorbé par les NPTs sans différenciation entre la surface et le cœur.

Pour notre étude, le cuivre a été choisi comme polluant métallique de référence car ses concentrations peuvent dépasser la concentration naturelle et atteindre plus de 100 µg.L^{-1} dans certains environnements aquatiques en raison des activités anthropiques[242] (le sulfate de cuivre étant notamment très utilisé comme fongicide pour le traitement des vignes). Le cuivre est un composé essentiel pour les espèces vivantes, notamment pour les plantes où il permet de nombreuses activités enzymatiques et la production de chlorophylle. Néanmoins comme les autres ETMs au-delà d'une certaine[243] il est toxique et peut notamment altérer le système métabolique des plantes[244] ou provoquer des effets létaux et sublétaux importants chez certains poissons.[245,246] Plusieurs études réalisées sur différentes espèces vivantes (algues, crustacés …) ont mis en évidence l'influence négative que pouvaient avoir les NPTs combinés au cuivre. Wan *et al.* ont par exemple observé que la toxicité d'un mélange de cuivre et de NPTs a induit un stress oxydatif et une toxicité plus élevée chez les algues comparée à celle des deux composants pris séparément.[247]

Pour notre étude, trois NPTs modèles différents ont été choisis *i.e.* AA18 ; AA8 et IA18 (voir **Chapitre 2**), leurs propriétés sont résumées dans le **Tableau 3.1**. L'objectif est d'observer l'influence de la densité de sites présents ainsi que le type d'acide en surface sur la sorption du cuivre. L'effet de la teneur en groupements carboxyles de surface est évalué sur le mécanisme de sorption comme une image de l'effet de l'oxydation de surface, et donc de l'état de dégradatioin des débris plastiques. Les NPTs modèles en milieux aqueux sont exposés en solution au cuivre sous forme ionique pendant 24, 48 et 144 heures pour étudier la cinétique de sorption.

La concentration de NPTs dans l'environnement est estimée être de l'ordre du ppt (1.10^{-6} µg.L^{-1}). Dans notre travail, nous avons décidé de réaliser les expériences de sorption à des concentrations en NPTs et en cuivre relativement élevées par rapport aux remarques précédentes *i.e.* respectivement 40 g.L^{-1} et 2 g.L^{-1} soit un ratio NPTs/cuivre de 20. La concentration élevée en NPTs (40 g.L^{-1}) est choisie pour réaliser des dépôts homogènes pour être analysés par XPS, en effet,

d'autres concentrations en NPTs de : 4 $g.L^{-1}$ ou 0,4 $g.L^{-1}$ ont été expérimentées sans succès car les dépôts n'étaient pas continus et homogènes. Le ratio entre NPTs et cuivre de 20 semble bien évidement loin des proportions environnementales, la concentration en cuivre étant estimée être de l'ordre du $\mu g.L^{-1}$ (0,1 – 0,3 $\mu g.L^{-1}$ dans les zones non contaminées).[248] Des concentrations en cuivre plus élevées (ratio de 2, 0,2 ou 0,02) auraient potentiellement entrainés une cinétique d'absorption trop rapide en plus d'influencer fortement la force ionique de la solution. Ainsi, ces conditions ont été choisies pour favoriser la cinétique de sorption à l'échelle de temps d'une expérience de laboratoire et pour permettre aux deux phénomènes (adsorption et absorption) de se produire à des échelles de temps analysable.

L'exposition est réalisée à des pH de 3 et 5. Même si un pH plus élevé peut sembler plus pertinent pour les conditions environnementales où le pH peut atteindre des valeurs supérieures à 8, ces conditions ont été choisies pour favoriser les interactions NPTs/Cu en influençant la charge de surface portée par les NPTs. La littérature rapporte des pKa de 4,1 et 4,5 respectivement pour l'acide acrylique et le poly(acide acrylique) et des pKa de 3,84/5,85 pour l'IA . D'autre part, le cuivre ionique est sous forme complexée au-dessus de pH 5. Par conséquent, le passage de pH 3 à 5 permet de maintenir le cuivre dans son état ionique libre et d'avoir des groupes carboxylates partiellement ou majoritairement chargés négativement à la surface du NPT. Le temps d'exposition est le dernier paramètre qui a été étudié : de 24 à 144 heures. Les échantillons ont été analysés après exposition par TOF SIMS et XPS pour obtenir la composition chimique de la surface de 1-2 nm à 10 nm de profondeur respectivement, et par ICPMS pour avoir accès à la teneur en cuivre de l'ensemble du NPT. La quantité de cuivre absorbée au cœur des NPTs est ensuite obtenue à partir des deux résultats précédents.

Tableau 3.2. Récapitulatif des échantillons analysés avec les conditions expérimentales correspondantes pour une [NPTs] = 40 $g.L^{-1}$ et [Cuivre] = 2 $g.L^{-1}$.

Exp. #	NPTs Modèle	[COOH] (/nm²)	Exposition avec Cuivre	pH d'exposition	Temps d'exposition
1	AA18	24	×	-	-
2			✓	3	24 ,48 et 144h
3			✓	5	
4	AA8	4	×	-	-
5			✓	3	24 ,48 et 144h
6			✓	5	
7	IA18	6	×	-	-
8			✓	3	24 ,48 et 144h
9			✓	5	

II. 3. Evaluation de l'adsorption du cuivre à la surface des NPTs

3. 1. Analyse moléculaire de la surface par TOF-SIMS

Les échantillons sont d'abord analysés par TOF-SIMS avant et après exposition au cuivre. Avant exposition, les fragments observés sur le spectre de masse de polarité positive et négative sont uniquement constitués d'oxygène et de carbone comme présenté sur la **Figure 3.4** représentant l'échantillon AA18 (Exp. 1). Un résultat similaire est obtenu pour les deux autres modèles *i.e.* AA8 et IA18 dans les mêmes conditions (Exp. 4 et 7) comme présenté en **Annexe 3.** Cette composition est caractéristique d'un polymère et confirme l'absence de cuivre à la surface des NPTs avant exposition.

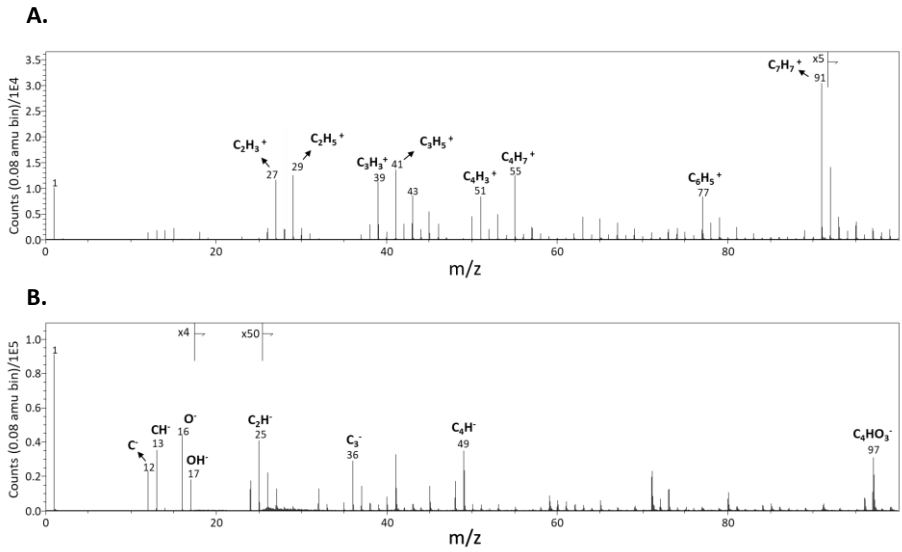


Figure 3.4. Spectres TOF-SIMS de l'échantillon AA18 sans exposition avec le cuivre (Exp.1) en polarité : **A.** Positive ; **B.** Négative.

Après exposition, on observe l'apparition des deux isotopes du cuivre (^{63}Cu et ^{65}Cu) sur le spectre de polarité positive. Les résultats présentés sur la **Figure 3.5** reportent l'expérience réalisée sur l'échantillon AA18 après 24 h d'exposition au cuivre (Exp.2). Le ratio isotopique théorique entre les deux isotopes du cuivre représentés en rouge sur le zoom de cette même figure est respecté confirmant l'attribution de ces deux fragments.

Des fragments organiques spécifiques aux polymères constituant les NPTs modèles sont également observés comme $C_2H_3^+$ (m/z = 27) ; $C_3H_3^+$ (m/z = 39); $C_6H_5^+$ (m/z = 77); $C_7H_7^+$ (m/z = 91) sur le spectre de polarité positive ou C_3^- (m/z = 36); C_4H^- (m/z = 49) et $C_4HO_3^-$ (m/z = 97) sur le spectre de polarité négative. Également, des fragments de cuivre oxydé comme $OHCu_2^+$ (m/z = 143) ; $C_4H_8O_3Cu^+$ ou

$C_2H_2OCu^-$ (m/z = 105) ; $C_6H_4O_3Cu^-$ (m/z = 187) ainsi que des fragments de plus haut poids moléculaire composés de cuivre sont détectés comme les fragments $C_3H_2CU^+$ (m/z = 101) ou C_2HCu^+ (m/z = 151) ou $C_4H_2Cu^-$; $C_6H_2Cu^-$ (m/z = 113). Ces observations confirment la présence et l'adsorption de cuivre à l'extrême surface (1 à 2 nm) des NPTs modèles fonctionnalisés par des fonctions carboxyles après 24 h d'exposition.

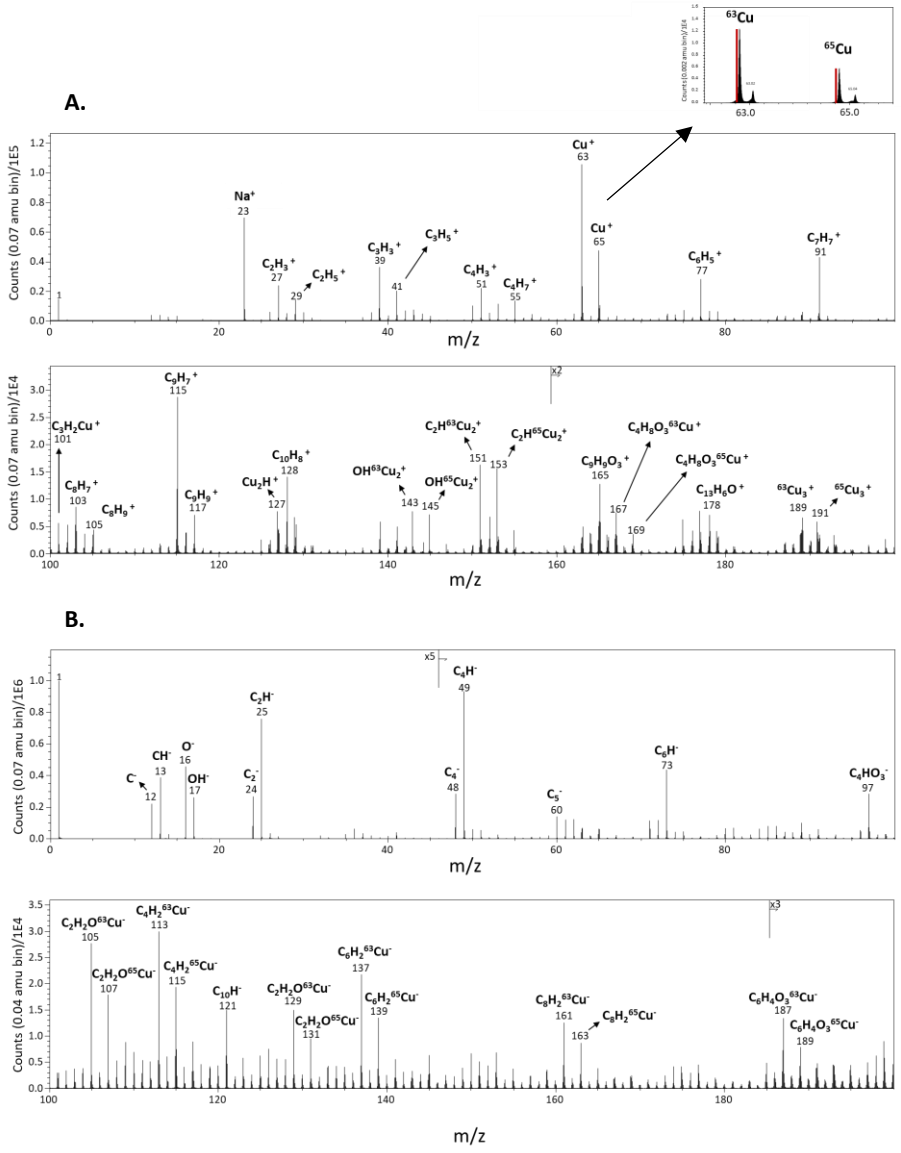


Figure 3.5. Echantillon AA18 après 24 h d'exposition au cuivre (Exp.2), spectres TOF-SIMS en polarité : **A.** Positive avec un zoom sur les deux isotopes du cuivre (m/z = 63 et 65) ; **B.** Négative.

Le TOF-SIMS est une méthode semi quantitative ainsi, la comparaison des intensités du pic du cuivre (m/z = 63 et 65) pour les différentes conditions et échantillons peut donner des indications sur les conditions qui donnent une adsorption du cuivre maximale. La **Figure 3.6** présente les spectres de polarité positive des échantillons AA18, AA8 et IA18 à pH 3 et 5 pour 24 heures de temps d'exposition au cuivre (avec la même échelle d'intensité). En comparant ces spectres, on observe que l'intensité des deux isotopes du cuivre : (i) ne varie que très peu entre AA8 et IA18 pour un même pH (comparaison spectre **B/D** ; **C/E**) ; (ii) est maximale pour l'échantillon AA18 à pH 5 (voir **Figure 3.5**.**A**) et (iii) augmente avec le pH pour un même modèle (comparaison spectre **B/C** ; **D/E**)

Ainsi, les deux premiers points soulignent que la densité de sites a une influence directe sur la sorption du cuivre, puisque les échantillons IA18 et AA8 ont une concentration en sites carboxyles proche (6 et 4 d'après les résultats de titration pH métrique) tandis que l'échantillon AA18 a une densité de sites plus élevée (24 $COOH.nm^{-2}$). Le dernier point quant à lui, montre que la déprotonation de l'acide favorise l'adsorption de cuivre ionique.

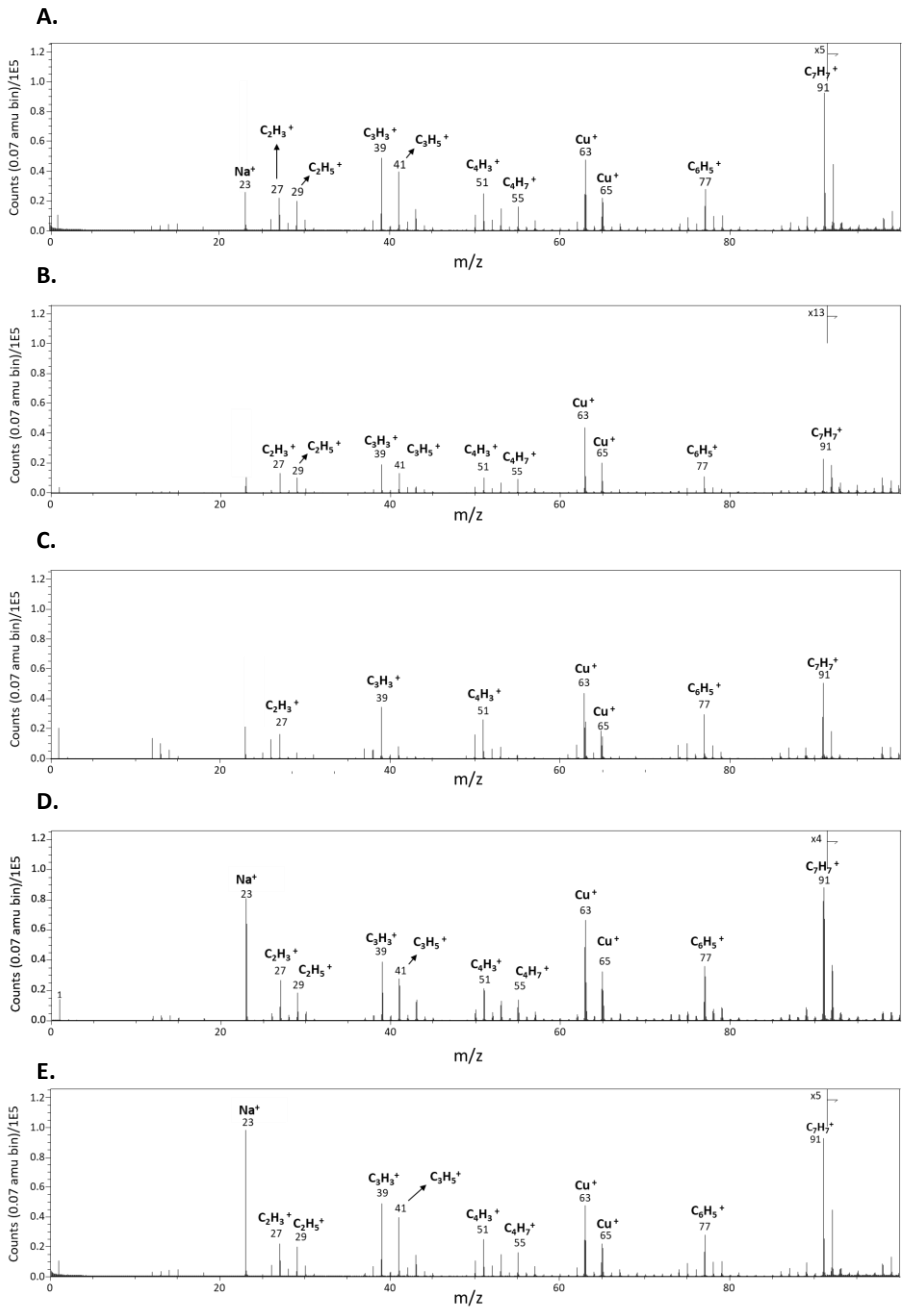


Figure 3.6. Spectres TOF SIMS en polarité positive (m/z = 1 - 100) des expériences : **A.** 2 ; **B.** 5 ; **C.** 6 ; **D.** 8 ; **E.** 9.

La répartition spatiale du cuivre à la surface des NPTS modèles est analysée par imagerie 2D TOF-SIMS (**Figure 3.7.A, B** et **C**), ces images sont mises en parallèle d'observations MEB pour s'assurer de l'homogénéité du dépôt analysé. Sur ces images de 50 µm x 50 µm, plus un pixel est affiché jaune plus le fragment étudié est détecté tandis que les zones sombres correspondent à des zones sans signal. Trois fragments différents sont analysés : (i) l'isotope le plus intense du cuivre : $^{63}Cu^+$; (ii) un fragment du cuivre lié à une partie organique : $C_2HCu_2^+$ et (iii) un fragment caractéristique du polymère ($C_9H_7^-$). Le dépôt de NPTs modèles étudié est confirmé continu et régulier par microscopie électronique (**Figure 3.7.D**). L'homogénéité du dépôt est corroborée par la répartition homogène du fragment $C_9H_7^-$ à la surface (**Figure 3.7.C**). Les fragments du cuivre sont eux aussi répartis de façon continue sur toute la surface observée (**Figure 3.7.A** et **B**). En corrélant ces deux observations, il est possible de conclure que le cuivre est réparti de manière homogène à la surface des NPTs sans former d'agrégat ni de zones préférentielles.

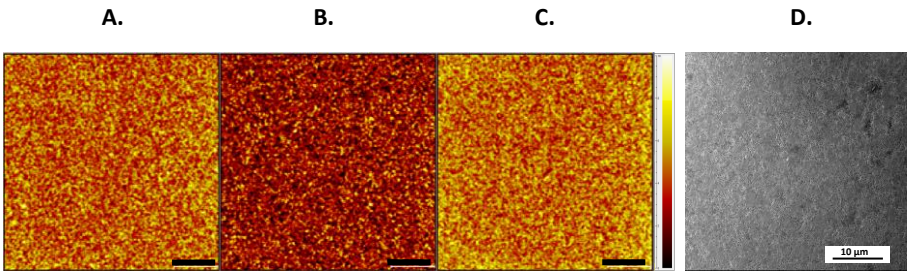


Figure 3.7. Echantillon AA18 après 24 h d'exposition au cuivre à pH 5, imagerie 2D TOF avec une barre d'échelle de 10 µm pour les fragments **A.** $^{63}Cu^+$; **B.** $C_2HCu_2^+$; **C.** $C_9H_7^-$ et **D.** image MEB.

Pour obtenir des résultats plus quantitatifs et confirmer les paramètres favorisant l'adsorption, des analyses complémentaires par XPS ont été réalisées sur les mêmes échantillons et sont présentées dans la partie suivante.

3. 2. Analyse quantitative de l'adsorption du cuivre par XPS

La liste des échantillons analysés avec leurs conditions d'exposition (*i.e.* pH et NPTs modèles) est reportée plus haut dans le **Tableau 3.2**. Les spectres XPS haute résolution C1s, O1s et Cu2p des échantillons avant exposition et après 24 h d'exposition sont présentés sur la **Figure 3.8**.

Avant exposition au cuivre (Exp. 1, 2 et 3), les spectres XPS des NPTs modèles sont uniquement constitués de carbone et d'oxygène (**Figure 3.8**.**A**, **B** et **C**). Le spectre de haute résolution C1s de ces expériences est composé de 4 types de carbones attribués aux carbones d'environnement chimique : **C**-**C** / **C**-H (chaine carbonée polymère et carbones de contamination) ; **C**-COO (carbone en α du groupement carboxyle) ; **C**OO (carbone du groupement carboxyle) et π- π* (interaction entre cycle benzénique des unités polystyrène). Le spectre O1s est lui constitué de 2 composantes attribuées aux oxygènes **O**=C et **O**-C du groupement carboxyle. Les détails des composantes ont déjà été présentés dans la partie caractérisation des NPTs modèles (**Chapitre.2 III**).

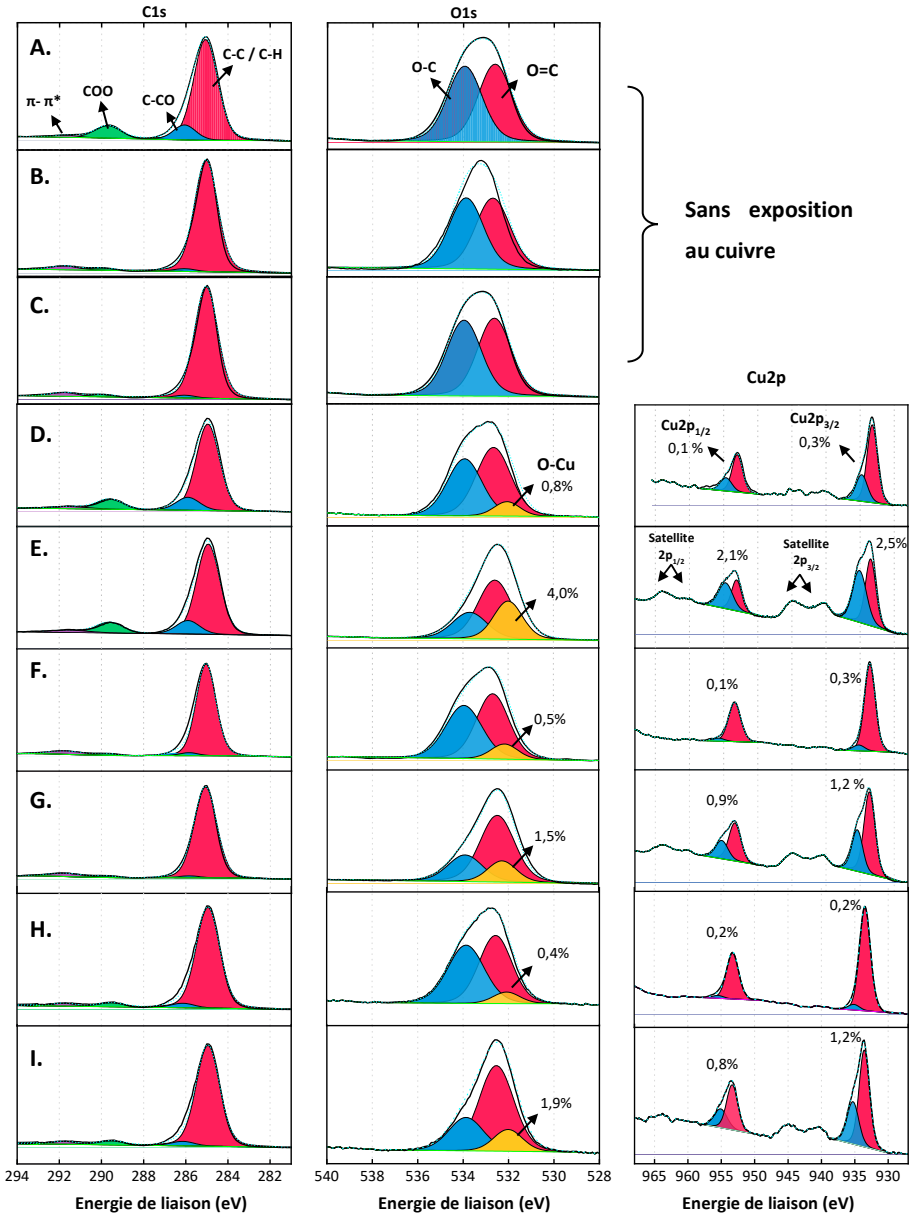


Figure 3.8. Spectres haute résolution C1s, O1s et Cu2p pour les expériences : sans cuivre **A.** 1 ; **B.** 4 ; **C.** 7 et après 24 h d'exposition au cuivre pour les expériences : **D.** 2 ; **E.** 3 ; **F.** 5 ; **G.** 6 ; **H.** 8 et **I.** 9. Voir le **Tableau 3.2** pour la correspondance.

Les spectres C1s des modèles AA18, AA8 et IA18 après exposition au cuivre (**Figure 3.8**.**D**-**I**) ne présentent pas de différence par rapport aux spectres avant exposition. Les 4 types de carbones présentés précédemment sont toujours détectés à une énergie de liaison (EL) et un pourcentage

atomique (%at.) similaire avant et après exposition. Les détails des quantifications ainsi que des informations supplémentaires sur chaque composante comme la largeur à mi-hauteur des pics (LMH) sont reportés dans le **Tableau 3.4**.Les spectres O1s évoluent quant à eux après exposition, en effet, ils deviennent plus larges vers des énergies de liaison plus faibles. Une autre composante à 532,0 eV est donc ajoutée pour ajuster ces spectres. Cette troisième composante est attribuée à l'oxygène liée au cuivre métallique (**O**-Cu).

Enfin, la détection du cuivre sur les spectres Cu2p souligne sa sorption en surface du NPTs. Ces spectres sont constitués de 2 pics principaux représentant les composantes $Cu2p_{3/2}$ et $Cu2p_{1/2}$ dus à un couplage spin-orbite. Chacun de ces pics peut être déconvolué en 2 composantes à 933,5/935,0 eV et 953,1/954,7 eV respectivement et sont caractéristiques d'un mélange de Cu(I) et Cu(II). L'épaulement des pics à des EL supérieures (pic bleu) correspond au Cu(I) tandis que les pics de plus faibles EL (pic rouge) sont caractéristiques du Cu(II).[249] Ce résultat est confirmé par la présence de pics satellites « Shake up » doubles avec une énergie de liaison plus importante (≈ + 9 eV) par rapport aux pics principaux $Cu2p_{3/2}$ et $Cu2p_{1/2}$, connus pour indiquer la présence du Cu(I).[250] Leur présence s'explique dans une description orbitale moléculaire par un mécanisme de transfert de charge.[251] La **Figure 3.9** reporte les spectres haute résolution C1s, O1s et Cu2p de l'échantillon AA18 après différents temps d'exposition au cuivre *i.e.* 24, 48 et 144 h (Exp.3), les résultats ne montrent aucun changement d'environnement chimique pour les différentes composantes quelles que soient les durées d'exposition.

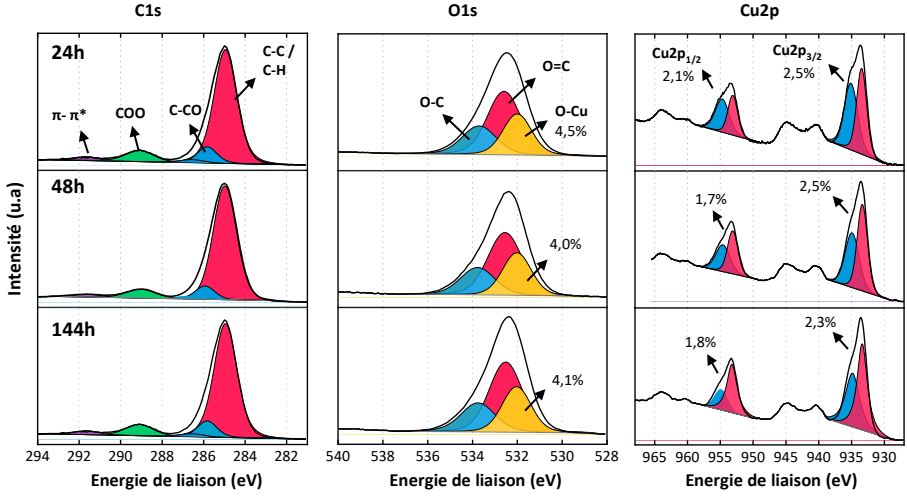


Figure 3.9. Spectres haute résolution C1s, O1s et Cu2p de l'échantillon AA18 à pH 5 (Exp.3) après différents temps d'exposition au cuivre (24, 48 et 144 h).

Le détail des quantifications pour l'ensemble des échantillons avec des temps d'exposition variables présenté dans le **Tableau 3.3** permet de souligner plusieurs points sur les taux de sorption du cuivre à la surface des NPTs :

- **Influence de la densité de site à la surface des NPTs**

Pour des temps d'exposition et un pH similaire la concentration en cuivre adsorbée augmente avec la densité de sites acides carboxyles à la surface. Ainsi pour une exposition de 24 h à pH 5 par exemple, le pourcentage atomique de cuivre est mesuré pour l'échantillon AA18 (Exp. 3) à 4,3 % contre seulement 2 % pour les échantillons AA8 et IA18.

- **Influence du pH**

La concentration en cuivre adsorbée augmente également avec la déprotonation des groupements acides en surface des NPTs (via l'augmentation de pH). Le pourcentage atomique de cuivre pour l'échantillon AA18 passe ainsi de 0,7 % à 4,3 % pour un pH respectivement de 3 et 5 (Exp. 2 et 3). Un résultat similaire est observé pour les échantillons AA8 et IA18 avec un pourcentage atomique de cuivre mesuré respectivement à 1,9 % et 2,1 % pour le pH le plus élevé (Exp. 6 et 9) et à 0,4 % et 0,5 % pour un pH de 3 (Exp 5 et 8).

- **Influence de la nature de l'acide**

Pour les deux échantillons avec une densité de sites similaire (AA8 et IA18 ≈ 5 $COOH.nm^{-2}$) aucune différence significative en pourcentage atomique de cuivre n'est mesurée malgré la différence du comonomère acide en surface des NPTs.

Les groupements carboxyles étant les principaux sites d'interactions avec les ions cuivriques, l'augmentation de la concentration en cuivre mesurée pour les mélanges réalisés avec le modèle AA18 fortement fonctionnalisé par rapport aux mélanges avec l'AA8 et l'IA18 était attendu. Le pKa du PAA et du PIA sont proches de 4, ainsi à un pH de 5, les groupements acides sont principalement sous leur forme déprotonée (COO^-). Les interactions électrostatiques entre les ions cuivrique, chargés positivement, sont favorisées lorsque la surface de la particule est chargée négativement expliquant la plus grande concentration en cuivre adsorbé quand le pH est élevé.

Enfin, il n'y a pas d'évolution significative du pourcentage atomique du cuivre à la fois sur le spectre O1s (composante O-Cu) ou sur le spectre Cu2p après 24 h d'exposition et ce quelles que soient les conditions (pH, modèles …). On peut ainsi supposer qu'en moins de 24 h l'équilibre de sorption du cuivre à la surface des NPTs est atteint.

Tableau 3.3. Détails des quantifications pour les régions C1s ; O1s et Cu2p des spectres de hautes résolutions des échantillons 2 ; 3 ; 5 ; 6 ; 8 et 9 après 24 ; 48 et 144 h d'exposition avec le cuivre.

Region	EL (eV)	LMH (eV)	Affectation	% atomique Conc. pour différents temps d'exposition																	
				24 h						48 h						144 h					
				pH = 3			pH = 5			pH = 3			pH = 5			pH = 3			pH = 5		
				AA18	AA8	IA18	AA18	AA8	IA18	AA18	AA8	IA18	AA18	AA8	IA18	AA18	AA8	IA18	AA18	AA8	IA18
C1s	285,0	1,3	C-C / C-H	61,2	85,0	81,8	59,1	84,1	81,1	61,6	84,4	82,6	61,2	83,5	81,3	62,8	85,7	82,7	61,8	85,2	80,5
	285,8	1,3	C-CO	9,0	2,2	3,7	8,5	2,1	3,4	8,8	2,3	3,3	7,9	2,1	3,5	8,8	1,9	3,4	8,1	1,6	3,5
	289,5	1,5	COO	9,0	2,2	3,6	8,5	2,3	3,5	8,8	2,1	3,4	8,1	2,2	3,2	8,8	2	3,4	8,5	2,1	3,5
	291,6	1,3	π- π*	2,5	5,7	3,5	2,3	4,2	3,2	2,4	5,9	3,3	2,1	5,9	3,4	2,7	5,7	3,5	2,1	4,4	3,6
O1s	533,5	1,8	C=O	8,8	1,8	3,6	8.1	2,7	3,4	8,9	2,3	3,5	8,6	2,4	3,4	8,1	2,1	3,3	7,6	2,5	3,4
	533,9	1,8	C-O	7,8	2,2	2,9	3.5	1,1	1,3	7,9	2,0	3,0	4,6	1,2	1,3	7,3	1,7	2,8	4,1	1,5	1,4
	532,0	1,5	O-Cu	0,8	0,5	0,4	4.5	1,5	1,9	0,9	0,5	0,6	4,0	1,6	2,2	0,7	0,4	0,6	3,8	0,8	2
Cu2p	933,5	1,8	$Cu2p_{3/2}$	0,4	0,3	0,2	1,4	0,7	0,8	0,3	0,3	0,1	1,5	0,7	0,6	0,3	0,3	0,1	1,6	0,8	0,7
	935,0	2		0,2	0,02	0,02	1,1	0,5	0,4	0,1	0,02	0,05	1,0	0,3	0,4	0,1	0,06	0,02	0,7	0,4	0,5
	953,1	1,8	$Cu2p_{1/2}$	0,2	0,1	0,2	1,3	0,6	0,5	0,2	0,2	0,1	0,9	0,6	0,4	0,3	0,2	0,1	1,2	0,5	0,6
	954,7	2		0,1	0,02	0,03	0,8	0,3	0,3	0,1	0,02	0,03	0,9	0,3	0,3	0,1	0,03	0,03	0,5	0,2	0,3

II. 4. Détermination de la quantité de métal totale sorbée par les NPTs

La fraction de cuivre libre c'est-à-dire la quantité de cuivre non sorbée/internalisée par les NPTs est quantifiée en analysant le surnageant par ICPMS comme décrit dans la partie expérimentale. Les capacités de sorption (Q_{sorb}) pour l'ensemble des échantillons au cours du temps d'exposition sont présentées sur la **Figure 3.10.A.** la ligne noir en pointillé représentant la quantité de cuivre maximal qui peut être sorbée par le NPTs ($Q_{sorb,m}$) déduite à partir des quantités de cuivre et de NPTs initialement présentes dans le mélange.

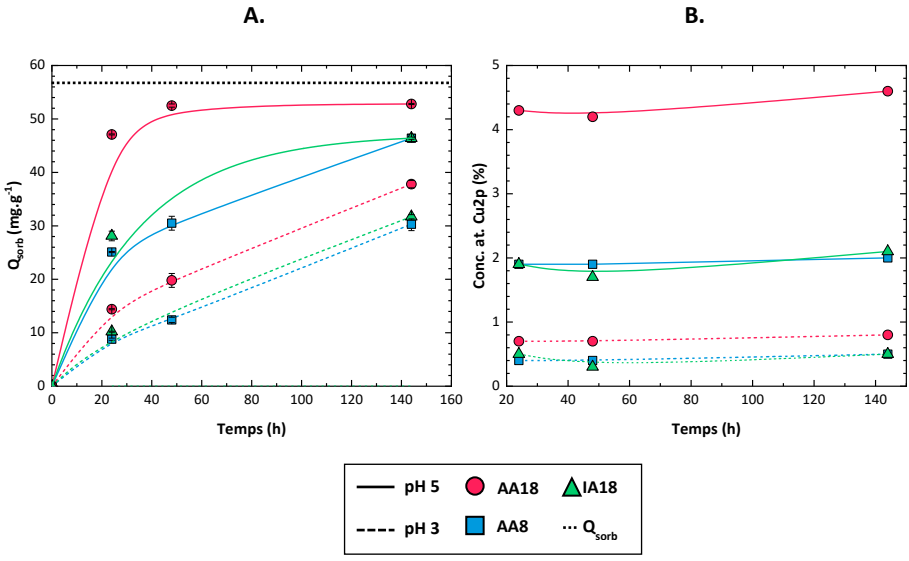


Figure 3.10. Evolution pour les différents NPTs de **A.** la capacité de sorption (Q_{sorb}) mesurée par ICPMS en fonction du temps d'exposition au cuivre ; **B.** le pourcentage atomique de cuivre à la surface mesuré par XPS en fonction du temps d'exposition.

La quantité de cuivre sorbée par les NPTs mesurée par ICPMS augmente avec le temps d'exposition quel que soit l'échantillon et les conditions, comme présenté sur la **Figure 3.10.A** passant par exemple pour l'échantillon AA18 à pH 3 de 14,4 mg.g^{-1} à 37,8 mg.g^{-1} après respectivement 24 et 144 h d'exposition (voir les détails dans le **Tableau 3.4**). Ce résultat est contraire aux analyses de surface par XPS qui ne présentaient pour chaque expérience aucune variation en pourcentage atomique en cuivre avec le temps d'exposition (**Figure 3.10.B**). Le détail de deux mesures étant présenté sur le **Tableau 3.4**. Ces résultats suggèrent que l'extrême surface (5-10 nm) du NPTs modèle est rapidement saturée en cuivre et que l'augmentation en cuivre dans les particules observées par ICPMS peut être assimilée à la diffusion du métal vers l'intérieur des particules.

La **Figure 3.10.B** montre que comme pour les résultats obtenus par les analyses de surface, l'ICPMS confirme que la densité de sites acides à la surface des NPTs modèles ainsi que leur déprotonation influencent la sorption.

- **Influence de la densité de site à la surface des NPTs :**

Pour un même pH la cinétique de sorption évolue dans le sens AA18 > AA8 ≈ IA18 soulignant que la densité de site influence les interactions avec le cuivre, le premier étant le plus riche en groupement acide en surface, tandis que les deux autres modèles ont une densité de sites proche.

- **Influence du pH :**

Le pH du milieu et donc la déprotonation des acides en surface accélère également la cinétique de sorption. Par exemple, pour l'échantillon AA18 après 24 h d'exposition, la quantité de cuivre par gramme de NPTs est de seulement 14,4 $mg.g^{-1}$ contre 47,1 $mg.g^{-1}$ pour la mesure réalisée respectivement à pH 3 et pH 5. Une tendance similaire est observée pour les expériences à partir d'IA18 et AA8, avec une augmentation de la cinétique au pH de mesure le plus élevé. Ces 2 observations confirment que les interactions entre cuivre ionique et NPTs sont de type électrostatiques et donc favorisées par la concentration en acide et par sa déprotonation.

- **Influence de la nature de l'acide**

Enfin, comme pour les mesures précédentes, la nature des groupements acides en surface n'influence pas de manière significative la cinétique de sorption, avec par exemple après 144 h à pH 3 une sorption de 30,3 et 31,7 $mg.g^{-1}$ pour les échantillons respectivement AA8 et IA18.

Tableau 3.4. Pourcentages atomiques de cuivre en surface ainsi que des capacités de sorption pour chaque échantillon aux différents temps d'exposition. La valeur entre parenthèse représente le pourcentage de sorption par rapport à la sorption maximale ($Q_{sorb,m}$)

Modèle	pH	% atomique Cu2p[a]			Q_{sorb} ($mg.g^{-1}$) [b]		
		Temps de contact			Temps de contact		
		24 h	48 h	144 h	24 h	48 h	144 h
AA 18	3	0,9	0,7	0,8	14,4 ± 0,1 (27 %)	19,8 ± 1,3 (37 %)	37,8 ± 0,7 (68 %)
	5	4,3	4,2	4,6	47,1 ± 0,1 (84 %)	52,5 ± 0,3 (94 %)	52,8 ± 0,1 (94 %)
AA 8	3	0,4	0,5	0,6	8,8 ± 0,2 (17 %)	12,4 ± 0,5 (23 %)	30,3 ± 1,8 (54 %)
	5	2,1	1,9	1,9	25,1 ± 0,5 (45 %)	30,5 ± 0,4 (55 %)	46,4 ± 0,2 (84 %)
IA 18	3	0,5	0,3	0,5	10,2 ± 0,1 (21 %)	- -	31,7 ± 0,9 (62 %)
	5	1,9	1,7	2,1	28,1 ± 0,4 (48 %)	- -	46,4 ± 0,2 (83 %)

Déterminé par : [a]XPS; [b]ICPMS,

Bilan

Pour résumer, plusieurs points ont été établis sur les interactions entre le cuivre ionique et les NPTs modèles obtenus par émulsion sans tensioactif.

- La capacité de sorption du cuivre à la surface des NPTs est directement influencée par la densité de sites acides présents à la surface des NPTs : les modèles les plus fonctionnalisés ayant adsorbé une plus grande quantité de cuivre à leur surface. La déprotonation des fonctions acides augmente également la quantité de cuivre adsorbé en favorisant les interactions électrostatiques avec le cuivre ionique positivement chargé.

- L'influence du type des fonctions acides en surface semble exercer une influence négligeable sur les interactions avec le cuivre, la différence de sorption entre deux NPTs modèles réalisés avec des comonomères acide de nature variable (mais avec une densité de sites similaire) n'ayant pas montré de différence significative.

- Enfin, l'équilibre d'adsorption du cuivre à la surface des NPTs est atteint rapidement (< 24 h), la quantité de cuivre à la surface étant observée constante à partir de ce point. A l'inverse, la quantité de cuivre totale sorbée (sans faire de distinction entre la surface et le cœur) par les NPTs ne cesse d'augmenter avec le temps. Cette variation a permis de mettre en évidence la diffusion du cuivre depuis la surface vers le cœur de la particule.

III. Etudes des interactions entre NPTs et polluants organiques

III. 1. Polluants organiques et NPTs

Les polluants métalliques ne sont pas les seuls à pouvoir s'adsorber sur les NPTs. En effet, de par leur nature hydrophobe, les débris plastiques ont la capacité d'interagir avec différents types de polluants organiques présent dans l'environnement. Ce type de polluants comprend un éventail de substances anthropogènes qui sont biologiquement actives pour la plupart. Les plus connues étant probablement celles appartenant à la catégorie des polluants organiques persistants (POPs) comme les PCBs, les HAPs ou encore les pesticides, à cause de leurs impacts nuisibles sur les écosystèmes ainsi que leur persistance dans l'environnement. Plus de la moitié des études sur cette thématique ont été réalisées avec ce type de molécules,[252] nombre d'entre elles ont montré que les microplastiques et NPTs peuvent interagir avec les POPs à des concentrations variant du $ng.g^{-1}$ jusqu'à plusieurs dizaines de $mg.g^{-1}$ en fonction de la molécule organique et des conditions de mesure (pH, nature du plastique…).[214]

Depuis peu, une autre catégorie de molécules fait l'objet d'une attention croissante en tant que contaminants organiques représentant une menace pour l'environnement et la santé des êtres vivants : les produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSPs). Cette catégorie de polluants englobe de nombreuses substances comprenant les médicaments pharmaceutiques, les parfums, les agents de protection solaire ou les ingrédients des produits cosmétiques (dentifrices, savons…).[215] Plus de 3000 PPSPs sont actuellement commercialisés dans le monde et de nouvelles molécules appartenant à cette catégorie entrent chaque année sur le marché. Après usage les PPSPs sont rejetés dans les eaux usées (soit sous forme non dégradée soit sous forme de métabolites) puis souvent traités de manière inefficace dans les stations d'épuration, ils sont donc rejetés dans les rivières, ruisseaux ou lacs et peuvent être transportés jusqu'au milieu marin.[253] L'agriculture et les déchets ménagers représentent également une source importante de rejet de PPSP. Leur concentration dans l'environnement marin a ainsi pu être quantifiée à quelques $ng.L^{-1}$ jusqu'à plusieurs $\mu g.L^{-1}$ en fonction des molécules étudiées et des milieux.[254] Même avec de faibles concentrations dans le milieu environnemental, les PPSPs peuvent avoir des effets toxicologiques néfastes sur les organismes, particulièrement lors d'une exposition chronique à long terme, même si l'évaluation des risques posés par ce type de composants dans les milieux naturels se heurte encore à de nombreuses incertitudes.[254]

De plus, l'association des PPSPs avec des NPTs pourrait potentiellement décupler leur effet toxique car les quantités de contaminants accumulées à la surface des débris plastiques peuvent être de plusieurs ordres de grandeur supérieure aux quantités présentes dans les eaux environnantes. [255] Plusieurs études se sont intéressées aux interactions entre débris plastiques (primaires ou secondaires) et PPSPs. En fonction des conditions expérimentales, des capacités de sorption de l'ordre du milligramme de polluant par gramme de plastique ont été mesuréés.[255] Cependant, ces

études ont uniquement été réalisées avec des débris plastiques de taille micrométrique ou supérieure. A notre connaissance aucune étude traitant des interactions entre PPSPs et NPTs n'est référencée dans la littérature. L'objectif de cette partie consiste à étudier la capacité d'adsorption de certaines molécules, catégorisées comme PPSPs, à la surface des NPTs ainsi qu'à évaluer l'influence de certains paramètres, comme le type de fonctions acides ou encore la densité de sites carboxyles, à la surface des NPTs modèles. Les molécules choisies pour cette étude sont : l'acébutolol (un bêtabloquant) ; la 2-phényléthylamine (un stimulant) ; la caféine (un stimulant) et l'ibuprofène (un anti-inflammatoire). Ces composés PPSPs solubles dans l'eau sont soit neutres, positivement ou négativement chargés en fonction du pH du milieu, comme représenté schématiquement sur la **Figure 3.11**, permettant ainsi d'étudier l'influence de la charge de surface des polluants sur l'adsorption.

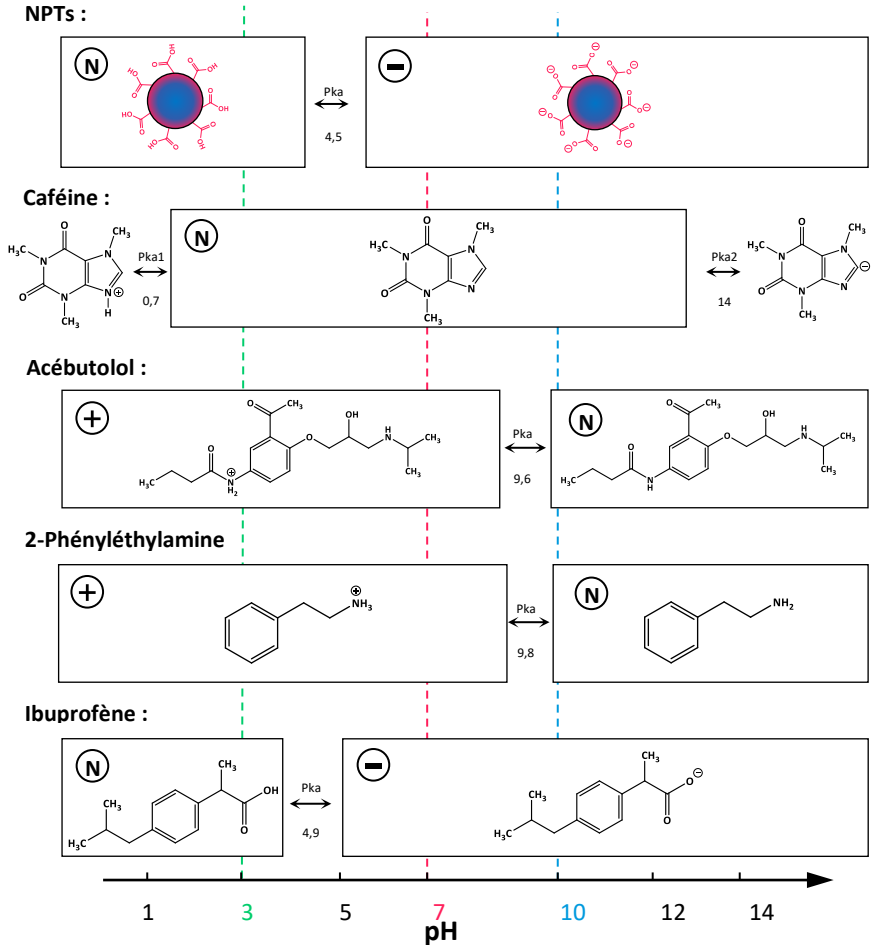


Figure 3.11. Représentation schématique des différentes formes des polluants organiques choisis en fonction du pH d'après leur pKa.

III. 2. Etude de la cinétique d'adsorption

Afin de pouvoir tracer les isothermes d'adsorption, les mesures doivent être faites quand le système est à l'équilibre, c'est-à-dire quand la quantité de molécules adsorbées à la surface des NPTs ne varie plus au cours du temps. Afin de s'assurer d'être dans les bonnes conditions, des NPTs sont exposés en milieu aqueux au polluant organique, la quantité adsorbée est mesurée au cours du temps d'exposition. Ces mesures ont été réalisées sur le modèle AA18 en utilisant la molécule polluante d'acébutolol avec un pH de 7. Les résultats sont exprimés en masse de polluant adsorbé par masse de NPTs, ils sont déduits de la concentration en polluant restant dans la solution aqueuse (surnageant) une fois séparée des NPTs par centrifugation (en connaissant la quantité initiale dans le mélange).

En traçant l'évolution de la quantité de polluant adsorbé (Q_t) en fonction du temps (**Figure 3.12**), on observe que la quantité d'acébutolol adsorbée augmente rapidement dès les premiers instants puis atteint un plateau vers 14 h d'exposition signifiant que l'équilibre est atteint. Au vu de ce résultat, un temps d'exposition de 24 h, suffisant pour atteindre l'équilibre, est choisi pour la suite de ce chapitre pour modéliser les isothermes d'adsorption.

L'étude de la cinétique d'adsorption nous permet également d'examiner les mécanismes derrière ce phénomène, dans cette optique deux modèles cinétiques ont été appliqués aux données expérimentales *i.e.* pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre sous leurs formes non-linéaires représentés respectivement en pointillés noir et rouge sur la **Figure 3.12**. De manière simplifiée on peut considérer que le modèle du pseudo-premier ordre correspond plus à une adsorption de type physisorption tandis que le modèle du pseudo-second ordre et plus adapté pour décrire les phénomènes de chimisorption.[256] Les équations de ces deux modèles cinétiques sont reportées dans le **Tableau 3.5**.

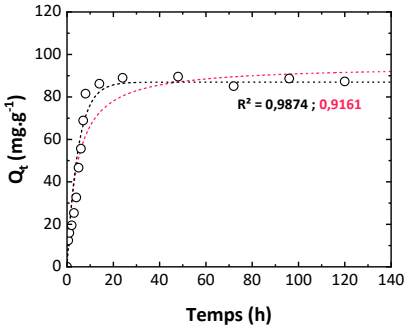


Figure 3.12. Evolution du coefficient d'absorption en fonction du temps d'exposition de l'acébutolol sur les NPTs modèles AA18 à pH 7, ajusté avec les modèles cinétiques du pseudo premier ordre (---) et du pseudo second ordre (---) obtenus avec [NPTs] = 8,8 g.L^{-1} et [Acébutolol] = 1,5 g.L^{-1}.

L'ajustement par itération de ces modèles non linéaires permet de déterminer la capacité d'adsorption à l'équilibre du polluant ($Q_{e,calc}$). La précision de chacun des deux modèles est clarifiée à l'aide des valeurs du coefficient de détermination de l'ajustement (R^2) et de l'écart type des quantités de polluants adsorbés à l'équilibre (SD). Plus la valeur de R^2 est proche de 1 et le SD faible plus le modèle est fiable par rapport aux données expérimentales. Les résultats obtenus pour ces paramètres sont présentés dans le **Tableau 3.5**. Dans les deux cas les valeurs du paramètre R^2 sont élevées mais restent supérieures pour le pseudo-premier ordre, tandis que l'écart type est plus grand pour le modèle du pseudo-second ordre.

De même, la quantité de polluant à l'équilibre déterminé expérimentalement ($Q_{e,exp}$ = 85,4 mg.g^{-1}) est plus proche de la valeur calculée avec le modèle du pseudo premier ordre (88,9 mg.g^{-1}) par rapport au modèle du pseudo-second ordre (99,9 mg.g^{-1}). Au vu de ces résultats la cinétique d'adsorption semble être mieux décrite avec le modèle du pseudo-premier ordre.

Tableau 3.5. Paramètres de cinétique d'adsorption de l'acébutolol sur les NPTs modèles AA18 à pH 7 obtenus en ajustant les modèles non linéaires du pseudo premier et second ordre avec [NPTs]=8,8 g.L^{-1} et [Acébutolol]=1,3 g.L^{-1}

Modèle cinétique[a]	**$Q_{e,calc}$ (mg.g^{-1})**	**SD**	**K_1**[b] **/K_2**[c]	**R^2**
Pseudo-premier ordre $Q_t = Q_e(1 - e^{-K_1 t})$	88,9	1,17	0,121[b]	0,9874
Pseudo-second ordre $Q_t = K_2 Q_e^2 t/(1 + K_2 Q_e t)$	99,9	3,68	0,0013[c]	0,9161

[a] Q_t : quantité de polluant adsorbé à l'instant t (mg.g^{-1}) ; Q_e : quantité de polluant adsorbé à l'équilibre (mg.g^{-1}) et K_1 et K_2 les constantes du premier et second ordre ; [b] h^{-1} ; [c] g.mg^{-1}.h^{-1}, avec [NPTs] = 8,8 g.L^{-1} et [Acébutolol] = 1,5 g.L^{-1}.

III. 3. Influence de la densité de sites acides sur la sorption de polluant

Pour étudier l'influence de la densité de sites acides en surface des NPTs, la mesure d'adsorption de l'acébutlol et de la 2-phényléthylamine sont réalisées sur les modèles: AA18 ; AA15 et AA8. Ces modèles sont les plus adaptés pour cette étude car ils possèdent une importante différence de densité de sites acides en surface avec respectivement 24 ; 12 et 5 COOH.nm^{-2}. Les NPTs modèles (8,3 g.L^{-1}) sont exposés à des concentrations en polluant initiale de 9,9.10^{-4} à 6.10^{-3} mol.L^{-1} (ici exprimées en g.Kg^{-1}), à pH 7. Les molécules de polluants libres résiduels sont, après 24 h d'exposition, séparées des NPTs par centrifugation et quantifiées par UV-Visible.

La modélisation des équilibres d'adsorption est représentée par la relation à l'équilibre entre les concentrations de polluant libre résiduel (C_e) et les quantités de polluants adsorbées sur les NPTs (Q_e) (**Figure 3.13**). Les isothermes d'adsorption de chaque NPTs modèles présentent une allure logarithmique traduisant une augmentation de la capacité d'adsorption du polluant jusqu'à atteindre un plateau **Figure 3.13.A** et **B.** Les théories des isothermes de Langmuir et Freundlich non linéaires ont été appliquées aux données expérimentales et sont représentées sur cette même figure respectivement par des pointillés noir et orange.

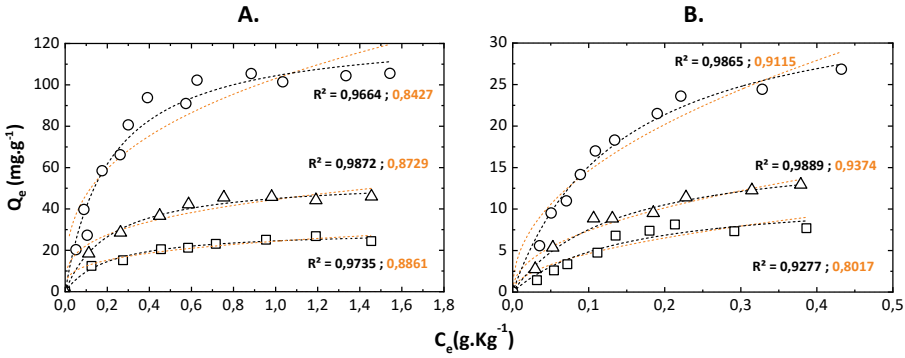


Figure 3.13. Evolution de Q_e en fonction de C_e ajusté avec les isothermes d'adsorption de Langmuir (**---**) et de Freundlich (**---**) non linéarisées de **A.** l'acébutolol **B.** la 2-phényléthylamine, pour les NPTs modèles AA18 (○), AA15 (△) et AA8 (□), après 24 h d'exposition à pH 7, [NPTs] = 8,8 g.L^{-1}, [acébutolol] = 0,3 à 2,4 g.L^{-1} et

Là où la théorie de Freundlich (**Equation 13**) suppose une adsorption multicouche, avec l'hypothèse de l'implication de différents sites de plusieurs énergies d'adsorption,[257] le modèle de Langmuir (**Equation 14**) suppose lui une adsorption monocouche et un potentiel de sorption constant où tous les sites d'interaction sont identiques.[258] Les valeurs des paramètres Q_m ; K_L ; K_F et 1/n sont obtenus avec l'ajustement des données expérimentales selon les deux théories. Elles sont présentées dans le **Tableau 3.6** pour chaque expérience.

$$Q_e = \frac{Q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \qquad \textbf{Equation 13}$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad \textbf{Equation 14}$$

Avec :
- Q_e la quantité de polluant adsorbé à l'équilibre (mg.g^{-1})
- Q_m la capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1})
- K_L la constante de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption (L.mg^{-1})
- C_e la concentration en polluant libre à l'équilibre (mg.g^{-1})
- K_F la constante d'équilibre d'adsorption de Freundlich (mg $^{1-1/n}$.L$^{1/n}$.g^{-1})

Au vu des valeurs des coefficients de détermination (R^2), plus élevés pour l'ajustement réalisé selon l'isotherme de Langmuir, il est possible de conclure que cette théorie est la plus adaptée pour interpréter les phénomènes d'adsorption des deux polluants organiques étudiés à la surface de nos NPTs modèles. Par conséquent, les résultats expérimentaux suggèrent qu'une monocouche de molécule organique est adsorbée à la surface des NPTs. De plus, la valeur du paramètre de Freundlich : 1/n est inférieur à 1 dans chaque cas, ce résultat indique que l'adsorption correspond à une adsorption monocouche suivant la théorie de Langmuir.[259]

La capacité d'adsorption est maximale pour l'échantillon le plus dense en fonctions acides de surface (AA18) avec 126,3 mg d'acébutolol adsorbé par gramme de NPTs contre 54,6 et 29,5 $mg.g^{-1}$ respectivement pour les modèles moins fonctionnalisés : AA15 et AA8. Bien que présentant des capacités d'adsorption très inférieures, la même tendance est obtenue pour la 2-phényléthylamine avec une capacité maximale d'adsorption de 36,3 $mg.g^{-1}$ pour l'échantillon AA18 contre 17,4 et 11,7 $mg.g^{-1}$ pour les échantillons AA15 et AA8. D'après ces résultats, nous pouvons conclure que la capacité de sorption augmente avec la densité de sites carboxyles en surface des NPTs et que l'interaction a préférentiellement lieu avec ce type de fonction.

Les constantes de Langmuir (K_L) obtenues sont proches de 4 et 6 $L.g^{-1}$ pour respectivement l'acébutolol et la 2-phényléthylamine et ce quel que soit le modèle de NPTs utilisé. Ce paramètre traduit l'affinité de l'adsorbat avec la surface d'adsorption. Comme l'adsorbat est le même pour chaque mesure (acébutolol ou 2-phényléthylamine) cela signifie que l'affinité entre le polluant et les différents modèles est similaire.

Tableau 3.6. Paramètres d'adsorption selon les isothermes de Langmuir et Freundlich de l'acébutolol et de la 2-Phényléthylamine sur les NPTs modèles : AA18, AA15 et AA8 à pH 7.

Polluant	NPTs Modèle	Langmuir			Freundlich		
		K_L ($L.g^{-1}$)	Q_m ($mg.g^{-1}$)	R^2	K_F ($mg^{1-1/n}.L^{1/n}.g^{-1}$)	1/n	R^2
Acébutolol	AA18	4,76	126,3	0,9664	103,1	0,34	0,8427
	AA15	4,16	54,6	0,9872	44,8	0,30	0,8729
	AA8	4,63	29,5	0,9735	24,3	0,29	0,8861
2-Phényl éthylamine	AA18	5,99	36,3	0,9865	42,8	0,46	0,9115
	AA15	6,60	17,4	0,9889	21,1	0,45	0,9374
	AA8	6,98	11,7	0,9277	14,3	0,49	0,8017

[NPTs] = 8,8 $g.L^{-1}$; [Acébutolol] = 0,3 à 2,4 $g.L^{-1}$ et [2-phényl éthylamine] = 0,1 à 0,7 $g.L^{-1}$.

L'isotherme de Langmuir peut également être exprimée avec un facteur sans dimension (R_L) appelé facteur de séparation défini par l'**Equation 15** dans laquelle C_0 représente la concentration initiale en adsorbat ($g.L^{-1}$) et K_L la constante de Langmuir définie précédemment.

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0}$$ **Equation 15**

En fonction de la valeur de R_L, l'adsorption est soit irréversible ($R_L = 0$), soit favorable ($0 < R_L < 1$), soit linéaire ($R_L = 1$) ou soit défavorable ($R_L > 1$). Dans nos conditions d'expositions, le facteur de séparation pour l'acébutolol varie de 0,4 à 0,1 pour respectivement la concentration initiale en acébutolol (C_0) la plus faible (0,3 $g.L^{-1}$) et la plus élevée (2,4 $g.L^{-1}$). Pour la phényl éthylamine ce paramètre varie de 0,6 à 0,2 pour respectivement la concentration initiale en phényl éthylamine (C_0) la plus basse (0,1 $g.L^{-1}$) et la plus haute (0,7 $g.L^{-1}$). Ainsi, l'adsorption de ces polluants est favorable à la surface de nos NPTs modèles.

A noter que le phénomène de sorption est assurément accentué par les charges de surface du polluant et des NPTs. En effet, au pH de mesure (pH = 7) ces deux polluants, dont les pKa sont de 9,6 et 9,8 pour respectivement l'acébutolol et la phénylethylamine, sont positivement chargés tandis que les NPTs sont négativement chargés. Afin d'étudier si le modèle de Langmuir s'applique également quand la charge des NPTs est neutre, l'isotherme d'adsorption de l'acébutolol sur l'échantillon AA18 à pH 3 est réalisé puis ajusté avec les deux théories (**Figure 3.14**). Comme précédemment le coefficient de détermination (R^2) est supérieur pour l'isotherme de Langmuir confirmant une adsorption monocouche quelle que soit la charge de surface.

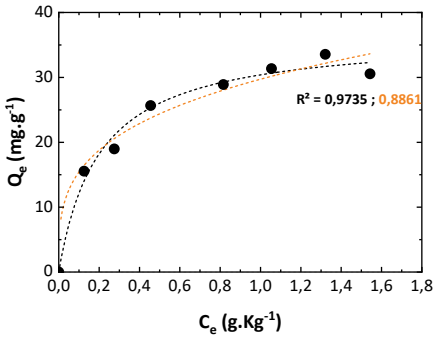


Figure 3.14. Evolution de Q_e en fonction de C_e ajusté avec les isothermes d'adsorption de Langmuir (**---**) et de Freundlich (**---**) non linéarisées de l'acébutolol sur les NPTs modèles AA18 après 24 h d'exposition à pH 3, avec [NPTs] = 8,8 $g.L^{-1}$; [Acébutolol] = 0,3 à 1,7 $g.L^{-1}$.

III. 4. Influence de la charge portée par le polluant sur l'adsorption

La charge portée par le polluant est un facteur influençant leurs capacités d'adsorption par les débris plastiques dans l'environnement.[222] En effet, les débris plastiques lorsqu'ils vieillissent se chargent négativement en surface favorisant les interactions électrostatiques. Les mesures d'adsorption sont réalisées sur le modèle AA18 avec différentes conditions de pH (*i.e.* 7 ou 10) afin d'influencer cette fois, non pas la charge du NPT modèle mais celle des polluants organiques choisis.

De plus, travailler avec un pH supérieur au pKa de l'AA (4,5) permet d'être plus représentatif des conditions environnementales. En effet, dans l'environnement le pH des eaux est généralement proche de 8, les fonctions acides à la surface des débris plastiques sont donc généralement sous leur forme déprotonée. Comme présenté sur la **Figure 3.11**., l'acébutolol tout comme la 2-phényléthylamine sont chargés positivement à pH 7 et neutre à pH 10, alors qu'à pH 7 la caféine est neutre et l'ibuprofène est négativement chargé. Pour ces deux derniers polluants, la mesure à pH 10 n'a pas été entrepris car la forme des polluants est la même qu'à pH 7. L'évolution de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration en polluant à l'équilibre dans la phase aqueuse est ajustée avec le modèle de Langmuir comme décrit précédemment (**Figure 3.15**).

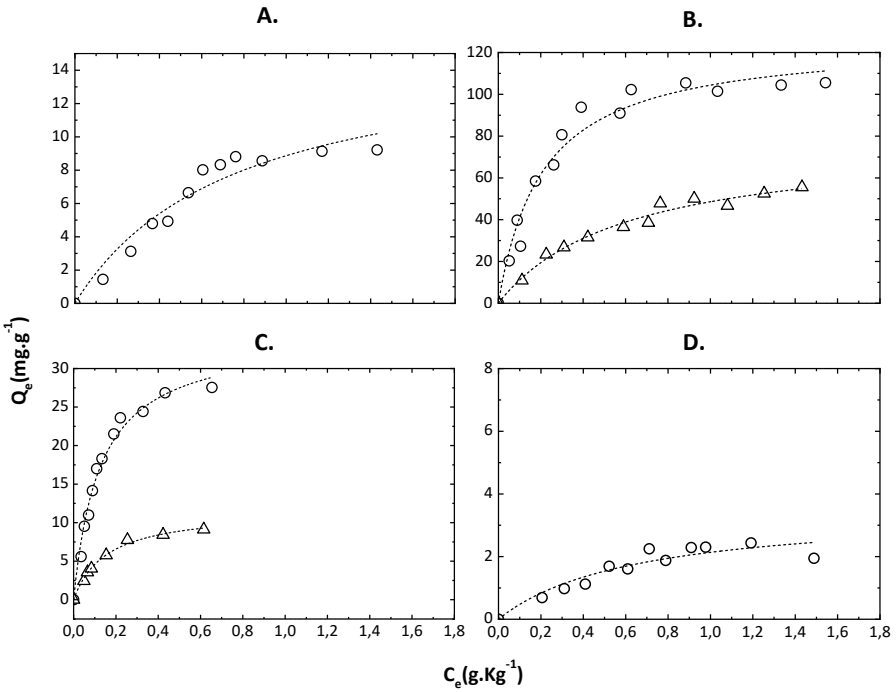


Figure 3.15. Evolution de Q_e en fonction de C_e ajusté avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir non linéarisé de : **A.** Caféine **B.** Acébutolol ; **C.** 2-phényléthylamine et **D.** Ibuprofène, pour les NPTs modèles AA18 après 24 h d'exposition à pH : 7 (○) et/ou 10 (△).

Les paramètres d'adsorption des différents polluants à la surface des NPTs suivant les isothermes de Langmuir sont reportés dans le **Tableau 3.7**.

Tableau 3.7. Paramètres d'adsorption selon le modèle de Langmuir : capacités d'adsorption max (Q_m) et constante de Langmuir (K_L) des différents polluants sur les NPTs modèle AA18 à différents pH, après 24 h d'exposition

Composé[a]	pH de mesure	Charge[b]	pKa	K_L (L.g^{-1})	Q_m (mg.g^{-1})	r^2
Acébutolol (B)	7	+	9,6	4,76	126,3	0,97
	10	N		1,75	77,9	0,98
2-Phényléthylamine (B)	7	+	9,8	5,99	36,3	0,99
	10	N		6,46	13,6	0,98
Ibuprofène (A)	7	-	4,9	1,04	3,51	0,92
Caféine (B)	7	N	14	1,32	15,6	0,95

[a] (A) : Acide, (B) Base ; [b] + positivement chargé, - négativement chargé, N neutre, [NPTs] = 8,8 g.L^{-1} ; [acébutolol] = 0,3 à 2,4 g.L^{-1}, [2-phényl éthylamine] = 0,1 à 0,7 g.L^{-1}, [ibuprofène] = 0,2 à 1 g.L^{-1} et [caféine] = 0,2 à 1 g.L^{-1}

4. 1. Polluant de charge neutre : caféine

Pour la caféine, la capacité d'adsorption maximale à la surface des NPTs est assez peu élevée (15,58 mg.g^{-1}). Au pH de mesure, ce composé est neutre les interactions électrostatiques à la surface des NPTs négativement chargés ne sont ainsi pas favorisées.

4. 2. Polluants de charge positive

- **Acébutolol :**

L'acébutolol sous sa forme positive (mesure pH 7) a la plus haute valeur de Q_m (126,28 mg.g^{-1}) et présente donc la plus forte tendance à être adsorbé à la surface des NPTs parmi les polluants étudiés. Comme évoqué précédemment, à pH 7 la surface des NPTs est négativement chargée, l'attraction de molécules portant une charge opposée est donc favorisée. En augmentant le pH de mesure à 10, la capacité de sorption maximale diminue de 126,28 à 77,96 mg.g^{-1}. A ce pH les concentrations en molécule d'acébutolol positivement chargées et neutres sont proches (son pKa étant de 9,6). Les phénomènes d'attractions des charges sont donc moins importants.

Pour confirmer ces observations le paramètre Q_e de l'acébutolol est mesuré pour des valeurs de pH allant de 3 à 10, les résultats sont présentés sur la **Figure 3.16**. Comme attendu, le Q_e est faible à bas pH et augmente jusqu'à un pH proche de 7 pour diminuer ensuite. Ces résultats confirment les phénomènes d'interactions électrostatiques entre les NPTs et l'acébutolol. En effet, quand le pH de la solution est faible (< 5), la charge de surface des NPTs est majoritairement neutre, tandis que plus le pH de solution augmente (> 7) plus la charge de surface portée par l'acébutolol est neutre. Dans ces deux extrêmes, les interactions se font entre une espèce chargée et une espèce neutre limitant ainsi leurs ampleurs.

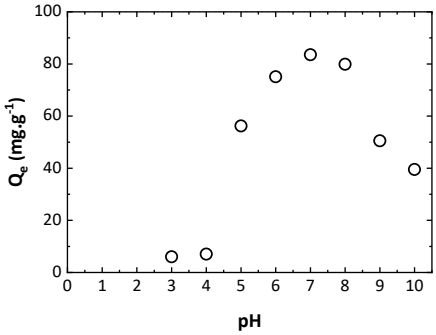


Figure 3.16. Evolution du paramètre Q_e en fonction du pH pour l'acébutolol sur l'échantillon AA18 après 24 h d'exposition avec [NPTs] = 8,8 g.L^{-1} et [Acébutolol] = 1,5 g.L^{-1}.

- **2-Phényléthylamine :**

Un résultat similaire est observé pour la 2-Phényléthylamine (**Figure 3.15.C**) avec une capacité de sorption maximale pour nos mesures à pH 7 (36,35 mg.g^{-1}) par rapport à celles effectuées à pH 10 (11,63 mg.g^{-1}). Dans les deux conditions de pH la capacité de sorption est plus faible que pour l'acébutolol. Il faut noter que le paramètre de sorption Q est exprimé en masse de polluant adsorbé par masse de NPTs, or, la masse molaire de l'acébutolol est largement supérieure à la 2-Phényléthylamine (336,4 contre 121,2 g.mol^{-1}). Lorsque que ces résultats sont exprimés en mole de molécule par gramme de NPTs la différence est faible (0,37 contre 0,30 mmol.g^{-1}).

4. 3. Polluants de charge négative : ibuprofène

L'ibuprofène est négativement chargé à pH 7. Il présente une capacité d'adsorption maximale à la surface des NPTs très limitée avec seulement 3,51 mg.g^{-1} ce qui peut s'expliquer simplement par une répulsion de charges négatives avec la surface du NPTs modèle.

En connaissant le nombre de fonction carboxyle à la surface des particules (1,16 mmol.g^{-1}, mesuré dans le **Chapitre 2**), il est possible de déterminer le nombre de fonctions acides liées avec une molécule de polluant en considérant une adsorption mono-site. Ainsi pour l'acébutolol et la 2-phényléthylamine plus d'un tiers des fonctions carboxyles sont occupées contre seulement 7 et 2 pour cent pour respectivement la caféine et l'ibuprofène.

III. 5. Influence des groupements acides en surface des NPTs modèles

Pour évaluer l'influence du type des fonctions acides en surface des NPTs sur l'adsorption de molécules organiques, les modèles AA8, IA18, MAA18 et VBA5 sont choisis pour le dernier volet de cette étude. Ces 4 modèles ont été réalisés avec 4 comonomères acides différents (cf. chapitre 2), de plus tous ces NPTs possèdent une densité de sites en surface proche : 5 ; 6 ; 7 et 5 COOH.nm^{-2} respectivement. L'acébutolol est choisi comme polluant organique modèle. L'évolution des

équilibres d'adsorption est représentée pour chaque NPT sur la **Figure 3.17.A** à pH 3 (NPTs sous leur forme protonée, acébutolol chargé positivement) et **Figure 3.17.B** à pH 7 (NPTs forme déprotonée, acébutolol chargé positivement).

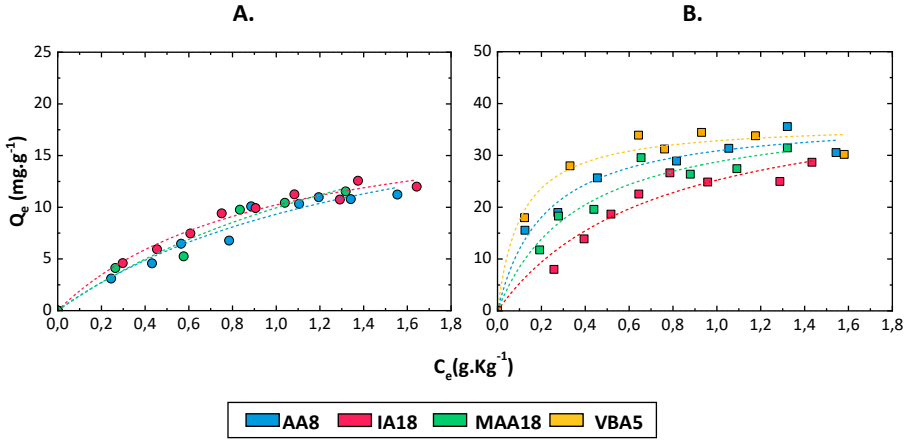


Figure 3.17. Evolution de Q_e en fonction de C_e ajusté avec l'isotherme d'adsorption de Langmuir non linéarisé de l'acébutolol après 24 h d'exposition à pH : **A.** 3 et **B.** 7 pour les NPTs modèles AA8, IA18, MAA18 et VBA5, [NPTs] = 8,8 g.L-1 et [Acébutolol] = 0,3 à 2,4 g.L^{-1}.

Les valeurs numériques des coefficients relatif aux isothermes de Langmuir sont reportées dans le **Tableau 3.8**. A pH 3, la différence d'adsorption entre les NPTs modèles n'est pas significative, les coefficients maximum d'adsorption sont tous proches de 20 mg.g^{-1}. En augmentant le pH du milieu à 7, les coefficients augmentent (≈ 40 mg.g^{-1}) à cause de la déprotonation des acides en surface, la différence de Q_m entre les modèles de NPTs est de l'ordre MAA18 ≈ VBA5 > IA18 ≈ AA18.

A noter que les modèles AA8 et IA18 ont un diamètre qui est 100 nm supérieur aux modèles VBA5 et MAA18. Cette différence de taille entraine une surface spécifique supérieure pour les échantillons les plus petits (en comparant pour une masse de NPTs similaire). La surface disponible pour interagir avec les polluants est donc plus importantes pour ces échantillons. Ce phénomène peut expliquer la quantité Q_m légèrement supérieure mesurée pour ces deux échantillons. Malgré tout, la différence faible entre tous les modèles traduit une capacité d'adsorption similaire quel que soit la fonctionnalité acide en surface.

De même, les coefficients de Langmuir sont proches pour tous les modèles à l'exception du modèle IA18 qui présente un K_L plus faible que les autres avec respectivement 1,04 et 3,15 à pH 3 et pH 7 contre environ 3 et 4,5 pour les autres modèles.

Tableau 3.8. Paramètre d'adsorption selon le modèle de Langmuir : capacité d'adsorption max (Q_m) et constante de Langmuir (K_L) de l'acébutolol sur différents NPTs modèles à pH 3 et 7.

NPTs Modèle	pH	K_L (L.g^{-1})	Q_m (mg.g^{-1})	r^2
AA8	3	1,25	16,36	0,97
	7	4,63	37,50	0,93
MAA18	3	1,49	19,42	0,99
	7	4,12	44,42	0,96
IA18	3	1,04	18,99	0,99
	7	3,15	37,45	0,95
VBA5	7	4,64	43,56	0,96

[NPTs] = 8,8 g.L^{-1} et [acébutolol] = 0,3 à 2,4 g.L^{-1}

Bilan

Pour résumer, plusieurs points ont été établis sur les interactions entre différentes molécules organiques et les NPTs modèles obtenus par émulsion sans tensioactif.

- La densité de sites hydrophiles à la surface des NPTs est le facteur ayant montré le plus d'influence sur la capacité de sorption des NPTs. Les modèles les plus denses en fonctions carboxyles en surface adsorbant une quantité importante de polluant (plus de 100 $mg.g^{-1}$). A noter que les tests ont été menés en utilisant uniquement des NPTs négativement chargés pour reproduire l'oxydation de surface des débris plastiques présents dans l'environnement. L'utilisation de NPTs positivement chargés semblant être d'après les chemins de dégradation peu probable. Ces résultats laissent penser que plus un débris est vieilli, plus il agira comme un vecteur de polluant. Les nanoplastiques étant les débris issus de la fragmentation (donc du vieillissement) d'objets plus gros, ils sont ceux qui peuvent présenter le plus de fonctions favorisant la sorption de polluants, ce sont aussi les débris les plus assimilables par les organismes.

- La charge de la molécule organique a également une forte influence sur les interactions avec les NPTs. En effet, les espèces anioniques ont montré une plus forte tendance à être adsorbées par rapport aux espèces neutres ou cationique. Les interactions électrostatiques semblent ici être prépondérantes comme cela a déjà été observé avec les expositions aux éléments traces métalliques. A un pH naturel, les NPTs auront tendance à être chargés négativement, les polluants de charges positives seront ceux qui seront préférentiellement vectorisés.

- Enfin, l'étude des équilibres d'adsorption sur des NPTs fonctionnalisés avec différentes fonctions acides en surface a permis de mettre en évidence que ce paramètre était peu influant sur la quantité de polluants organiques adsorbés.

Pour évaluer l'absorption biologique et suivre le transport des nanoplastiques dans des matrices biologiques ou environnementales les groupes de recherche peuvent tirer parti d'une approche consistant à ajouter un composant facilement détectable à la particule modèle. En effet, doper les particules avec un traceur peut être un moyen efficace de suivre les particules qui sont difficiles à analyser en raison de leurs compositions tout organiques similaire aux milieux biologiques et environnementaux. Deux critères importants doivent être considérés lors de la réalisation de NPTs modèles marqués : (i) le traceur doit être incorporé dans les particules modèles ou être lié chimiquement avec elles afin de minimiser les risques de relargage dans le milieu. En effet, en plus d'entrainer un biais du suivi, les molécules traceurs peuvent être toxiques pour les espèces du milieu, ce dernier point est particulièrement problématique pour les études éco toxicologiques. Le traceur est donc préférentiellement ajouté lors de la synthèse des particules, afin d'être piégé dans la particule de polymère et ainsi limiter le relargage. (ii) Les propriétés et la composition des NPTs marqués ne doivent pas être trop éloignés d'échantillon non marqué, afin de rester représentatifs des débris environnementaux.

Plusieurs catégories de traceurs sont adaptées pour être directement intégrées au nanoplastique modèle. Parmi ces catégories, on peut citer le marquage avec un composé fluorescent (fluorophore).[260,261] A titre d'exemples plusieurs publications ont reporté le greffage de rhodamine ou de rouge du Nil dans le but d'étudier l'impact de NPTs de PS sur les organismes et les enzymes dans le sol ou pour étudier le transport dans différents modèles biologiques in vitro.[237,238,262–264]
Les particules fluorescentes sont obtenues via des procédures de synthèse simple, basées sur l'ajout de fluorophore au cours de la réaction de polymérisation en émulsion ou miniémulsion, le greffage de la molécule fluorescente pouvant se faire de manière chimique ou physique. Cette stratégie souffre néanmoins de haute limites de détection et de risques de relargage du marqueur dans le milieu.[143] Ce dernier point et particulièrement vrai pour les fluorophores greffés de manière physique aux NPTs.
L'utilisation de monomères marqués en remplaçant certains atomes par un isotopes (stables ou radioactifs) du même élément chimique est une alternative efficace pour éviter le relargage.[86,264] Ainsi, l'élaboration de matériaux nanoplastiques marqués isotopiquement permet d'obtenir des échantillons sans risque de fuite et avec peu voire pas d'influence sur la composition chimique et la densité du nanoplastique. Al-Sid-Cheikh *et al.* ont été les premiers à mettre en œuvre ce processus pour la réalisation de NPTs modèles marqués avec un isotope radioactif.[265] Pour ce faire, les auteurs ont polymérisé du styrène ^{14}C en solution aqueuse par émulsion conventionnelle de manière similaire à du styrène non marqué. Le fait de pouvoir reproduire sans modification une méthode ayant fait ses preuves est avantageux même si des effets isotopiques peuvent, en fonction des isotopes, influencer le mécanisme de la réaction. L'inconvénient majeur d'une telle méthode est le coût très élevé des monomères isotopiques souvent 50 à 100 fois plus chers que leur forme traditionnelle tout comme la nécessité d'utiliser des appareillages spécifiques et onéreux pour les

détecter (IRMS …). Ces contraintes peuvent expliquer le nombre peu important de recherche utilisant le marquage isotopique.[129,266]

Une troisième approche consiste à développer des NPTs marqués par des métaux, cette stratégie donne accès à des méthodes d'analyse très sensibles et plus communes comme les techniques basées sur l'ICP-MS. Le succès de cette stratégie repose sur une encapsulation efficace du métal par la particule de plastique pour éviter le relargage. Le choix du métal est également un critère important, l'utilisation de métaux rares ou de certains métaux de transition peu présents à l'état de trace dans l'environnement, comme l'or, permet l'injection dans divers échantillons environnementaux sans craindre de fortes interférences. En se basant sur ces conditions, Mitrano *et al.* ont encapsulé un précurseur de métaux rares dans une coquille de polymère.[267] Dans leurs travaux, un cœur de palladium (K_2PdCl_4) et de polyacrylonitrile (PAN) est encapsulé au cœur d'une particule de PS pour éviter toute fuite. Une stratégie à base de nanoparticules métalliques est également rapportée par Vicentini *et al.* en polymérisant par émulsion du styrène autour de particules d'oxyde d'aluminium.[268] Cette deuxième stratégie nécessite toutefois l'utilisation de particules métalliques de faible taille ou d'une couche importante de polymère pour éviter la densification de la particule finale pouvant modifier ses propriétés colloïdales.[269]

Dans ce contexte, nous proposons deux stratégies d'élaboration de NPTs marqués qui sont l'objet des deux chapitres qui suivent.

Chapitre 4.

SYNTHESE DE NANOPLASTIQUES MODELES HYBRIDES

CHAPITRE 4. SYNTHESE DE NANOPLASTIQUES MODELES HYBRIDES 151

I. Nanoparticules inorganiques pour le marquage de NPTs 155

I. 1. Synthèse de particules d'or 155

I. 2. Dépôt d'une couche de silice à la surface des nanoparticules d'or 158

I. 3. Formation de nanomatériaux hybride : Silice-Polymère 159

I. 4. Encapsulation RAFT 164

II. Partie expérimentale 165

II. 1. Matériel 165

II. 2. Méthodes 165

III. Elaboration du cœur inorganique des NPT modèles marqués 171

III. 1. Synthèse des nanoparticules d'or 171

III. 2. Encapsulation de l'or par la silice 174

IV. Encapsulation des particules inorganiques par du polymère 182

IV. 1. Première stratégie : émulsion RAFT 183

IV. 2. Deuxième Stratégie : monomère TPM 188

IV. 3. Evaluation des particules hybrides en tant que NPTs modèles marqués 200

Introduction

Outre les particules organiques fluorescentes, les particules hybrides représentent une catégorie de matériaux de choix pour la réalisation de particules traceurs. Un matériau hybride est constitué de plusieurs composants de natures différentes. Typiquement, une association de matériaux inorganiques (métalliques, oxydes …) et organiques (polymère, biomolécule …) constitue un matériau hybride. Les deux éléments différents sont liés par des interactions physico-chimiques aboutissant à l'amélioration des propriétés globales du matériau. Les progrès dans la capacité à fabriquer, manipuler et assembler des composés organiques et inorganiques à l'échelle nanométrique ont révolutionné la façon dont ces matériaux sont envisagés et élaborés.

L'assemblage de matériaux organiques et inorganiques est principalement élaboré par polymérisation en émulsion *in situ* en présence de particules inorganiques préformées, bien qu'il soit également possible de faire croître les domaines inorganiques à l'intérieur ou à la surface des particules organiques. En outre, les propriétés de ces matériaux colloïdaux à deux phases ne dépendent pas uniquement de la nature chimique des composants, mais également de leur structure. En effet, l'incorporation du matériau inorganique au cœur d'une matrice organique (système cœur coquille ; multiple ou ellipsoïdale : **Figure 4.1**.**A**,**C** et **E**) permet de protéger le cœur et d'empêcher toute interaction avec le milieu. Tandis que le développement de particules inorganiques à la surface d'un polymère peut permettre la formation de gabarit pour l'encapsulation et d'autres constituants peuvent être utilisés pour la délivrance ciblé de principes actifs (**Figure 4.1**.**A** et **E**.)

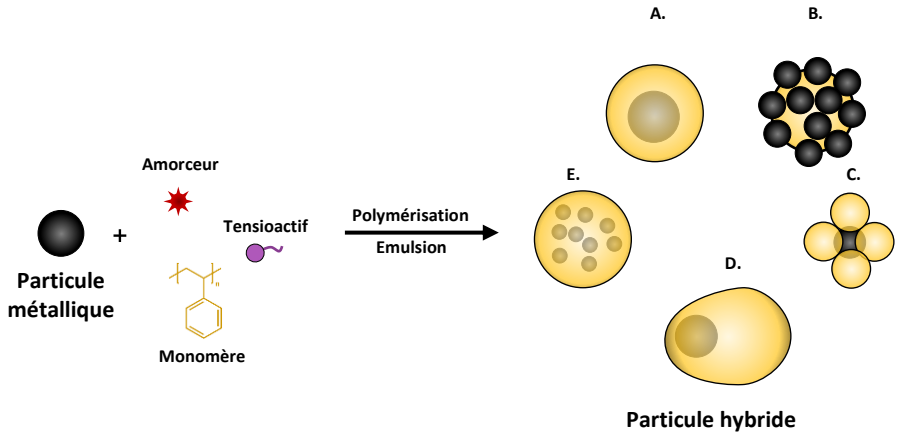


Figure 4.1. Représentation schématique des différentes structures de particules hybrides pouvant être obtenues après polymérisation en émulsion en présence d'une particule métallique : **A.** Cœur-coquille ; **B.** Framboise ; **C.** Multipode ; **D.** Ellipsoïdale ; **E.** Encapsulation multiple.

Par conséquent, en contrôlant la morphologie des particules composites par des voies et des conditions de réaction appropriées, des comportements synergiques et des propriétés totalement

nouvelles peuvent émerger. Dans le cas de particules hybrides utilisées en tant que traceurs les systèmes avec un cœur inorganique dans une matrice polymère semblent être les morphologies les plus efficaces car permettant une encapsulation totale du composant inorganique sans risque de fuite ni d'interaction avec le milieu. Les propriétés des matériaux composites, tout comme les procédés à mettre en œuvre pour les obtenir, dépendent également du type de particules inorganiques utilisées qui peuvent être des oxydes métalliques, des métaux ou des boîtes quantiques.

Notre choix c'est porté sur la réalisation de particule constitué d'un cœur en or, métal facilement détectable avec des techniques comme l'ICPMS, entouré d'une couche de silice puis de polystyrène. Le choix d'un tel système est justifié dans les parties qui suivent.

Ce chapitre est organisé en plusieurs parties. D'abord, une brève étude bibliographique visant à présenter les méthodes d'obtention des particules d'or encapsulées dans une matrice en polymère est présentée. Une attention particulière est portée sur les conditions expérimentales utilisées afin de cibler par la suite des paramètres déjà optimisés dans la littérature. Les parties suivantes présentent la synthèse de NPTs modèles marqués métalliquement par un cœur d'or-silice et d'une coquille de PS. Pour cela, chaque étape *i.e.* synthèse de particules d'or, encapsulation avec de la silice puis encapsulation par du PS est présentée de façon distincte. Pour chacune de ces étapes, les objets formés sont caractérisés en termes de taille, morphologie, composition et rendement d'encapsulation. Afin d'optimiser ces caractéristiques, différentes conditions de synthèse ont été réalisées et optimisées.

I. Nanoparticules inorganiques pour le marquage de NPTs

L'or sous forme nanoparticulaire est choisi comme traceur dans nos travaux car son élaboration est largement documentée dans la littérature et son absence dans l'environnement permet de le différencier des matrices environnementales, il peut alors être facilement analysé et suivi une fois incorporé dans des NPTs modèles. De plus, l'or peut être quantifier avec une faible limite de détection par des méthodes comme l'ICP-MS car il possède un seul isotope stable qui n'est pas interféré et possède une bonne efficacité d'ionisation.

I. 1. Synthèse de particules d'or

Les particules d'or sont utilisées depuis des décennies en biologie ou dans diverses technologies pour leurs propriétés optiques uniques.[270] Ces propriétés sont conférées par l'interaction de la lumière avec les électrons de surface des nanoparticules d'or formant un dipôle électrique. A une longueur d'onde spécifique de la lumière, l'oscillation collective des électrons de conductions des nanoparticules d'or provoque un phénomène appelé résonance plasmonique de surface (**Figure 4.2**) entrainant l'absorption de la lumière.[271] La longueur d'onde spécifique à laquelle ce phénomène se produit dépend fortement de la taille, de la forme, de la surface et de l'état d'agglomération des nanoparticules d'or. Pour des particules d'or de 15 nm dans une solution aqueuse par exemple, la résonnance est détectée à environ 520 nm entrainant la couleur rouge rubis de la solution de particules tandis que des particules de 100 nm apparaissent violettes, car elles absorbent aux alentours de 570 nm.[272]

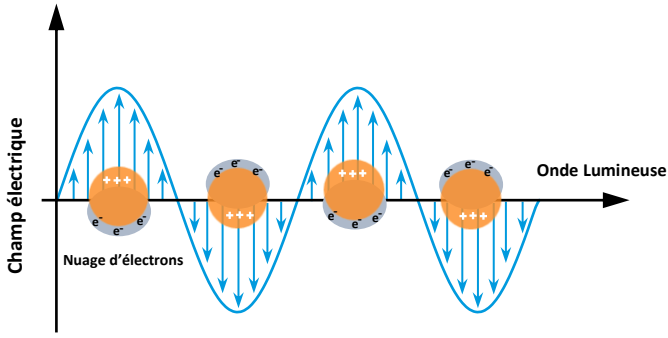


Figure 4.2. Représentation schématique de la résonnance plasmonique de surface de particule d'or due à l'oscillation collective des électrons de surface à une lumière incidente de longueur d'onde spécifique.

La méthode la plus communément utilisée pour générer une dispersion aqueuse de nanoparticule d'or est la réduction dans l'eau de l'acide tétrachloroaurique ($HAuCl_4$) par le citrate de sodium (Na_3Ct), ce dernier servant à la fois de réducteur et de stabilisant. Cette approche simple qualifiée

de méthode Turkevich en référence à son inventeur[273] permet d'obtenir des particules relativement homogènes avec une taille modulable en fonction de la concentration en citrate engagé.

La réaction entre le complexe $[AuCl_4]^-$ et les ions citrates (Ct) permet la réduction successive de l'Au(III) en Au(I) puis en Au(0). De nombreuses études menées par Kumar et Ojeaz-Jiménez ont été nécessaires pour arriver à décrire le mécanisme de cette réaction (**Figure 4.3**).[274,275] Tout d'abord un échange rapide de ligands avec l'anion citrate forme un complexe intermédiaire $[AuCl_3(C_6H_5O_7)^{-2}]^-$ (**Figure 4.3.A**). Dans un second temps, l'Au(III) est réduit en Au(I) via l'oxydation du groupement citrate en acétone dicarboxylate (**Figure 4.3.B**). Ce dernier joue un rôle de catalyseur dans la formation de l'or solide en se dégradant en acétone composant réducteur des complexes Au(III). Enfin, l'or neutre Au(0) est formé par une réaction de dismutation entre $[AuCl_2]^-$ regénérant dans le même temps le composé initial $[AuCl_4]^-$.

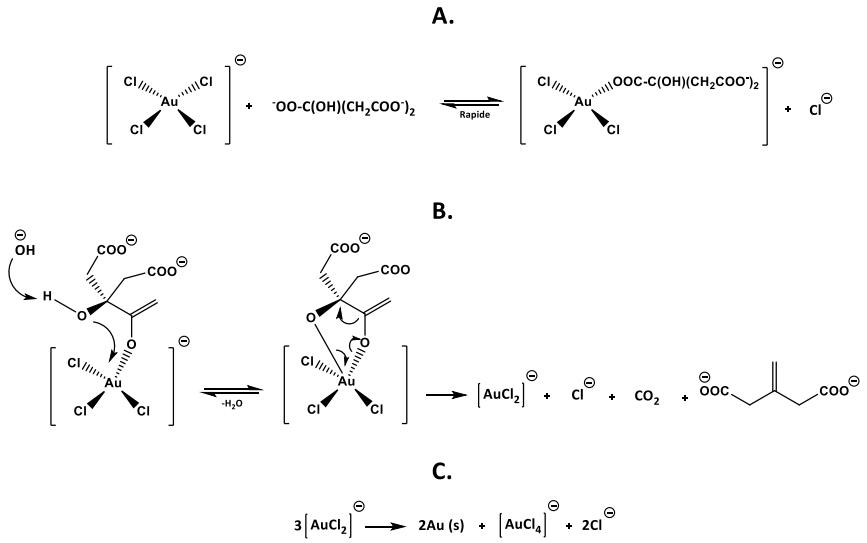


Figure 4.3. Schéma réactionnel de la réduction du complexe $[HAuCl_4]^-$ par le citrate (réaction Turkevich) avec : **A.** échange de ligand ; **B.** décarboxylation ; **C.** dismutation. Reproduit depuis la référence 274.

Le mécanisme à l'origine de la nucléation et la croissance des nanoparticules d'or est sujet à de nombreuses interprétations. Trois grandes théories ont été énoncées pour décrire ces mécanismes : (i) la théorie des intermédiaires nanofils, (ii) la théorie des intermédiaires par agrégation réversible et (iii) la théorie de nucléation - croissance par diffusion. Les deux premières théories basées sur l'agrégation d'or sous forme de nanofils ou d'agrégats réversibles dans les premiers instants de la nucléation ont été jugés inappropriées par les récentes observations de Wuithschick *et al*.[276]

Le mécanisme complet de nucléation - croissance par diffusion a d'abord été proposée par Polte *et al.*[277] puis approfondi dans les travaux de Wuithschick *et al.* L'étude de la cinétique de réduction de l'or et de la taille des particules formées montrent que le processus peut être divisé en 4 phases

distinctes (**Figure 4.4**). La première est la nucléation rapide de clusters d'or suivie par leur coalescence pour former des particules primaires. Ces germes croissent ensuite par réduction lente (étape 3) puis rapide (étape 4 par réaction autocatalytique) de l'or ionique à la surface des particules jusqu'à la consommation totale du précurseur métallique en solution.

La croissance des particules d'or est un processus complexe qui est même qualifié par les auteurs d'« heureuse coïncidence » tant il dépend d'un grand nombre de paramètres cinétiques (réduction de l'Au(III) initial, formation et croissance des nucléis) et thermodynamiques (transformation des complexes [AuCl4] en $[AuCl_{4-x}(OH)_x]^-$, protonation d'un ou plusieurs groupements du citrate et stabilité des nanoparticules au cours de la réaction).[278]

Malgré sa complexité, ce procédé permet de moduler les propriétés des particules formées en modifiant les conditions de réaction. D'après les travaux de Dong *et al.* des paramètres comme : la concentration en citrate et en acide tétrachloroaurique, le pH de réaction, l'ordre d'ajout des réactifs ou la température de réaction modifient la géométrie et la taille des nanoparticules finales.[205] Les auteurs ont notamment observé la formation de particules d'or plus larges quand la quantité en citrate est réduite car les particules primaires moins stabilisées en surface sont sujettes à plus d'agrégation au cours de leur formation.

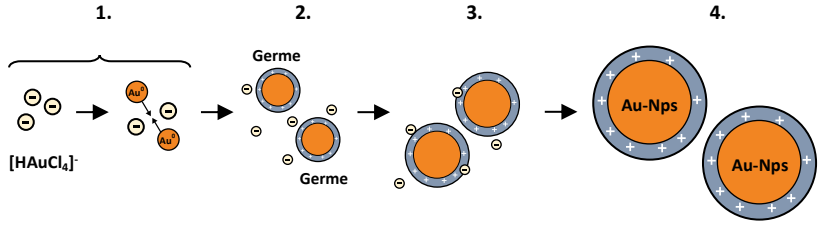


Figure 4.4. Représentation schématique du processus de formation et de croissance des nanoparticules d'or par la méthode Turkevich : **1.** Nucléation par réduction des complexes $[HAuCl_4]^-$ et coalescence des particules primaires, **2.** Formation des germes d'or ; **3.** Croissance lente ; **4.** Croissance rapide jusqu'à consommation totale des ions Au(III).

La croissance d'une couche de polymère directement à la surface de nanoparticules d'or est possible en utilisant notamment des monomères ou des copolymères portant un groupement thiol ces derniers ayant une forte interaction avec le métal.[279,280] Néanmoins ces méthodes ne permettent pas de faire croître une couche organique épaisse à la surface des particules d'or. Comme évoqué plus haut, il est, dans notre cas, nécessaire d'avoir une couche en polymère bien supérieure à la taille de la particule inorganique pour que la particules hybride finale ait une densité proche de celle d'un polymère.

Afin d'encapsuler des nanoparticules d'or dans une matrice de polymère une stratégie en deux étapes est choisie : d'abord une couche de silice est déposée à la surface des nanoparticules d'or puis une épaisse couche de polymère est générée sur la couche en silice. En effet, de nombreuses

méthodes reportent la possibilité de faire croître une couche de polymère d'épaisseur contrôlable à la surface de nanoparticules de silice par polymérisation en émulsion. Une telle structure à triple couches a notamment été réalisée pour encapsuler des particules d'oxyde de fer par de la silice puis du PS dans les travaux de Ge *et al.*[281]

I. 2. Dépôt d'une couche de silice à la surface des nanoparticules d'or

Le dépôt d'une couche homogène et contrôlée de silice à la surface de particules d'or a été reporté de nombreuses fois dans la littérature. Cette couche améliore la stabilité colloïdale de l'or en milieu aqueux et son épaisseur peut également être utilisée pour limiter les interactions entre particules d'or.[282]

Afin de déposer une couche de silice à la surface de particules d'or, plusieurs travaux font état de processus en plusieurs étapes en greffant tout d'abord à la surface des particules d'or des agents de couplage tels des alcoxysilanes portant un groupement thiol ou amine pour les rendre compatibles avec la silice. La couche homogène de silice est ensuite générée par un dépôt lent via du silicate de sodium puis par condensation d'un précurseur comme l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS).[283] Ces méthodes nécessitent de longues procédures pour obtenir des coquilles épaisses.

Une autre voie plus simple est présentée par Mine *et al., c*ette approche dite ensemencée est directement inspirée des recherches de Stöber *et al.* et ne nécessite pas d'agents de couplage. Elle est basée uniquement sur la condensation d'un alcoxysilane sur des particules d'or citratée par voie sol gel dans une solution eau/alcool/ammoniaque.[284,285] Le schéma réactionnel d'un tel procédé est présenté sur la **Figure 4.5.**

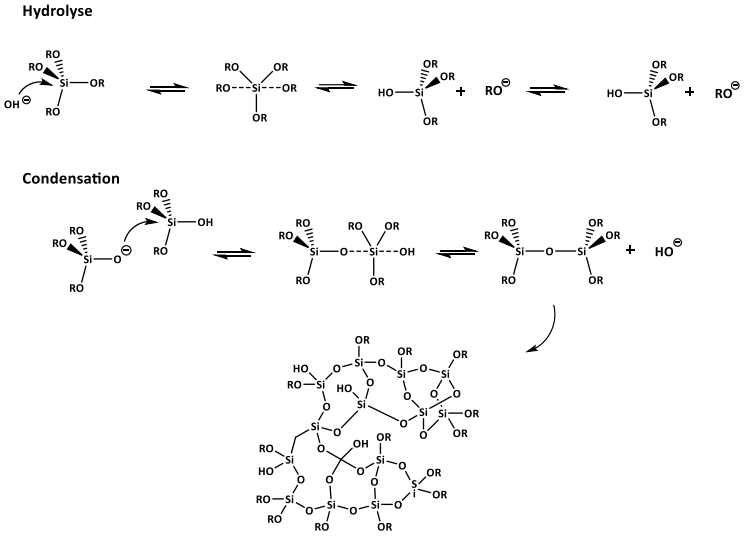


Figure 4.5. Schéma réactionnel du procédé Stöber décrivant la formation de silice à partir d'un précurseur.

L'absence d'agent de couplage peut induire un recouvrement inhomogène, la surface de l'or étant constituée de molécules de citrate ayant une affinité moindre avec la silice par rapport aux particules d'or fonctionnalisées avec des alcoxysilanes[286]. Néanmoins, en jouant sur la concentration en réactifs le procédé peut être optimisé, Mine *et al.* ont ainsi observé qu'augmenter la concentration en ammoniaque, eau et TEOS permet d'obtenir des particules hybrides homogènes[284] (**Figure 4.6**).

Dans la technique de croissance de silice sur l'or par ensemencement via des alcoxysilanes, la taille et la distribution des particules semblent grandement dépendantes de la répulsion électrostatique entre les particules.[287] A faible force ionique, la répulsion entre particules de silice est forte et ne favorise pas la croissance de la couronne de silice. Ainsi, accroître le ratio eau/alcool et la concentration en ammoniaque permet d'augmenter la force ionique et de catalyser les réactions d'hydrolyse et de condensation des alcoxysilanes favorisant ainsi la formation de particules homogènes avec une nanoparticule d'or au cœur (**Figure 4.6.D**).[284] L'épaisseur de la coquille peut être contrôlée jusqu'à un certain seuil par la concentration en alcoxysilane dans la solution. En effet quand ce dernier est présent en trop faible quantité des particules de silice non ensemencées apparaissent (**Figure 4.6.B**).

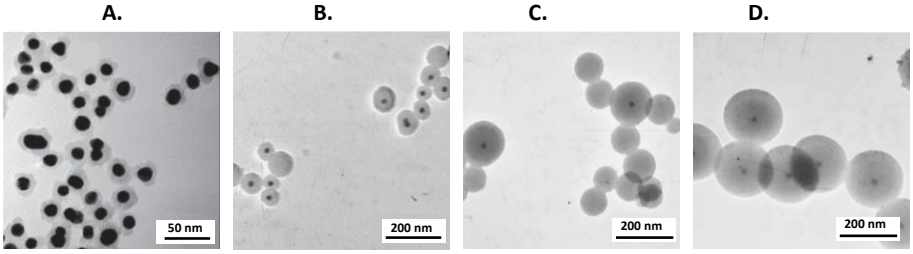


Figure 4.6. Images MET de particules d'or encapsulées par de la silice avec une concentration de TEOS de **A.** 0,004 M ; **B.** 0,0005M ; **C.** 0,02 M ; **D.** 0,02M et une concentration et ammoniaque de respectivement 0,4 M ; 0,4 M ; 0,2 M et 1,5 M issues de la référence 284.

I. 3. Formation de nanomatériaux hybride : Silice-Polymère

La silice est un matériau prisé dans la réalisation de nanostructures hybrides de par sa facilité d'obtention, ses bonnes propriétés colloïdales et inertes.[288] La polymérisation en émulsion en présence de nanoparticules de silice est une des voies reportée pour générer des nanoparticules hybrides silice-polymère. Quelle que soit la taille des particules de silice, des stratégies de synthèse doivent être établies afin d'augmenter l'affinité chimique entre silice et polymère hydrophobe de couverture. Pour cela il est nécessaire de créer des interactions à l'interface des nanoparticules en utilisant des composés qualifiés d'agents de couplage à la fois capables de se greffer à la silice et de participer à la réaction de polymérisation.

Des organosilanes de type R_nSiX_{4-n} (avec : X = groupement alcoxyle et R = groupement fonctionnel)

en tant qu'agents de couplage sont utilisés depuis des décennies pour améliorer l'adhésion entre substrat inorganique et composé organique. Les silanes sont connus pour réagir de manière covalente avec la surface hydroxylée des particules de silice et forment une mono ou des multi couches en fonction du nombre de groupements alcoxyles et du ratio eau/alcool.

Guyot *et al.* furent les premiers à mettre en œuvre un tel protocole pour encapsuler des particules de silice fonctionnalisées par le méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyle (TPM) avec du poly(acrylate d'éthyle) par polymérisation en émulsion.[289–291] Les fonctions silane du TPM réagissent sur la silice tandis que et son groupement vinylique permet l'encrage des chaines de polymères. Cette approche a depuis été largement généralisée pour encapsuler des nanoparticules de silice par divers polymères comme du PS, du PMMA ou du PNIPAM.[292–295]

Le mécanisme de formation, par polymérisation en émulsion, d'une couronne de polymère autour de particules de silice fonctionnalisées avec du TPM est résumé sur la **Figure 4.7**. La première étape de la réaction est similaire à la polymérisation en émulsion conventionnelle avec la formation d'oligoradicaux dans la phase aqueuse et leur précipitation après avoir atteint une taille critique. Ces oligomères peuvent grâce à l'agitation de la solution et indépendamment de leur taille être en contact avec la surface des particules de silice. La réaction de polymérisation entre oligoradicaux et agent de couplage à la surface est possible via la double liaison du TPM générant ainsi des chaines de polymères chimisorbés. A défaut de favoriser la formation de nouvelles particules de polymère la polymérisation aura lieu exclusivement à la surface de la silice.[296]

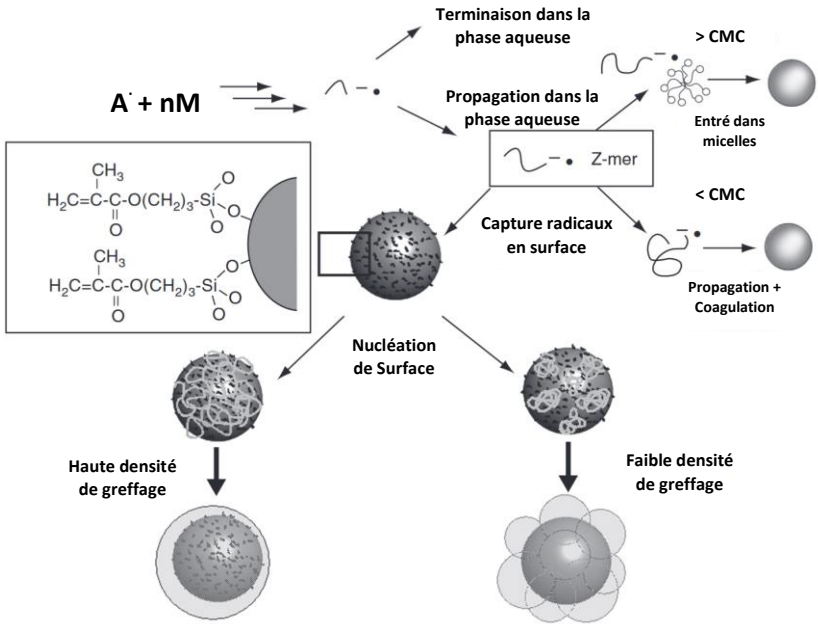


Figure 4.7. Représentation schématique des mécanismes de formation de particules hybrides par polymérisation en émulsion avec du TPM en tant qu'agent de couplage, issue de la référence 296.

Un grand nombre de paramètres peuvent influencer la morphologie et la structure des particules hybrides. Bourgeat-Lami *et al.* ont notamment observé qu'une haute densité de greffage de TPM (1,9 µmol.m^{-2}) permettait la formation d'une structure cœur-coquille homogène grâce à la capture d'un grand nombre de radicaux à la surface de la silice[296]. La coquille pouvant résulter soit de l'affaissement des chaines de polymère en croissance à la surface de la silice fonctionnalisée ou de la coalescence de particules primaires. A l'inverse quand la densité de greffage est faible (0,2 µmol.m^{-2}) les chaines de polymères forment des domaines ségrégés autour des particules de silice à cause de la présence de groupements silanol n'ayant pas réagi et ne permettant ainsi pas l'étalement des chaines de polymère à la surface ou la coalescence interparticulaire. Ainsi des particules hybrides avec 5, 6 ou 8 nodules autour de la silice peuvent être obtenus avec une faible quantité d'agent de greffage.

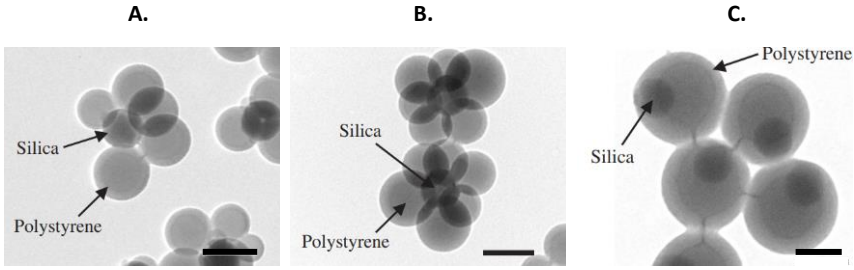


Figure 4.8. Images MET de latex hybride silice/polystyrène pour différentes densités de greffage de TPM : **A.** faible (0,2 µmol.m^{-2}) ; **B.** moyenne (0,95 µmol.m^{-2}) ; **C.** forte (1,9 µmol.m^{-2}) avec une échelle de 100 nm, issues de la référence 296.

Dans ses travaux de thèse, Nguyen a déterminé l'évolution de la morphologie de particules hybrides de silice/PS en fonction du taux de greffage nominal de TPM (exprimé en nombre de fonctions méthacrylate par unité de surface). Avec un taux de greffage faible (≤ 3 fonctions / nm²) (**Figure 4.9**.**A**,**B** et **C**) les particules de silice ne sont pas encapsulées. En augmentant à 5 fonctions par nm² une morphologie cœur coquille décentrée est obtenue à cause d'une encapsulation partielle de la particule (**Figure 4.9**.**D**), un taux de greffage de 10 fonctions / nm² est nécessaire pour que la particule de silice soit totalement encapsulée et centrée dans une matrice de PS (**Figure 4.9**.**E**).

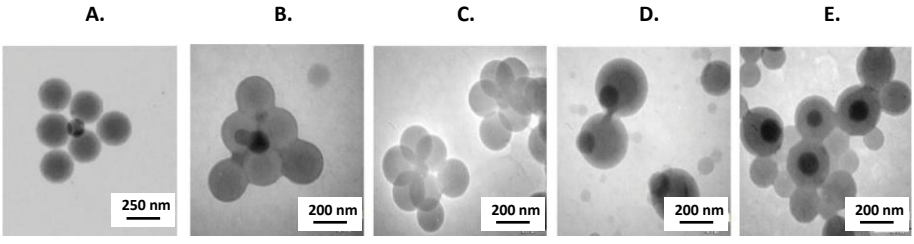


Figure 4.9. Images MET de particules hybrides de PS et silice avec différents taux de greffage de TPM **A.** 0,1 ; **B.** 1 ; **C.** 3 ; **D.** 5 et **E.** 10 fonction.nm^{-2}, issue de la référence 297.

La concentration en agent de couplage n'est pas le seul facteur influençant la réaction. Bourgeat-Lami et *al.* ont observé dans une série de travaux que d'autres paramètres comme la concentration et taille des particules de silice, le type de tensioactif utilisé ou la concentration en monomère peuvent également avoir une influence non négligeable sur la morphologie des particules hybrides.

- **Concentration et taille des particules de silice**

Pour ce paramètre, les auteurs ont observé qu'une faible concentration en silice dans la solution génère un grand nombre de particules libre *i.e.* constituées uniquement de polymère, formées par nucléation secondaire. A contrario, avec une concentration en silice importante une plus grande quantité de radicaux z-mer sont accrochées sur leur surface limitant ainsi la nucléation de particules de polymère libre dans la solution aqueuse.

La morphologie des particules hybrides varie également avec la taille des particules de silice. L'utilisation de silice de taille supérieure à 300 nm génère des particules non sphériques alors que des particules plus petites permettent d'obtenir des objets sphériques ou quasiment sphériques. La distribution non homogène étant potentiellement liée à la croissance préférentielle de chaine à la surface par rapport à la coagulation de particules de polymère déjà formées.
Ils ont également observé que l'utilisation de particules de silice petites génère des objets hybrides avec plusieurs particules de silice par particule hybride. Selon les auteurs, ce phénomène peut être dû à l'agrégation des petites particules de silice très nombreuses en solution avant polymérisation, ces agrégats étant ensuite stabilisés par les chaines de polymère attachées à leur surface. Toutefois les auteurs soulignent que l'utilisation de tensioactif stérique tel que du PVP ou la réduction de la concentration en silice permet d'obtenir de la mono encapsulation (en augmentant néanmoins la nucléation secondaire).

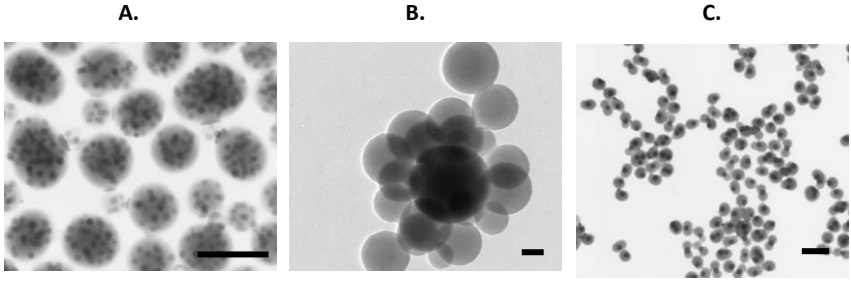


Figure 4.10. Images MET de latex hybride silice/polystyrène (avec un barre d'échelle de 200 nm) pour différente taille de silice : **A.** 72 nm ; **B.** 267nm ; **C.** 352 nm, issues respectivement des références 298,299 et 296.

- **Concentration en monomère**

La morphologie de la couche de polymère autour de la bille de silice est également logiquement influencée par la quantité en monomère hydrophobe initialement dans la phase aqueuse. De manière évidente une quantité supérieure en monomère augmente la taille de la couche polymère, néanmoins, au-delà d'une certaine limite Ge *et al.* ont observé la formation de structures

ellipsoïdales (**Figure 4.11.B**). Des ellipsoïdes non uniformes ont également pu être observées en rajoutant dans une seconde étape du monomère et de l'amorceur à la réaction (**Figure 4.11.C**). A noté qu'une quantité trop faible en monomère génère des structures multipodes[299], un compromis est alors nécessaire pour obtenir des structures sphériques (**Figure 4.11.A**). Pour Ge *et al.* 6 à 10 pour cent massique de monomère est nécessaire tandis que pour Bourgeat-Lami *et al.* en dessous de 15 pour cent massique, les structures ne sont pas homogènes. Cette variation entre les études est certainement due à la différence en taille des particules de silice utilisées (200 nm pour les premiers et 550 nm pour les seconds).

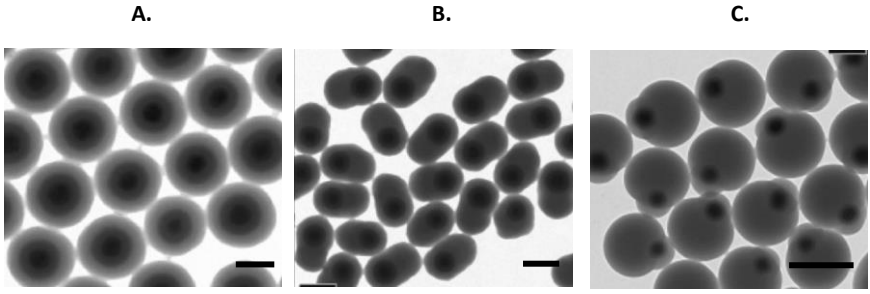


Figure 4.11. Images MET de latex hybride silice/polystyrène pour différentes concentrations en styrène : **A.** 6 $\%_m$; **B.** 10 $\%_m$ et **C.** 10 $\%_m$ en deux étapes, avec une échelle de 400 nm, issues de la publication 281.

- **Tensioactifs**

Les particules de polymère en croissance, greffées à la surface de la silice ou en solution, doivent être stabilisées pour éviter la coagulation des particules hybrides. Dans leurs travaux, Bourgeat-Lami *et al.* ont observé que l'utilisation d'un tensioactif ionique tel que le SDS génère des particules multipodes tandis qu'un tensioactif stérique comme le PVP ou NP_{30} permet d'obtenir des systèmes cœur-coquille.[296]

Ces observations furent complétées par Corcos *et al.* en comparant l'influence du PVP et d'un copolymère tensioactif de Poly(styrène-*b*-éthylène oxyde) P(S-*b*-POE), sur la synthèse d'un latex hybride de polystyrène et de silice fonctionnalisée avec du TPM.[300] Dans les deux cas, les nanoparticules de silice sont encapsulées dans une matrice de polymère mais contrairement aux échantillons PS-*b*-POE qui sont mono encapsulé, les particules hybrides réalisées avec le PVP sont constituées de plusieurs billes de silice par particule hybride. L'agrégation de particules hybrides peu stables dans les premiers instants de la réaction pouvant expliquer ce résultat. L'utilisation d'une concentration en particules de silice plus faible permet néanmoins de minimiser l'encapsulation multiple.

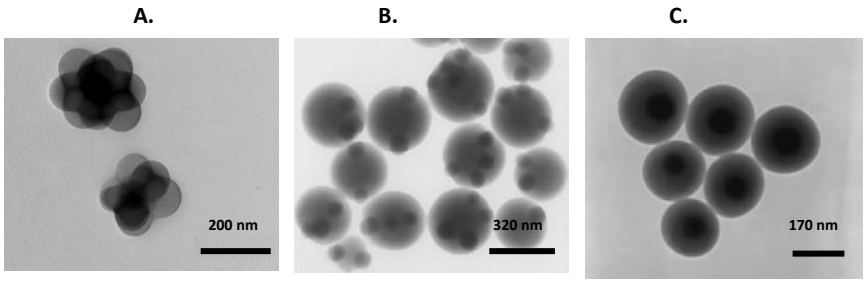


Figure 4.12. Images MET de particules hybrides silice/polystyrène synthétisées avec différents tensioactifs : **A.** SDS ; **B.** PVP K-30 ; **C.** PS-*b*-POE (3000/3000 g.mol^{-1}), issu de la référence 300.

I. 4. Encapsulation RAFT

Outre des monomères ayant une affinité avec la silice, des polymères générés par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT) ont également été largement utilisés dans la littérature pour former des particules hybrides avec des morphologies cœur-coquille.

Cette approche repose sur l'utilisation de copolymères amphiphiles dormants (macro-RAFT) pouvant s'adsorber à la surface des particules inorganiques. Ces copolymères possèdent une fonctionnalité RAFT à leur extrémité pouvant être activée pour permettre la croissance d'une couche de polymère à la surface des particules inorganiques par extension de chaine.[301] Les particules fonctionnalisées par l'adsorption du macro-RAFT servent donc de germes pour le processus de nucléation de la polymérisation en émulsion. Cette stratégie permet de former par polymérisation en émulsion, une couche homogène de polymère hydrophobe à la surface des particules inorganiques jusqu'à leur complète encapsulation.[302]

Les copolymères utilisés doivent avoir un équilibre entre unités hydrophiles et hydrophobe afin de permettre à la fois de stabiliser la dispersion de nanoparticules et de favoriser son dépôt sur la particule inorganique. Les copolymères doivent être statistiques pour éviter l'auto-assemblage des chaines entrainant la nucléation secondaire de particules de polymères.[301] Les copolymères utilisés dans la littérature ont une masse molaire assez faible (< 10000 g.mol^{-1}) pour permettre le greffage d'un nombre important de chaines à la surface de la particule inorganique et favoriser la croissance d'une couche homogène de polymère hydrophobe.[303,304]

L'utilisation d'agents macro-RAFT amphiphiles à base de poly(éthylène glycol) méthyl éther acrylate (PEGA) est une solution efficace pour encapsuler des particules de silice. En effet, le polyéthylène glycol (POE) porté par les unités PEGA est connu pour s'adsorber sur les surfaces en silice grâce aux interactions hydrogène entre les groupements esters du POE et les groupements silanes de la silice.

II. Partie expérimentale

II. 1. Matériel

L'acide chloraurique trihydraté ($HAuCl_4.3H_2O$ ≥ 99,9 %, Sigma Aldrich), le citrate de sodium dihydraté ($CtNa_3$ ≥ 99 %, Sigma Aldrich), l'acide chlorhydrique (HCl, 37 %, Sigma Aldrich), l'acide nitrique (HNO_3, 70 %, Sigma Aldrich), l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS ≥ 98 %, Sigma Aldrich), l'ammoniaque ($NH_{3,aq}$ à 25%, Merck), l'éthanol (EtOH, ≥ 99,8%, VWR), l'isopropanol (IPA ≥ 99,9 %, VWR), l'acrylate de butyle (BA ≥ 99%, Sigma Aldrich), le poly(éthylène glycol) méthyl éther acrylate (PEGA, Mn = 480 $g.mol^{-1}$, Sigma Aldrich), le 1-4 dioxane (≥ 99,8 %, Sigma Aldrich), le 4,4'-Azobis(4-cyanopentanoic acid) (ACPA, Fluka), le S,S-dibenzyl trithiocarbonate (DBTTC ≥ 97 %, Sigma Aldrich), le 1,3,5 Trioxane (≥ 99 %, ABCR), le styrène (S ≥ 99 % contenant du 4-tert-butylcatechol, Sigma Aldrich), le méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyle (TPM ≥ 97%, Sigma Aldrich), le persulfate de potassium (KPS, Acros Organics), le polyvinylpyrrolidone (PVP K-10 et K-30, Sigma Aldrich) et le styrène sulfonate de sodium (NaSS, Sigma Aldrich) ont été utilisés sans purification particulière. De l'eau milli-Q de résistivité 18,2 MΩ.cm à 25 °C a été utilisée.

II. 2. Méthodes

2. 1. Synthèse de nanoparticules d'or

Avant réaction, l'ensemble de la verrerie est nettoyée avec une solution d'eau régale (HCl : HNO_3 avec un ratio volumique 3 : 1). L'acide chloraurique est extrêmement hygroscopique, c'est pourquoi, afin d'éviter la prise d'humidité une solution mère de $HAuCl_4$ (250 mL, 10 mM) est préparée. Les particules d'or sont préparées avec la méthode Turkevich, pour cela une solution aqueuse de citrate de sodium (0,75 mL ; 39,2 - 92,1 mM) est rapidement injectée dans une solution aqueuse bouillante (100 °C) de $HAuCl_4$ (50 mL ; 0,355 mM) sous forte agitation magnétique (900 $tr.min^{-1}$) dans un erlenmeyer. La quantité de citrate influant directement la taille finale des particules d'or plusieurs ratios molaires citrate/acide chloraurique ont été essayés (*i.e.* 1,7 ; 2,5 ; 3,8) en influençant la concentration de la solution de citrate ajoutées. Après 10 min de réaction, la solution est refroidie jusqu'à température ambiante de manière passive sous agitation magnétique. Les particules d'or sont conservées au frigo entre 5 et 10 °C pour éviter leur agrégation.

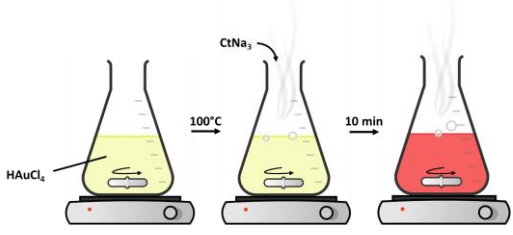


Figure 4.13. Représentation schématique du procédé Turkevich pour la synthèse de nanoparticules d'or.

2. 2. Encapsulation de l'or par la silice

Pour l'échantillon Au-Si_{IPA} 7 (voir **Tableau 4.3**) par exemple, une dispersion aqueuse de particules d'or préparée précédemment (12 g) est versée dans un erlenmeyer contenant une solution hydroalcoolique soit d'éthanol soit d'isopropanol (45 g d'alcool et 3 g d'eau afin d'atteindre un ratio volumique d'alcool de 75 % après ajout de la dispersion aqueuse d'or) sous agitation magnétique (440 $tr.min^{-1}$). Après homogénéisation pendant 1 minute de l'ammoniaque (2 mL ; 30 mmol ; 0,4 mM) suivie par du TEOS (0,075 mL ; 0,3 mmol ; 4,6 mM) sont ajoutés rapidement avec une micropipette dans la dispersion d'or. Après ajout des différents réactifs, la dispersion est laissée sous agitation magnétiquement à température ambiante durant 12 h.

Les particules sont purifiées par 3 cycles de centrifugation (Beckman Avanti J-30I) à 10000 $tr.min^{-1}$ pendant 10 min puis redispersées dans de l'eau milli-Q. Une fois purifiées les dispersions de particules d'or encapsulées par de la silice sont conservées à température ambiante. Le protocole est représenté schématiquement sur la **Figure 4.14**.

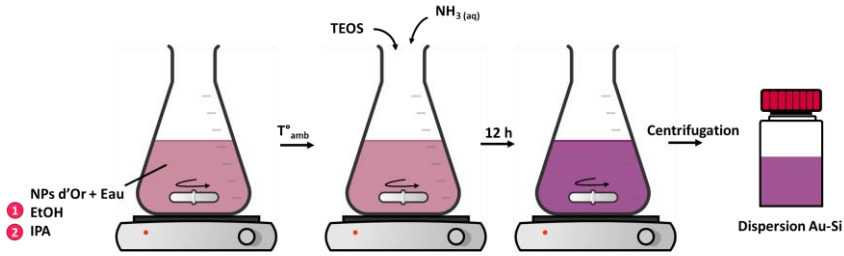


Figure 4.14. Représentation schématique du protocole d'encapsulation des particules d'or par de la silice avec du TEOS et de l'ammoniaque en tant que précurseur de silice et catalyseur respectivement.

2. 3. Encapsulation avec du polymère : RAFT

- **Synthèse du macro-RAFT P(BA-*co*-PEGA)**

Comme présenté sur la **Figure 4.15**, l'acrylate de butyle (BA) et le poly(éthylène glycol) méthyl éther acrylate ($PEGA_{480}$) sont copolymérisés par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT) avec l'ACPA comme amorceur thermique pour obtenir un macro-RAFT.

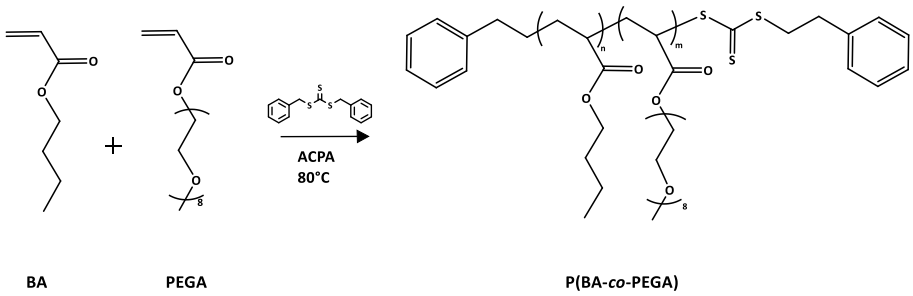


Figure 4.15. Schéma réactionnel du copolymère P(BA-*co*-PEGA) à 80°C en présence d'ACPA et DBTTC respectivement en tant qu'amorceur et agent RAFT.

La réaction est réalisée en dissolvant, dans un ballon monocol, du BA (0,23 M ; 0,98 g ; 7,6 mmol) et du $PEGA_{480}$ (0,40 M ; 13,2 mmol ; 6,4 g) dans du 1,4-dioxane (30 mL) pour obtenir une solution homogène. Du trioxane (0,03 g ; 0,3 mmol ; 11 mM) est ajouté comme étalon interne pour évaluer l'évolution de la conversion. L'agent RAFT DBTTC ([M]/[DBTTC] = 13,75 ; 0,4 g ; 1,5 mmol ; 46 mM) et l'amorceur ACPA ([DBTTC]/[ACPA] = 10 ; 0,04 g ; 4,6 mM ; 0,15 mmol) sont ensuite ajoutés. La solution est dégazée par bullage d'azote pendant 15 min. Le mélange est ensuite agité sous ultrasons pendant 10 min avant d'être immergé dans un bain de de poly(éthylène glycol) (Mn = 300 $g.mol^{-1}$) thermostaté à 80 °C par l'intermédiaire d'une plaque chauffante. La solution est laissée sous agitation magnétique, sous atmosphère inerte pendant 6 h. Au cours de la réaction, des prélèvements sont réalisés périodiquement sous azote et sont directement refroidis dans un bain de glace et mis à l'air pour arrêter la polymérisation. La conversion en polymère est déterminée par RMN ^1H liquide dans le $CDCl_3$. Les caractéristiques macromoléculaires (M_n, M_w et Đ = M_n/M_w) sont obtenues par chromatographie d'exclusion stérique avec du THF comme éluant (CES-THF) et des standards de calibration en PS, le protocole d'analyse est détaillé en **Annexe 1**. Le polymère obtenu en fin de réaction est purifié par 3 précipitations dans de l'hexadécane.

- **Détermination de la conversion par RMN ^1H**

L'évolution de la conversion en polymère à l'instant t est determinée par RMN ^1H grace à l'**Equation 16** ou A_1 représente l'intégrale des protons des groupements phényle des deux monomères (**Figure 4.16**) en calibrant à 1 l'integrale du pic à 5,15 ppm correspondant aux protons du trioxane. La conversion en PBA et en PPEGA est determinée respectivement avec l'**Equation 17** et **18** ou A_2 représente la moitié de l'intégrale d'un proton du BA et A_3 représente l'intégrale des protons du groupement méthyle du BA et PBA.

$$\chi_{total} = 1 - \frac{A_1\,(T = t)}{A_1\,(T = 0)} \qquad \textbf{Equation 16}$$

$$\chi_{PBA} = 1 - \frac{A_3}{3} - 2A_2 \qquad \textbf{Equation 17}$$

$$\chi_{PPEGA} = \frac{\chi_{total}}{f_{PEGA}} - \chi_{BA} f_{BA}$$ **Equation 18**

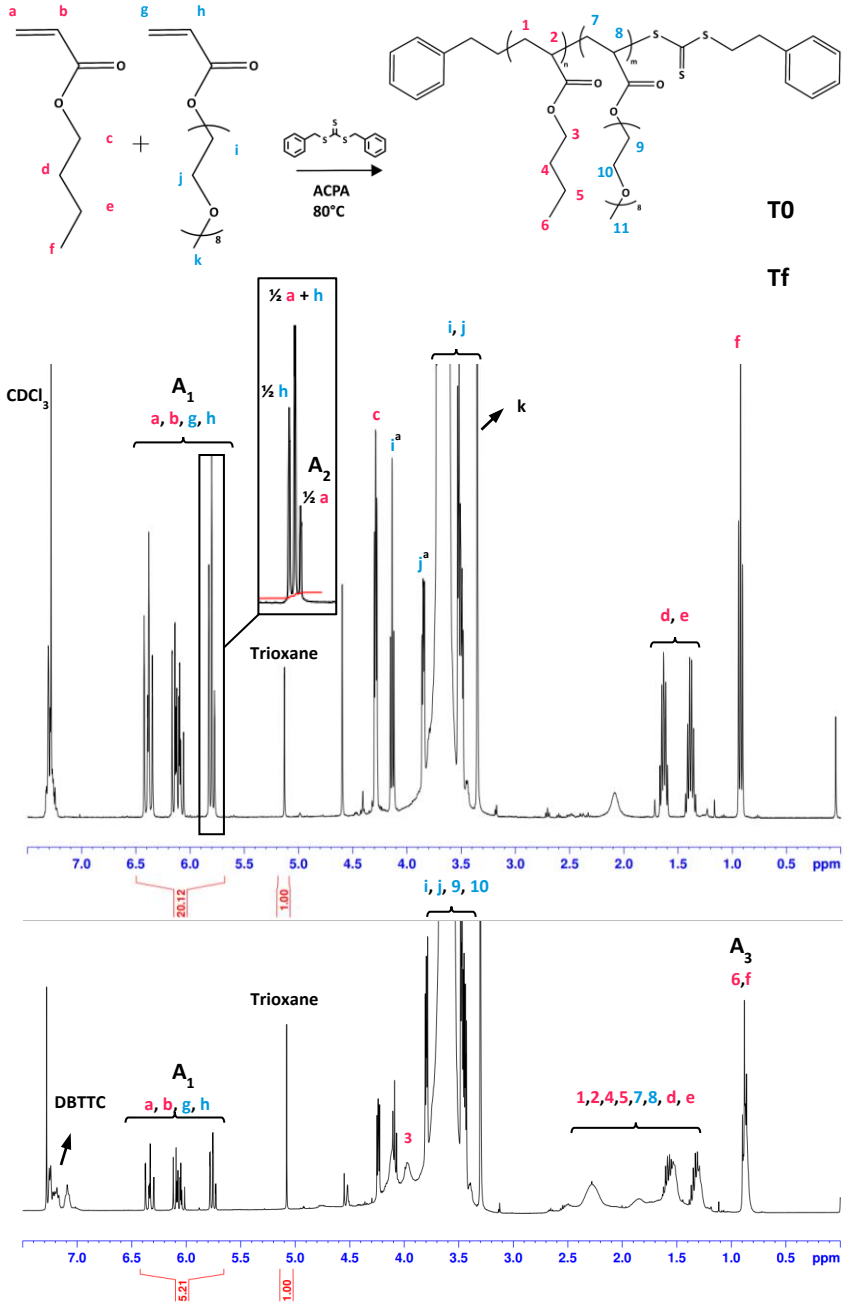


Figure 4.16. Spectres RMN ^{1}H du P(PEGA-*co*-BA)-DBTTC à l'instant initial (t_0) et final de la réaction (T_f) avec l'attribution des pics, [a]proton extrémité supérieur de la chaine.

- **Greffage de l'agent macro-RAFT**

Une dispersion mère de particules d'or encapsulées par de la silice à 10 $g.L^{-1}$ est utilisée pour préparer des dispersions de 5 $g.L^{-1}$ de particules avec une concentration d'agent macro-RAFT de 1 à 9 $g.L^{-1}$. Après 24 h de mise en contact à température ambiante sous agitation magnétique, les mélanges sont purifiés par centrifugation (Beckman Avanti J-30I) à 20000 $tr.min^{-1}$ pendant 30 min. La concentration en macro-RAFT dans le surnageant est déterminée par spectroscopie UV-Visible. La quantité adsorbée à la surface des particules inorganiques (Q_e) est alors déduite de l'**Equation 19** où C_0 est la concentration initiale en macro-RAFT ($mg.L^{-1}$), C_e la concentration en macro-RAFT dans le surnageant ($mg.L^{-1}$) déterminée par spectroscopie UV-Visible, V le volume total de la solution et m la masse totale de particule (g).

$$Q_e(mg.g^{-1}) = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \qquad \textbf{Equation 19}$$

- **Encapsulation RAFT**

L'encapsulation est réalisée par polymérisation en émulsion en mode semi-continu dans un ballon bicol de 50 mL. Pour l'expérience A-2 par exemple (**Tableau 4.5**) 0,19 g d'agent macro-RAFT est dissout dans 10 g d'eau sous agitation magnétique, 7,4 g d'une dispersion de particules d'or-silice (1,4 $\%_m$) sont ensuite ajoutés. Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 1 h à température ambiante. Une solution d'ACPA (0,006 g) dissoute dans 3,6 g d'eau et 0,2 g de styrène sont ensuite ajoutés. Le mélange est dégazé par barbotage d'azote pendant 30 minutes puis immergé dans un bain de PEG (Mn = 300 $g.mol^{-1}$) thermostaté à 80 °C. Du styrène (1,8 mL) est ajouté par ajout continu avec un pousse seringue (Razel R99-E) avec un débit de 0,45 $mL.h^{-1}$ pendant 4 h.

2. 4. Encapsulation avec le monomère TPM

- **Greffage du TPM**

A une dispersion d'éthanol/eau (80/20 $\%_V$) de 15,5 mL avec une concentration en particules inorganiques de 2,5 $g.L^{-1}$ (échantillon Au-Si 7_{IPM}) on ajoute sous agitation magnétique de l'ammoniaque (0,3 mL ; 4,4 mmol ; 0,3 M) puis du TPM (45 µL ; 0,2 mmol ; 12 mM). Le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 12 h à température ambiante. Ensuite, la dispersion de particules est séparée de l'excédent de TPM par 3 cycles de centrifugation (10000 $tr.min^{-1}$) en rajoutant après chaque cycle un volume d'eau/éthanol équivalent au volume de surnageant éliminé.

- **Encapsulation avec tensioactif**

Les réactions sont réalisées dans un ballon monocol de 50 mL, Pour l'expérience $A\text{-}2_{PVP}$ par exemple (**Tableau 4.6**), la dispersion (eau/éthanol) de particules inorganiques modifiées avec le TPM (15,5 mL à 2,5 $g.L^{-1}$ de particules) est d'abord mélangée avec 0,06 g de PVP K-30 (0,4 %m par

rapport au solvant) puis dégazée par un flux constant d'azote durant 30 min. Du styrène (0,53 mL ; 4,6 mmol ; 0,3 mM), préalablement dégazé est ensuite ajouté sous forte agitation magnétique. La dispersion est plongée dans un bain de PEG (Mn = 300 $g.mol^{-1}$) thermostaté à 70 °C. Après 1 min, une solution aqueuse de KPS (8,4 mg ; 0,03 mmol ; 2 mM) préalablement dégazée est ajoutée au mélange réactionnel. Après 12 h de réaction la dispersion est refroidie jusqu'à température ambiante. La dispersion de particules est filtrée sur une gaze en coton pour retirer les agrégats macroscopiques puis est purifiée par 5 cycles de centrifugation (Beckman Avanti J-30I) à 10000 $tr.min^{-1}$ pendant 10 min, le surnageant éliminé étant remplacé à chaque cycle par le même volume d'eau milli-Q.

- **Encapsulation sans tensioactif**

L'encapsulation des particules inorganiques or-silice par du PS sans tensioactif est réalisée dans un ballon monocol de 50 mL Pour l'expérience A-1_{NaSS} par exemple (**Tableau 4.7**), la dispersion de particules inorganiques modifiées avec le TPM (15,5 mL à 2,5 $g.L^{-1}$ de particules) est dégazée par barbotage d'azote durant 30 min. Du styrène (0,71 mL ; 6,2 mmol ; 0,4 mM) et du NaSS (1 mg ; 0,005 mmol ; 0,3 mM) préalablement dégazés sont ensuite ajoutés sous forte agitation magnétique. La température de la dispersion, contrôlée par l'intermédiaire d'un bain de PEG (Mn = 300 $g.mol^{-1}$) thermostaté, est augmentée à 70 °C. Une solution aqueuse de KPS (8,4 mg ; 0,03 mmol ; 2 mM) préalablement dégazée est ensuite ajoutée. Après 12 h de réaction, la dispersion est laissée à refroidir jusqu'à la température ambiante. La dispersion de particule est filtrée sur une gaze en coton pour retirer les agrégats macroscopiques puis est purifiée par 5 cycles de centrifugation (Beckman Avanti J-30I) à 10000 $tr.min^{-1}$ pendant 10 min, le surnageant éliminé étant remplacé à chaque cycle par le même volume d'eau milli-Q.

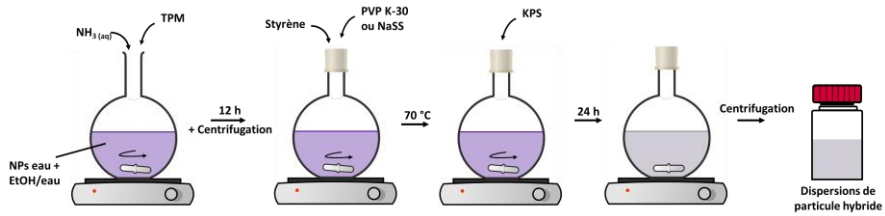


Figure 4.17. Représentation schématique du protocole d'encapsulation des particules inorganiques avec du polymère avec et sans tensioactif.

III. Elaboration du cœur inorganique des NPT modèles marqués

Comme évoqué dans l'introduction de ce chapitre, afin d'élaborer des NPTs modèle avec un cœur en or, une stratégie en 3 étapes a été mise en place. Ces étapes sont résumées schématiquement sur la **Figure 4.18**. Dans un premier temps, des particules d'or sont synthétisées par un procédé Turkevich. Ces particules sont ensuite encapsulées par de la silice par hydrolyse condensation d'un précurseur de silice selon le procédé Stöber. La couche de silice est utilisée car elle permet le greffage d'un agent de couplage à sa surface facilitant, dans un troisième temps, le dépôt d'une épaisse couronne de PS autour des particules inorganiques.

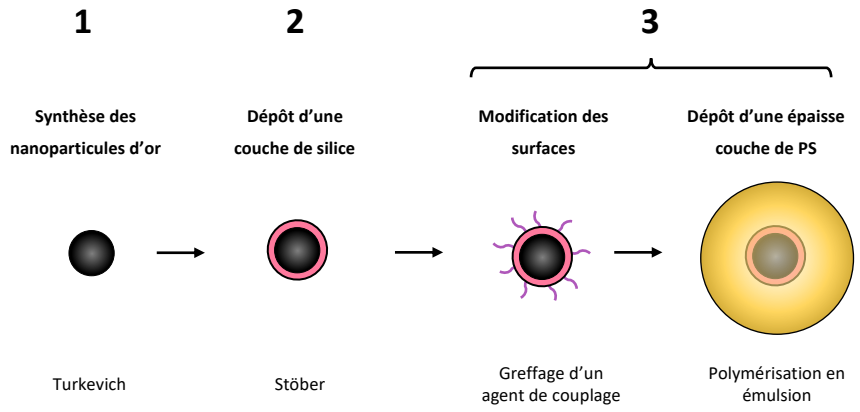


Figure 4.18. Représentation schématique du protocole de synthèse, en 3 étapes, de NPTs modèles marqués avec une particule métallique en leur cœur.

III. 1. Synthèse des nanoparticules d'or

Plusieurs dispersions de particules d'or avec des tailles variables ont été réalisées par la méthode Turkevich (voir partie **I.1**). L'objectif étant d'obtenir un compromis entre une taille de particules suffisamment grande pour être totalement détectées en SP-ICPMS, mais pas trop importante pour limiter la masse de la particule d'or. En effet, la particule d'or servira de traceur dans une matrice de polymère pour faire un nanoplastique modèle marqué, la densité de l'or (≈ 19,3 $g.cm^{-3}$) étant bien supérieure à la densité d'un polymère (≈ 1 $g.cm^{-3}$) une augmentation de taille de la particule d'or implique une augmentation de la masse du nanoplastique modèle. La densification du nanoplastique modifie potentiellement ses propriétés comme son comportement colloïdal par exemple, ainsi pour rester représentatif des nanoplastiques environnementaux la taille et donc la masse de la particule d'or dans le polymère doivent être limitées.

A noter que la méthode SP-ICPMS ne mesure pas directement la taille d'une particule mais sa masse. A partir de la densité de l'élément on établit un diamètre équivalent en considérant une particule sphérique. Dans ces travaux le diamètre équivalent est utilisé plutôt que la masse pour

caractériser les particules d'or. Le protocole de Liu et Han avec un ratio molaire $CtNa_3$: $HAuCl_4$ de 3,8 permettant l'obtention de particules de taille inférieure à 15 nm a été reproduit,[305] puis adapté en diminuant la quantité de citrate pour obtenir des particules de plus grande taille. En effet, comme évoqué dans la partie bibliographie de ce chapitre, plus la quantité de citrate dans la réaction est faible plus les particules d'or formées sont larges. Trois échantillons de particules d'or avec un ratio molaire de $CtNa_3$: $HAuCl_4$ de 3,8 ; 2,5 et 1,7 ont ainsi été réalisés. Leurs caractéristiques finales *i.e.* le diamètre moyen ($D_{p,or}$) déterminé par DLS et SP-ICPMS ainsi que la fréquence de résonnance plasmonique de surface (RPS) mesurée par UV-Visible sont présentés dans le **Tableau 4.1**.

Tableau 4.1. Conditions de synthèse des nanoparticules d'or par un procédé Turkevich et propriétés finales des particules.

Echantillon	[$HAuCL_4$] (mM)	[Ct-Na_3] (mM)	Ratio molaire CtNa3 : $HAuCl_4$	$D_{p,or}$ (nm)		RPS[a] (nm)
				DLS	SP-ICPMS	
Au 1	0,35	1,38	3,8	13	17[b]	519
Au 2	0,35	0,89	2,5	20	19[b]	521
Au 3	0,35	0,61	1,7	32	33	525

[a] Résonance Plasmonique de Surface déterminée par Spectroscopie UV ; [b]Une partie de la distribution est inférieure à la limite de détection.

Pour l'échantillon réalisé avec la concentration en citrate la plus élevée (n_{CtNa3}/n_{HAuCl4} = 3,8) le diamètre moyen des particules est mesuré à 13 nm par DLS. Une telle taille est très proche de la limite de détection de la méthode SP-ICPMS, ainsi un grand nombre de particules n'est pas détecté avec cette technique comme présenté sur la **Figure 4.19.A.** En diminuant le ratio molaire $CtNa_3$: $HAuCl_4$ à 2,5 les particules d'or sont mesuré à 20 nm en moyenne par DLS. Malgré l'augmentation de taille, elles ne sont pas entièrement détectées par SP-IPCMS, en effet, une partie de la distribution est manquante en dessous de 15 nm. Enfin, avec le plus faible ratio *i.e.* 1,7 l'ensemble des particules sont détectées par SP-ICPMS. La distribution de diamètre des particules d'or suit une distribution gaussienne s'étendant de 20 nm à 45 nm avec une taille moyenne de 33 nm. L'augmentation de taille des particules d'or se traduit sur la **Figure 4.19.C** par un léger décalage de la résonance plasmonique de surface vers les plus hautes longueurs d'onde la dispersion passant d'une couleur rouge Bordeaux à violet foncé.

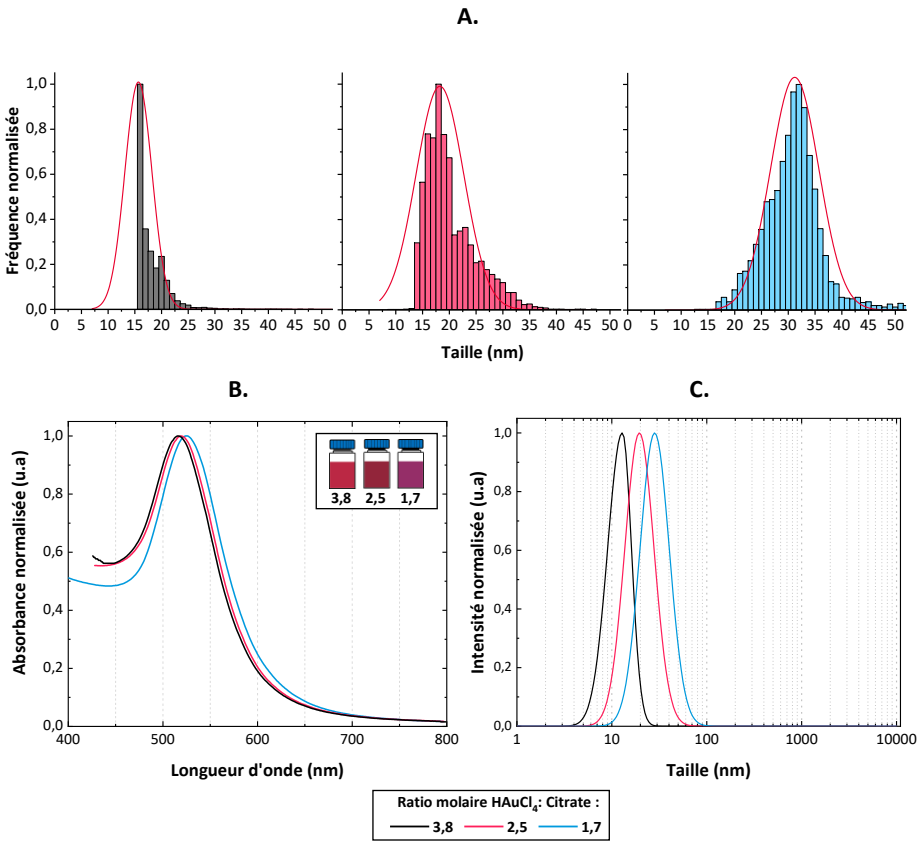


Figure 4.19. Analyse des nanoparticules d'or obtenues avec différents ratios molaires $CtNa_3$: $HAuCl_4$ **A.** Distribution en diamètre équivalent obtenu par SP-ICPMS ajusté avec une fonction gaussienne ; **B.** Spectre d'absorbance avec une représentation des couleurs des dispersions dans le coin droit ; **C.** Distribution en taille obtenue par DLS avec un algorithme cumulant.

Les particules d'or (échantillon Au-3) présentent une morphologie qui correspond plus à des ellipsoïdes qu'à des sphères comme présenté sur les images de microscopie électronique à transmission (MET) (**Figure 4.19**). Cette observation signifie que la mesure de taille par SP-ICPMS et DLS présente une légère approximation, en effet ces deux techniques sont basées sur un algorithme de calcul à partir d'une particule sphérique. Cela peut expliquer la distribution de taille large obtenue par DLS et les indices PDI associées proche de 0,1.

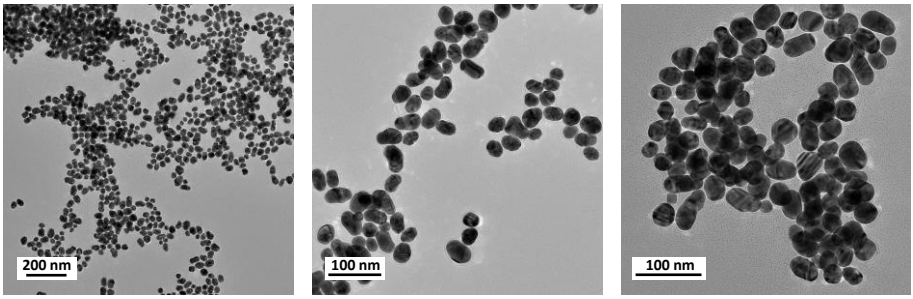


Figure 4.20. Images MET à différent grossissements de l'échantillon Au 3 réalisé avec un ratio molaire $HAuCl_4$: citrate de 1,7.

L'échantillon de particules d'or : Au-3 est suffisamment large pour être totalement détecté par SP-ICPMS, il est donc utilisé pour les étapes suivantes.

III. 2. Encapsulation de l'or par la silice

Après cette première étape de synthèse, les particules d'or sont encapsulées dans une matrice de silice afin de faciliter dans un troisième temps la croissance d'une coquille de polymère et obtenir *in-fine* des particules modèles Or-Silice-PS.

Le procédé mis en œuvre est basé sur la croissance d'une couche de silice à la surface des particules d'or via le procédé Stöber. Du TEOS et de l'ammoniaque ($NH_{3,aq}$) sont utilisés respectivement comme précurseur de silice et comme catalyseur dans une solution hydroalcoolique. Le défaut du procédé Stöber (sans modification de la surface de l'or comme ici) est la nucléation de particules de silice sans particules d'or en leurs cœurs (voir partie **I.2**), on qualifie ces objets de particules de « silice libre ». Ce type de particules n'étant pas constituées du traceur métallique (nanoparticule d'or), elles ne peuvent être détectées par ICPMS. Afin d'être utilisé au cœur d'un NPTs marqué, le rendement d'encapsulation de la silice sur l'or doit être maximale. De plus, la densité de la silice produit avec un tel procédé est plus élevée par rapport au PS (≈ 2 $g.cm^{-3}$), il est alors nécessaire, comme pour la partie précédente, de limiter l'épaisseur de cette couche afin de ne pas trop densifier le NPT modèle.

Dans l'optique de répondre à ces deux contraintes, différentes réactions avec une même quantité de dispersion aqueuse de particules d'or (12 g) mais avec une concentration en TEOS et $NH_{3,aq}$ différentes sont réalisées dans une solution hydroalcoolique soit d'éthanol soit d'isopropanol. En effet, il est reconnu dans la littérature que la polarité du solvant tout comme les concentrations en base et précurseur de silice influencent fortement la réaction d'hydrolyse/condensation.[284,306,307]

Les résultats obtenus sont divisés selon le solvant utilisé :

- **Protocole 1 : Ethanol (EtOH)**

Le **Tableau 4.2**. résume les conditions expérimentales ainsi que les résultats obtenus pour la taille moyenne des particules or-silice et leur indice de dispersité (respectivement D_p et I_p), l'épaisseur de la couche de silice (E_p) et le rendement d'encapsulation (RE) pour l'ensemble des expériences réalisées dans l'éthanol. Les images MET et MEB-EDX de chaque échantillon sont présentées sur la **Figure 4.21**.

Tableau 4.2. Conditions d'encapsulation des nanoparticules d'or dans une matrice de silice dans l'éthanol et leurs propriétés finales.

Echantillon	EtOH (%)[a]	[TEOS] (mM)	[NH_3] (mol.L^{-1})	D_p[b] (nm)	$E_{p,SiO2}$[c] (nm)	I_p[b]	RE (%)[b]
Au-Si_{EtOH} 1	80	20	0,2	133	50	0,16	18
Au-Si_{EtOH} 2	80	20	0,3	110	39	0,11	26
Au-Si_{EtOH} 3	80	20	0,4	161	64	0,12	48
Au-Si_{EtOH} 4	80	20	0,5	121	44	0,09	39
Au-Si_{EtOH} 5	80	20	0,6	115	41	0,12	22
Au-Si_{EtOH} 6	75	20	0,5	187	77	0,13	37

Avec échantillon Au 3 ; masse de dispersion aqueuse d'or = 12 g ; masse totale de la dispersion = 60 g ; [a]pourcentage volumique ($V_{eTOH}/V_{eau+etOH}$) ; [b]calculé sur 500 particules par MET ; [c]calculée avec $E_{p,SIO2} = (D_p - D_{p,or})/2$.

Avec la concentration en $NH_{3,aq}$ la plus faible *i.e.* 0,2 M (échantillon Au-Si_{ETOH} 1 ; **Figure 4.21.A**), la quasi-totalité des particules formées sont des particules de silice libre (flèche bleue) résultant d'un phénomène de nucléation secondaire. Les particules hybrides or-silice constituées d'un cœur d'or et d'une coquille de silice sont alors peu nombreuses (flèche rouge), le rendement d'encapsulation (RE) est inférieur à 20 %. De plus, des particules d'or non encapsulées sont observées (flèche jaune). Afin de limiter la nucléation de particule de silice libres, la concentration en ammoniaque dans la réaction est augmentée. En effet, l'ajout d'ammoniaque augmente la force ionique de la solution et catalyse la réaction d'hydrolyse condensation. Dans le cas de la croissance de silice par condensation d'un précurseur comme le TEOS à la surface de particules déjà formées, la génération de particules libres est connue pour dépendre fortement de la force ionique de la solution à cause de son influence sur la répulsion des particules via leurs charges de surface. L'augmentation de la concentration en ammoniaque permet d'augmenter la force ionique et donc de réduire la répulsion entre les particules de silice et la formation de particules secondaires stables.[294,308]

En augmentant la concentration en ammoniaque à 0,3 ; 0,4 M tout en conservant les autres paramètres identiques (échantillon Au-Si_{ETOH} 2 et 3 ; **Figure 4.21**.**B** et **C**) l'ensemble des particules d'or sont encapsulées par une matrice en silice. De plus, hormis quelques exceptions le nombre moyen de particule d'or par particule or-silice est proche de 1. Bien que l'augmentation d'ammoniaque permette d'améliorer le processus d'encapsulation, un grand nombre de particule uniquement constitué de silice sont toujours observé. Le rendement d'encapsulation augmente de

26 à 48 % pour respectivement les échantillons avec 0,3 et 0,4 M de NH_3. Cependant, en augmentant la concentration à 0,5 et 0,6 M (Au-Si_{ETOH} 4 et 5 ; **Figure 4.21**.**D** et **E**) le rendement d'encapsulation diminue respectivement à 39 et 22 %, de plus des agrégats de particules d'or sont observés. Ce phénomène est lié à la concentration trop élevée en ammoniaque qui diminue la stabilité des particules d'or et favorise donc leurs agrégations.[284]

Outre l'ajout d'ammoniaque, la force ionique de la solution peut être augmentée en réduisant la quantité d'alcool dans la phase aqueuse. En effet, d'après les travaux de Bogush et Zukoski's une diminution du rapport alcool/eau dans un tel système permet de favoriser la dissociation de l'hydroxyde d'ammoniaque et d'ainsi d'augmenter la force ionique de la solution.[287] De plus, augmenter la proportion en eau augmente la constante diélectrique du mélange ce qui tend à plus ioniser les groupements silanols à la surface de la silice. Ces conditions diminuent la stabilité des nucléi secondaires de silice et favorisent donc leur agrégation à la surface des nanoparticules d'or. Cependant par rapport aux conditions de la réaction Au-SI_{ETOH} 4 (RE = 39 %), la diminution de la quantité d'éthanol (Au-Si_{ETOH}7 ; **Figure 4.21**.**F**) ne permet pas d'améliorer le rendement d'encapsulation (36 %).

Devant la difficulté à d'obtenir un rendement d'encapsulation satisfaisant en ajustant la force ionique de la solution, une deuxième série d'échantillons est réalisée en jouant sur la polarité du solvant : l'éthanol est remplacé par de l'isopropanol.

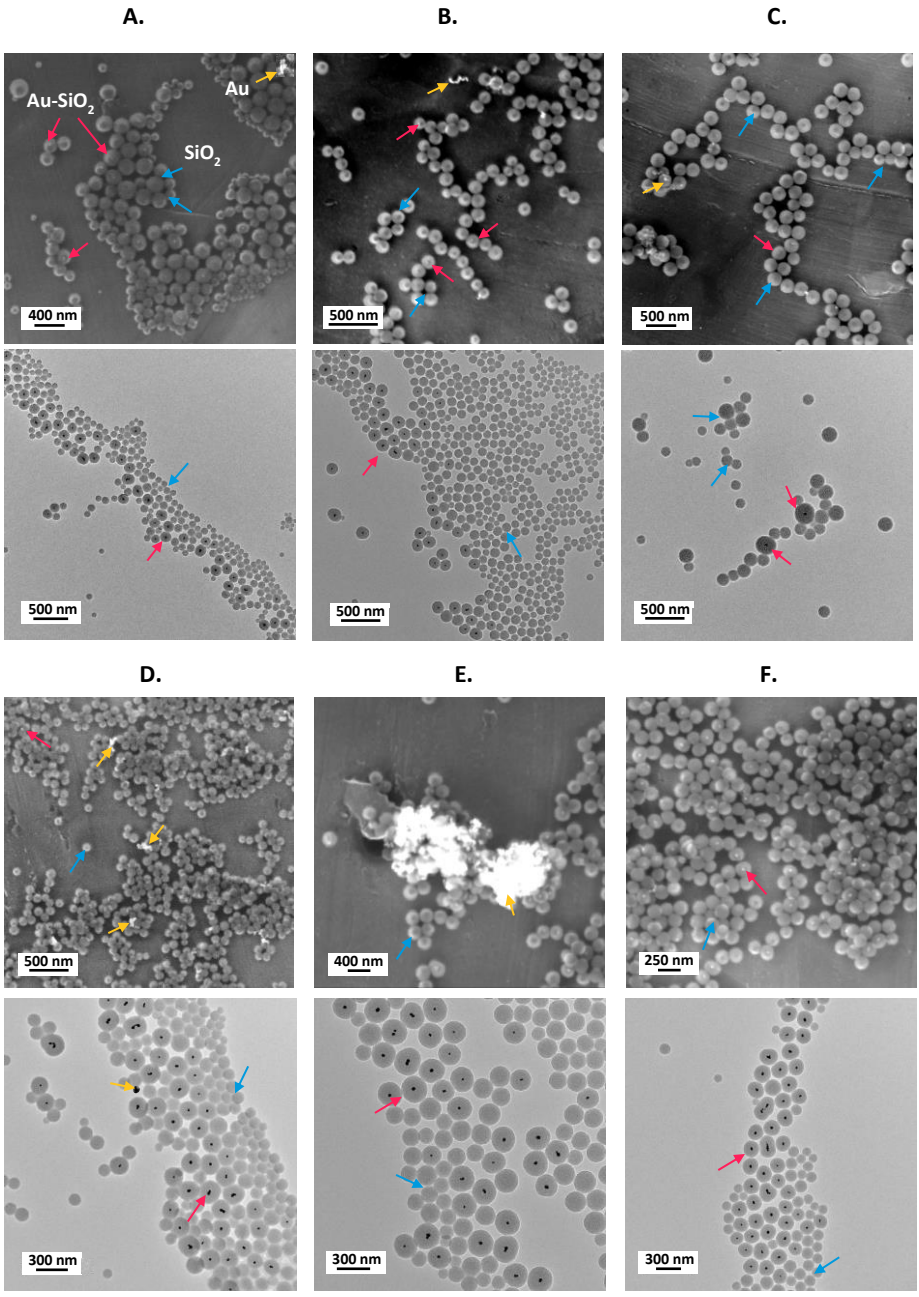


Figure 4.21. Image de MEB-EDX en haut et MET en bas des échantillons : **A.** Au-Si 1; **B.** Au-Si 2; **C.** Au-Si 3 ; **D.** Au-Si 4 ; **E**. Au-Si 5 et **F.** Au-Si 6 les flèches bleues indiquent des particules de silice, les rouges des particules d'or encapsulées par de la silice et les flèches jaunes des particules d'or libres.

- **Protocole 2 : Isopropanol (IPA)**

Les conditions expérimentales ainsi que les résultats obtenus pour la taille moyenne des particules d'or-silice (D_p), l'épaisseur de la couche de silice ($E_{p,SiO2}$), l'indice de polydispersité des particules or-silice (I_p) et le rendement d'encapsulation (RE) pour l'ensemble des expériences réalisées dans l'isopropanol est résumé dans le **Tableau 4.2**. Les quantités des réactifs sont inspirées du protocole de Liu et Han visant à encapsuler des particules d'or de 50 nm par de la silice dans une solution hydroalcoolique d'eau/IPA.[309]

Tableau 4.3. Conditions d'encapsulation des nanoparticules d'or dans une matrice de silice en milieu hydroalcoolique eau/isopropanol et leurs propriétés finales.

Echantillon	IPA (%)[a]	[TEOS] (mM)	[NH_3] (mol.L^{-1})	D_p[b] (nm)	$E_{p,SiO2}$[c] (nm)	I_p[b]	RE (%)[b]
Au-Si_{IPA} 1	80	12,2	0,2	127	47	0,08	22
Au-Si_{IPA} 2	80	12,2	0,3	145	56	0,1	54
Au-Si_{IPA} 3	80	12,2	0,4	189	78	0,09	65
Au-Si_{IPA} 4	80	12,2	0,5	-	-	-	-
Au-Si_{IPA} 5	75	12,2	0,4	184	76	0,05	74
Au-Si_{IPA} 6	75	9,2	0,4	163	65	0,06	70
Au-Si_{IPA} 7	75	4,6	0,4	156	62	0,09	82
Au-Si_{IPA} 8	75	2,3	0,4	133	50	0,07	53

Avec échantillon Au 3 ; masse de solution aqueuse d'or = 12 g ; masse totale de solution = 60 g ; [a]pourcentage volumique ($V_{IPA}/V_{IPA+eau}$) ; [b]calculé sur 500 particules par MET ; [c]calculée avec $E_{p,SiO2} = (D_p - D_{p,or})/2$.

La **Figure 4.22** présente les résultats de microscopie pour une concentration en TEOS fixée à 12,2 mM et une concentration en $NH_{3,aq}$ variable (*i.e.* 0,3 ; 0,4 et 0,5 pour respectivement les échantillons Au-Si_{IPA} 1,2 et 3). Pour l'échantillon réalisé avec la concentration en ammoniaque la plus faible *i.e.* 0,3 M (**Figure 4.22.A**) un grand nombre de particules de silice sans cœur en or est formé, le rendement d'encapsulation est calculé à seulement 22 %. Afin de limiter la nucléation de particules de silice libre, la concentration en $NH_{3,aq}$ est augmentée à 0,3 et 0,4 M (**Figure 4.22.B et C)** pour influencer la force ionique et la répulsion des particules comme évoqué précédemment, avec ces conditions, le rendement d'encapsulation augmente à 54 et 65 % respectivement.

Dans nos conditions, l'augmentation de la concentration en $NH_{3,aq}$ à 0,5 M (Au-Si_{IPA} 4) cause la précipitation des particules d'or dès le début de la réaction, elles forment alors un dépôt d'agrégats noir au fond de la verrerie (le spectre UV-Visible de cette expérience est caractéristique de l'agrégation de particules d'or et silice et est présenté en **Annexe.4**). Une concentration en $NH_{3,aq}$ de 0,4 M est donc conservée pour les réactions suivantes.

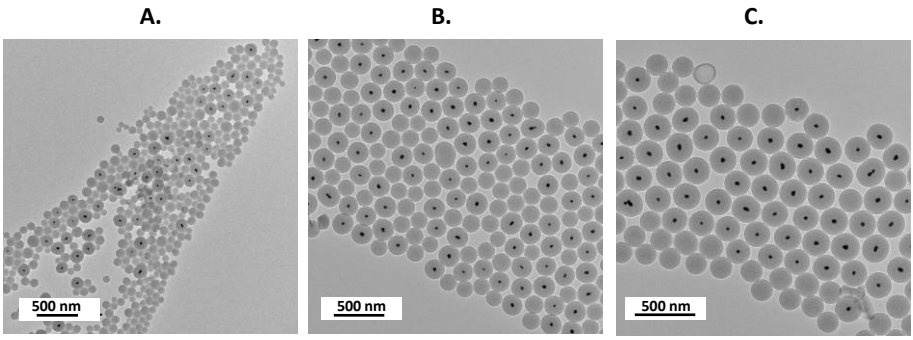


Figure 4.22. Images MET des échantillons réalisés avec 12,2 mM de TEOS, 80 %$_v$ d'IPA et une concentration en $NH_{3,aq}$ de: **A.** 0,2 M (Au-Si_{IPA}1) ; **B.** 0,3 M (Au-Si_{IPA} 2) ; **C.** 0,4 M (Au-Si_{IPA} 3).

Afin de diminuer le nombre de particules de silice libre, la force ionique de la solution est augmentée en réduisant la quantité d'IPA dans la phase aqueuse. Pour des concentrations en TEOS et en $NH_{3,aq}$ de 12,2 mM et 0,4 M respectivement, un pourcentage volumique d'IPA abaissé de 80 à 75 %$_v$ permet d'augmenter le rendement d'encapsulation de 65 à 74 % (respectivement Au-Si_{IPA} 3 et 5).

Comme évoqué précédemment le diamètre de la particule inorganique (Silice et Or) ne doit pas être trop important pour ne pas alourdir le NPT modèle finale. Ainsi, afin de diminuer la taille de la couche en silice autour de la particule d'or, différentes concentrations en TEOS sont expérimentées en conservant une même concentration en $NH_{3,aq}$ et une même concentration volumique en IPA (**Figure 4.23)**. L'épaisseur de la couche de silice diminue à 76, 65, 62 et 50 nm en réduisant la concentration en précurseur de silice à respectivement 12,2 ; 9,2 ; 4,6 et 2,3 mM (échantillon Au-Si_{IPA}5,6,7 et 8 respectivement). Pour ces 4 échantillons, l'ensemble des particules d'or sont dans une matrice de silice. De plus, leur nombre moyen par particule or-silice est proche de 1. Cependant quand la concentration en TEOS est trop faible (2,3 mM), la formation d'un plus grand nombre de particules secondaires (pure silice) est observée (**Figure 4.23.C**), le rendement d'encapsulation diminue alors à 53 % contre plus de 70 % pour les autres échantillons. Ainsi, bien que l'épaisseur de la couche de silice soit la plus fine des 4 échantillons, ce faible rendement d'encapsulation n'est pas assez satisfaisant pour nos objectifs d'application et d'outils d'analyse. L'échantillon Au-SI_{IPA} 7 présente, lui, un rendement d'encapsulation élevé (82 %) et une épaisseur de silice faible (50 nm) pour une taille de particule or-silice de 156 nm (**Figure 4.23.D**).

La morphologie de surface de cet échantillon est également analysée par microscopie AFM en mode hauteur (**Figure 4.23.E**) et déformation (**Figure 4.23.F**). Une surface rugueuse avec des aspérités de surface est observée.

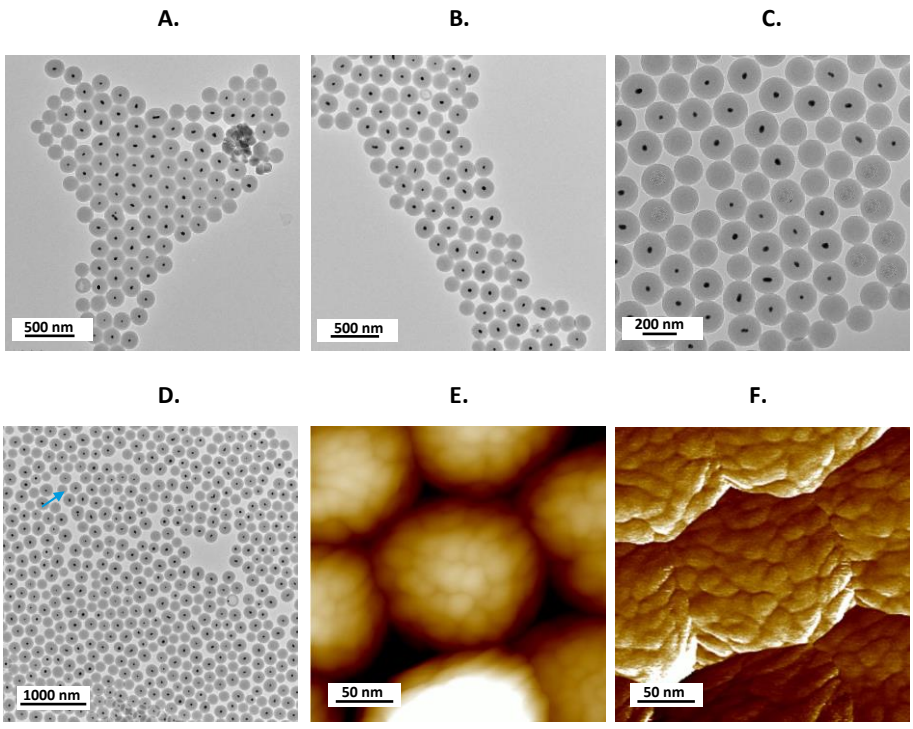


Figure 4.23. Images MET des échantillons réalisés avec 0,4 M de $NH_{3,aq,}$ 75 $\%_v$ d'IPA et une concentration en TEOS de : **A.** 12,2 mM (Au-Si_{IPA} 5) ; **B.** 9,2 mM (Au-Si_{IPA} 6) ; **C.** 2,3 mM (Au-Si_{IPA} 8) ; **D.** 4,6 mM (Au-Si_{IPA} 7) ; **E.** Image AFM en hauteur de l'échantillon Au-Si_{IPA} 7 et **F.** Image AFM en déformation de l'échantillon Au-Si_{IPA} 7.

La diminution de taille de la coquille de silice (entre les échantillons Au-Si 5 ,6 et 7) se traduit sur leur spectre UV par l'absorbance d'une quantité inférieure de lumière (**Figure 4.24**) et par un très léger décalage de la résonance plasmonique de surface de 525 à 530 nm quand la couche en silice est la plus faible (4,6 mM de TEOS). Quand la couche de silice est supérieure à 70 nm (9,2 et 12,2 mM) la résonance plasmonique de surface est abaissée aux environ de 525 nm. Le décalage vers le rouge puis vers le bleu avec l'augmentation de la taille de la silice est prédit par la théorie de Mie, et est dû à une augmentation locale de l'indice de réfraction et à une plus grande diffusion des particules de silice plus large.[282]

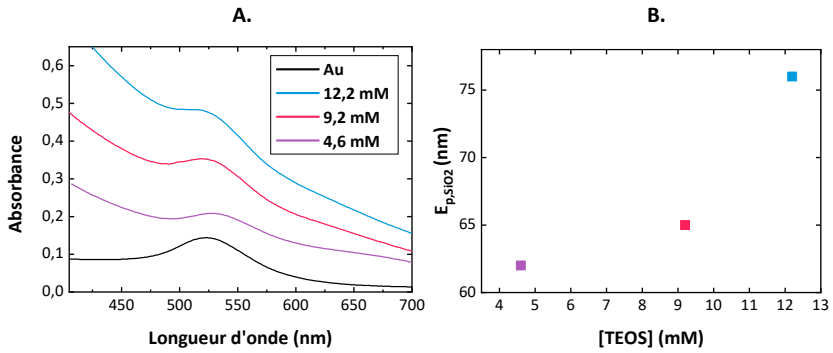


Figure 4.24. Echantillons d'or (Au 3) et des échantillons or-silice réalisé avec 0,4 M de $NH_{3,aq}$, 75 %v d'IPA et une concentration variable en TEOS : **A.** Spectre UV-Visible dans un mélange eau/éthanol (65/35 %m) ; **B.** Evolution de l'épaisseur de la couche de silice ($E_{p,SiO2}$) calculée avec $E_{p,SiO2} = (D_p - D_{p,or})/2$.

Les compositions chimiques de surface des particules d'or seul et d'or-silice (échantillon Au-Si_{IPA} 7) ont été analysées par XPS. Comme présenté sur le spectre général (**Figure 4.25**) les principaux éléments détectés sont : le carbone, l'oxygène et le silicium. Les pics caractéristiques de l'or (≈ 80 eV) ne sont pas détectés pour l'échantillon Au-Si_{7IPA} confirmant l'encapsulation des particules d'or par la matrice en silice.

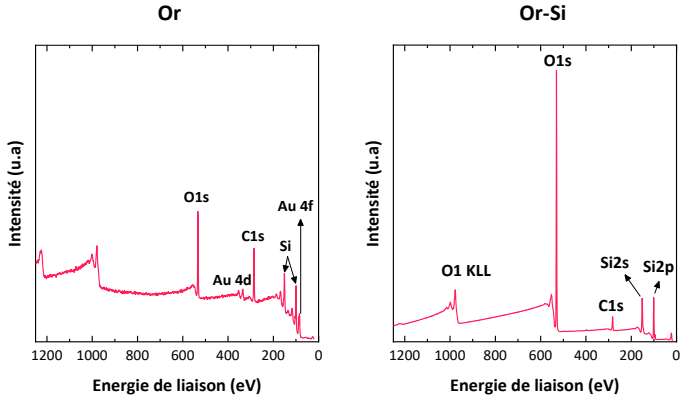


Figure 4.25. Spectres généraux des particules d'or (Au 3) et des particules d'or-silice (Au-Si_{7IPA}).

Enfin, l'échantillon Au-Si_{IPA} 7 a été analysé par SP-ICPMS. On observe que la distribution en diamètre équivalent des particules d'or après encapsulation par la silice est similaire aux particules d'or libres (**Figure 4.26**). Ce résultat confirme que le procédé conduit en très large majorité à l'encapsulation d'une seule nanoparticule d'or par particule d'or-silice.

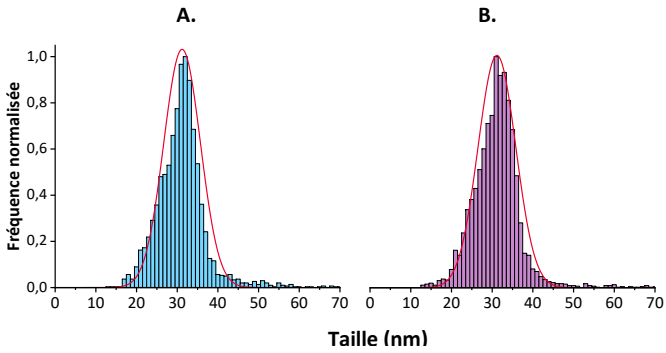


Figure 4.26. Distributions de tailles des nanoparticules d'or : **A.** simple et **B.** encapsulées par de la silice, mesurées par SP-ICPMS.

Au vu des résultats obtenus, l'échantillon Au-Si$_{IPA}$ 7 est choisi pour les étapes suivantes. La couche en silice est faible, le rendement d'encapsulation est élevé. Pour plus de clarté on qualifie dans les parties suivantes les particules d'or encapsulées par de la silice de particules inorganiques et les particules d'or-silice-PS de particules hybrides.

IV. Encapsulation des particules inorganiques par du polymère

Comme évoqué dans la première partie de ce chapitre (**I.3**), afin d'encapsuler une particule inorganique dans une matrice de polymère par polymérisation en émulsion il est nécessaire d'augmenter l'affinité chimique entre la surface inorganique et le monomère.

Une émulsion témoin mettant en jeu des particules inorganiques (2,5 g.L^{-1}) sans modification, en présence de KPS (2 mM), de styrène (0,3 M) et de PVP K-30 comme tensioactif (0,4 ‰$_m$) est réalisée dans un premier temps, afin d'évaluer la nécessité d'utiliser un agent de couplage pour générer des structures hybrides cœur-coquille. Sans modification de la surface en silice les particules inorganiques ne sont pas recouvertes de PS (**Figure 4.27**), à la place, des particules constituées uniquement de polymère sont formées en plus des particules inorganiques.

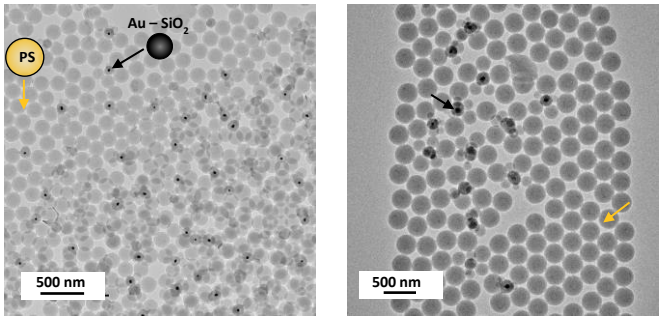


Figure 4.27. Images MET des particules obtenues sans agent de couplage, après polymérisation avec : du KPS (2 mM), du styrène (0,3 M) et du PVP K-30 (0,3 ‰$_m$).

Ce résultat confirme la nécessité d'utiliser un agent de couplage se greffant à la surface de la silice et participant à la réaction de polymérisation pour favoriser la croissance de PS à la surface des particules inorganiques. Deux types d'agents de couplage ont été utilisés dans nos travaux : (i) un copolymère statistique macro-RAFT de poly(butyle acrylate-*co*-acrylate d'éther méthylique de (polyéthylène glycol)$_{480}$) avec un groupe terminal trithiocarbonate, ce macro-RAFT est appelé P(BA-*co*-PEGA)-DBTTC et (ii) le monomère méthacrylate de 3-(triméthoxysilyl)propyle (TPM). Leurs formules topologiques sont présentées sur la **Figure 4.28**.

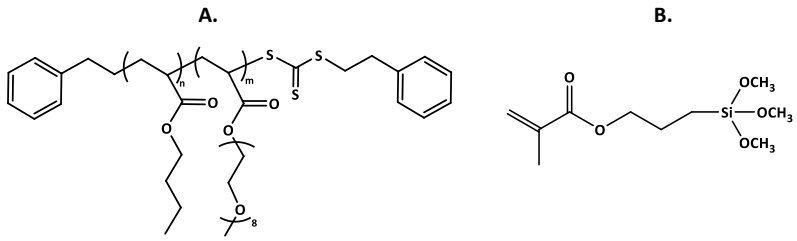


Figure 4.28. Formules topologiques des agents de couplage utilisés dans nos travaux : **A.** P(BA-*co*-PEGA)-DBTTC ; **B.** TPM.

IV. 1. Première stratégie : émulsion RAFT

Le macro RAFT de P(BA-*co*-PEGA)-DBTTC est choisi car le polyéthylène glycol (POE) porté par les unités PEGA$_{480}$ est connu comme pouvant s'adsorber sur la surface en silice via des interactions hydrogène entre les groupements esters du POE et les groupements silanes à la surface des particules inorganiques.[310–312] Les unités BA permettent de limiter l'hydrophilie du copolymère et ainsi éviter qu'il reste dans la solution aqueuse lors de l'émulsion. L'obtention d'un copolymère statistique (enchainement aléatoire entre les unités monomères hydrophiles et hydrophobes) dans le copolymère est nécessaire afin d'éviter la formation de micelles qui engendraient la nucléation de particules secondaires (exclusivement constituées de polymère). Cet agent macro RAFT a déjà été reporté comme agent de couplage pour la formation particules hybrides de silice/PMMA et PBA.[313]

1. 1. Synthèse de l'agent macro-RAFT : P(BA-*co*-PEGA)-DBTCC

Le BA et le PEGA (Mn = 480 g.mol^{-1}) sont copolymérisés par voie RAFT dans le 1-4 dioxane à 80 °C en présence d'ACPA et de DBTCC respectivement en tant qu'amorceur et agent RAFT ([RAFT]/[Amorceur] = 10). L'ACPA est choisi comme amorceur afin de générer des fonctions carboxylates en bout de chaine qui permettront une fois le macro-RAFT greffé à la surface des particules d'augmenter leur stabilité. En s'inspirant des travaux de Bourgeat-Lami *et al.* un copolymère de BA et PEGA de faible masse molaire (< 10000 g.mol^{-1}) est réalisé pour maximiser le nombre de molécules qu'il sera possible de greffer à la surface des particules inorganique.

Deux copolymères avec un ratio molaire entre BA et $PEGA_{480}$ similaire (≈ 0,6) mais ciblant différent DP_n (*i.e.* 11 et 15) ont été réalisés. Pour cela, la concentration en monomère est ajusté (0,4 et 0,6 M) tout en conservant une concentration en agent RAFT (DBTTC) constante (≈ 46 mM). Le **Tableau 4.4** résume les conditions expérimentales ainsi que les résultats obtenus pour la conversion en polymère (X), le degré de polymérisation théorique (DP_n,théo), les masses molaires moyennes en nombre théoriques et expérimentales (respectivement M_n,theo et M_n,exp) et la dispersité (Đ) après 6 h de réaction. A noter qu'une limite de 6 h de réaction est choisie car au-delà de ce temps la conversion stagne à 75 % et suppose donc la terminaison irréversible des chaines comme présenté en Annexe 4.2. Le DP_n ciblé est alors basé sur une conversion finale de 75 %.

Tableau 4.4. Conditions de copolymérisation du P(BA-*co*-PEGA)-DBTTC réalisée en présence d'ACPA et DBTTC respectivement en tant qu'amorceur et agent RAFT ainsi que les propriétés finales du copolymère.

Echantillon	Composition visée	[BA]/ $[PEGA_{480}]^a$	X^b (%)	$DP_{n,théo}{}^c$	$M_{n,théo}{}^c$ ($g.mol^{-1}$)	$M_{n,exp}{}^d$ ($g.mol^{-1}$)	$Đ^d$
RAFT1	$P(BA_4\text{-}co\text{-}PEGA_7)$-DBTTC	0,63	78	11	2934	3690	1,18
RAFT2	$P(BA_6\text{-}co\text{-}PEGA_8)$-DBTTC	0,57	76	15	3870	4160	1,21

[a]Dans du dioxane : volume = 30 mL, avec [DBTTC]/[ACPA] = 10 ; [b]Conversion en polymère, déterminée par RMN ^1H ; [c]($DP_{n,théo} = DP_{n,total}$ x conversion), ($M_{n,théo} = DP_{n,théo}$ x $M_M + M_{RAFT}$) et [d]Déterminée par CES-THF, ($Đ=M_w/M_n$).

La cinétique de polymérisation du macro-RAFT est d'abord analysée avec des prélèvements réalisés à intervalle de temps régulier au cours de la polymérisation. L'évolution de la conversion en fonction du temps est déterminée par RMN ^1H tandis que la masse molaire des chaines est évaluée par CES-THF. Les protocoles expérimentaux et le détail des appareillages sont présentés en **Annexe.1**. Pour l'échantillon RAFT1 : comme présenté sur la **Figure 4.29**.**A**, la conversion des deux monomères est relativement similaire avec le temps confirmant leurs répartitions aléatoires dans le copolymère. L'évolution linéaire (r^2 = 0,9854) de la conversion logarithmique ($[M]_0/[M]$) au cours du temps (**Figure 4.29.B**), (ou M_0 représente la concentration initiale en monomère et [M] la concentration en monomère à l'instant t) signifie que la réaction suit une loi de vitesse d'ordre 1 avec une concentration en radicaux propageant constante au cours du temps. Les réactions de terminaison irréversibles sont donc minimisées dans les conditions choisies même si une légère inflexion est observée.

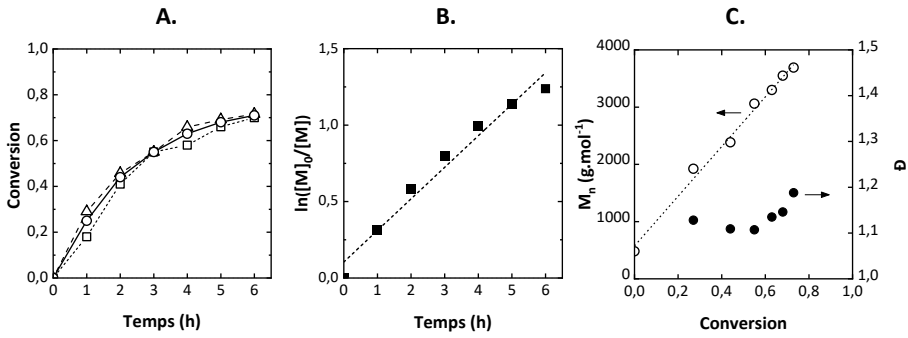


Figure 4.29. Echantillon RAFT1 : **A.** Evolution de la conversion en fonction du temps avec : (- -△- -) PEGA, (--□--) PEGA et (–○–) conversion totale ; **B.** Evolution de $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps et **C.** Evolution de $M_{n,exp}$ (○) et de Đ (●) en fonction de la conversion.

Comme présenté sur la (**Figure 4.29**.**C**) la masse molaire moyenne en nombre expérimentale ($M_{n,exp}$) augmente de manière linéaire avec la conversion (○) tout en conservant une dispersité (Đ = M_w/M_n) inférieure à 1,2. Ce résultat traduit le bon contrôle de la croissance des chaines par l'agent RAFT avec l'absence de réactions de transfert et une bonne efficacité d'amorçage. La légère augmentation de dispersité pour le dernier point (X = 0,76) est certainement la conséquence de la terminaison de quelques chaines. Un résultat similaire est obtenu pour l'échantillon RAFT2 comme présenté en **Annexe 4.2** avec une masse molaire finale de 4160 g.mol^{-1} et une dispersité finale similaire.

Les valeurs de $M_{n,exp}$ sont légèrement plus élevées que les valeurs théoriques pour les deux macro-RAFT, cette différence est attribuée à la forte différence structurelle entre les unités $PEGA_{480}$ et les standards utilisés pour la calibration de la CES (PS).[314,315]

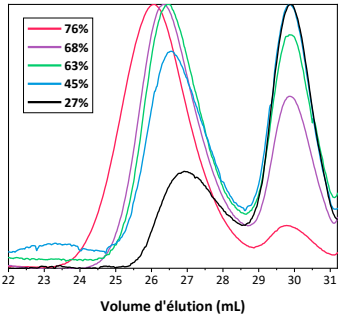


Figure 4.30. Chromatogramme CES-THF des copolymères P(BA_4-*co*-$PEGA_7$)-DBTTC (échantillon RAFT 1) à différents instants de la réaction.

1. 2. Adsorption de l'agent RAFT sur les particules d'or-silice

Afin de déterminer la quantité optimale de macro-RAFT pouvant s'adsorber à la surface des particules inorganiques, des dispersions aqueuses constituées d'un mélange de particule (5 $g.L^{-1}$) et de macro-RAFT (1 à 9 $g.L^{-1}$) sont réalisées. Les mélanges sont laissés sous agitation à température ambiante pendant 24 h. Les quantités de copolymère adsorbées sur les particules sont déduites des concentrations en macro-RAFT restant dans le surnageant (mesurées par UV-Visible). Les équilibres entre la concentration en macro-RAFT dans la phase continue aqueuse (C_e) et la quantité adsorbée sur les particules inorganiques Au-SI_{IPA} 7 (Q_e) sont présentés sur la **Figure 4.31**.

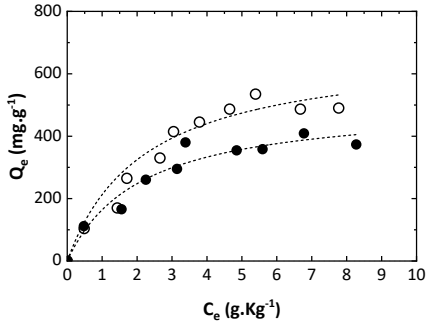


Figure 4.31. Evolution de Q_e en fonction de C_e ajustée avec l'isotherme de Langmuir pour l'adsorption des agents macro-RAFT : RAFT1 (○) et RAFT2 (●) à la surface des particules d'or-silice (Au-Si 7).

Les deux isothermes d'adsorption présentent une allure logarithmique traduisant une augmentation de la capacité d'adsorption jusqu'à atteindre un plateau. Les données expérimentales ont été ajustés avec les isothermes de Langmuir non linéaire ($r^2 > 0,99$ dans les deux cas) afin d'évaluer le maximum d'adsorption (Q_m). Pour l'échantillon RAFT1, le maximum d'adsorption est de 684 $mg.g^{-1}$ et de 520 $mg.g^{-1}$ pour le RAFT2. Ainsi, bien que le nombre d'unités PEGA, espèce interagissant avec la surface de la silice augmente, la quantité d'agent macro-RAFT adsorbé diminue. Cette différence peut s'expliquer car le résultat est exprimé en quantité massique d'adsorbat alors que la masse molaire de l'échantillon RAFT1 est inférieure à l'échantillon RAFT2. En exprimant ce résultat en nombre de chaines par gramme de particules les maxima d'adsorption sont similaires entre les deux macro-RAFT (≈ 0,15 $mmol.g^{-1}$), les différences des masses molaires des deux macro-RAFT n'ont pas d'effet sur les capacité d'adsorption.

Ces valeurs sont bien supérieures au maximum d'adsorption mesuré dans les travaux de Bourgeat-Lami et *al.* (189 $mg.g^{-1}$) pour l'adsorption d'un copolymère de P(BA_4-*co*-$PEGA_6$) avec M_n = 3100 $g.mol^{-1}$ à la surface de particules de silice.[313] La rugosité importante de la couche de silice et donc la surface spécifique élevée peut éventuellement expliquer cette différence dans nos travaux.

Au vu de ces résultats, une concentration en macro-RAFT proche du début du plateau d'adsorption est choisie pour l'étape suivante d'encapsulation (C_0 = 4 $g.L^{-1}$: soit un ratio massique de 0,8 entre

macro-RAFT et particules inorganiques). Ces concentrations permettant d'avoir une quantité importante de macro-RAFT à la surface tout en limitant la quantité totale de de macro-RAFT libre pouvant générer des particules secondaires de polymère.

1. 3. Encapsulation par du polymère : émulsion RAFT

Afin d'encapsuler les particules d'or-silice par du polymère, l'agent macro-RAFT greffé à la surface des particules inorganiques est réamorcé par polymérisation du styrène en émulsion RAFT sans tensioactif à 70 °C.

Les réactions sont réalisées avec une même concentration en particules d'or-silice (5 $g.L^{-1}$) et en macro-RAFT (4 $g.L^{-1}$); pour obtenir un ratio massique avec les particules de 0,8), ce mélange est laissé 24 h sous agitation avant la polymérisation. Deux expériences sont réalisées pour chaque macro-RAFT la première en réacteur fermé (batch) : l'ensemble du monomère est ajouté dès le début de la réaction de polymérisation et la seconde en semi-continu avec un apport constant de monomère au cours de la réaction. D'après la littérature, la polymérisation en émulsion en mode semi-continu permet un meilleur contrôle de la couche de polymère à la surface des particules hybrides.[313] Un amorceur (ACPA) est ajouté initialement en petite quantité (1 mM) afin d'activer thermiquement les chaines du macro-RAFT. Les conditions expérimentales choisies ainsi que la conversion en polymère mesurée après 6h de réaction par gravimétrie sont résumées dans le **Tableau 4.5**.

Tableau 4.5. Conditions de synthèse pour l'encapsulation de particules d'or-silice par du styrène polymérisé en émulsion du RAFT et les propriétés finales des particules.

Echantillon	Macro-RAFT	Protocole	X[a] (%)
A-1	RAFT1	[b]Batch	69
A-2		[c]Semi-continu	75
A-3	RAFT2	[b]Batch	71
A-4		[c]Semi-continu	73

Particules d'or-silice = Au-Si_{IPA} 7 ; volume total de solution aqueuse = 21 mL ; [SiO_2] = 5 $g.L^{-1}$; [macro-RAFT] = 4 $g.L^{-1}$; [ACPA] = 1 mM ; [a]Déterminée par gravimétrie ; [b]2,2 g de styrène initialement dans le milieu réactionnel (1 M) ; [c] 0,2 g de styrène initialement dans le milieu réactionnel, apport de 1,8 mL à ≈ 0,45 $mL.h^{-1}$ pendant 4 h : $[S]_{tot}$ = 1 M.

Comme présenté sur les images MET (**Figure 4.32**), les particules de silice ne sont pas recouvertes de PS et les échantillons contiennent beaucoup de particules de polymère libre et ce, quel que soit l'agent macro-RAFT utilisé et quelles que soient les conditions expérimentales.

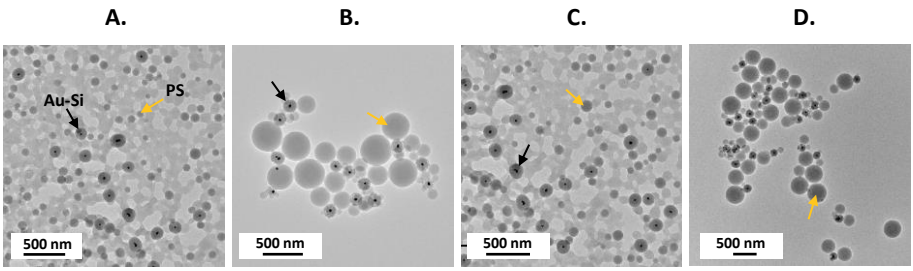


Figure 4.32. Images MET des échantillons **A.** A-1 ; **B.** A-2 ; **C.** B-1 et **D.** B-2.

Devant la difficulté à obtenir des particules hybrides constituées d'un cœur inorganique et d'une coquille de PS avec un agent macro-RAFT, une autre stratégie basée sur l'adsorption de molécules de 3-(triméthoxysilyl)propyle (TPM) a été préférée.

IV. 2. Deuxième Stratégie : monomère TPM

Cette stratégie repose sur la réaction entre les fonctions silanols présentent à la surface des particules inorganiques et un organosilane comme le TPM. Cet agent de couplage est particulièrement avantageux pour l'encapsulation de particules de silice car son groupement vinylique participera à la réaction de polymérisation pour générer la coquille en polymère.

2. 1. Greffage du TPM à la surface de la silice

Le greffage du TPM est réalisé en condition basique dans une solution d'eau/éthanol pour favoriser l'hydrolyse des groupements méthoxy et la condensation des silanols sur les particules. L'agent de couplage est ajouté en excès dans la réaction (12 mM soit 200 µmol.m² de silice), une concentration plus de 30 fois supérieure à la concentration théorique en groupements silanols à la surface de particules de silice (8 µmol.m^{-2} soit 0,0045 mM)[316] afin de maximiser le nombre de molécule à la surface. Après 12 h de mise en contact, la dispersion est purifiée par centrifugation afin de retirer l'excédent de TPM. La quantité de TPM dans le surnageant est mesurée par UV-Visible afin de déterminer le nombre de cycles de centrifugation nécessaires pour purifier la dispersion de TPM libre. La concentration de ce dernier dans le surnageant est représentée sur la **Figure 4.33** avec l'évolution de la concentration molaire en TPM en fonction du nombre de centrifugations. Dans nos conditions, trois cycles de centrifugation sont nécessaires et suffisants pour que la concentration en TPM libre mesurée soit minimale et constante.

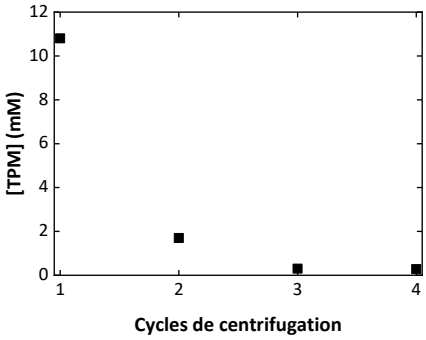


Figure 4.33. Evolution de la concentration en TPM dans le surnageant en fonction du nombre de cycle de centrifugation.

La taille et l'indice de polydispersité des particules inorganiques greffées avec du TPM sont comparables à celles mesurées avant greffage, le protocole ne perturbe pas la stabilité des particules inorganiques.

Pour confirmer le greffage de l'agent de couplage sur les particules inorganiques, la composition des particules avant et après modification est étudiée par IRTF-TRA (**Figure 4.34)**. Avant modification, le spectre présente des bandes d'absorption à 800 et 1650 cm^{-1} attribuées respectivement aux vibrations d'élongation et de rotation des liaisons Si-OH et des bandes d'absorption à 950 et 1060 cm^{-1} correspondant aux vibrations d'élongation et de rotation des liaisons Si-O-Si. Après modification et purification par centrifugation, le greffage du TPM est confirmé par l'apparition de nouvelles bandes d'adsorption sur le spectre infrarouge à 1605, 1710, 3000 et 700 cm^{-1} attribuées respectivement à l'élongation des liaisons C=C, C=O, CH_3 et CH_2 du TPM. Le léger décalage de la bande d'adsorption de la liaison Si-O-Si de 1100 à 1060 cm^{-1} est attribué à des effets électroniques liés à la présence du TPM en surface.

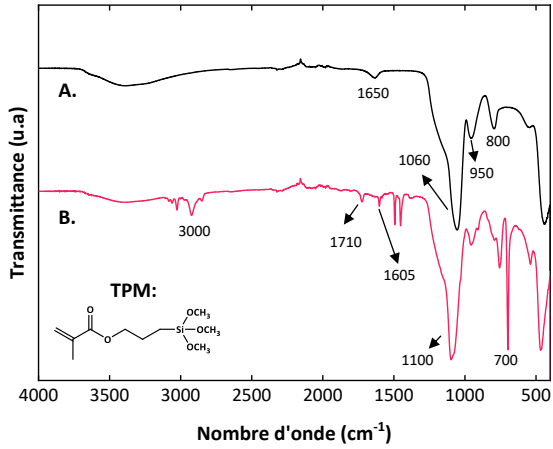


Figure 4.34. Spectres IRTF-TRA des particules d'or-silice (Au-7_{IPA}) : **A.** Avant greffage et **B.** après greffage du TPM.

Ce résultat confirme le greffage de l'agent de couplage TPM à la surface des particules inorganiques. Les particules modifiées (Au-Si-TPM) doivent ensuite être encapsulées par une couche de PS par polymérisation en émulsion dans une solution d'éthanol/eau (80/20 $\%_v$) dans le but d'obtenir des nanoplastiques modèles marqués. Deux protocoles ont été essayés : le premier avec tensioactif et le second sans.

2. 2. Emulsion avec tensioactif (PVP)

Dans cette première partie la réaction est réalisée en présence de polyvinylpyrrolidone (PVP), un polymère utilisé ici en tant que tensioactif stérique permettant de stabiliser les particules hybrides et ainsi favoriser l'encapsulation individuelle de particules inorganiques. Le PVP est choisi comme tensioactif, car il est reporté dans la littérature comme étant très efficace dans la stabilisation de particules de PS en polymérisation en émulsion dans un milieu hydro-alcoolique[298,316] de plus le PVP peut s'adsorber à la surface de la silice et favoriser les interactions du PS avec les particules inorganiques.[300]

Afin d'optimiser l'encapsulation de la particule inorganique et limiter la formation de particules de PS libres (sans cœur inorganique), plusieurs séries de particules hybrides ont été réalisées avec une même concentration en particules inorganiques (2,5 $g.L^{-1}$) mais en faisant varier :

- **(A)** La concentration en tensioactif (*i.e.* 0 ; 0,2 et 0,4 % massique par rapport au solvant : échantillon A-0 ; A-1 et A-2 voir correspondance dans le **Tableau 4.6**)
- **(B)** La concentration en styrène (*i.e.* 0,3 ; 0,6 et 0,9 $mol.L^{-1}$: A-2 ; B-1 et B-2)
- **(C)** Le type de tensioactif (*i.e.* PVP-K10 et PVP-K30 avec respectivement une masse molaire moyenne en nombre de 10000 et 40000 $g.mol^{-1}$; B-1 et C-1)
- **(D)** Le procédé d'émulsion (en réacteur fermé (batch) et mode semi-continu : B-2 et D-1).

Le **Tableau 4.6** résume les conditions expérimentales ainsi que les résultats obtenus après 8 h de réaction pour la conversion en polymère (X), le diamètre et l'indice de polydispersité des particules hybrides (respectivement $D_{p,hyb}$ et $I_{p,hyb}$), le ratio du nombre de particules inorganiques par particule hybride ($R_{p,inor}$) et le pourcentage en polymère libre (PS_{libre}) c'est-à-dire le pourcentage massique de polymère n'étant pas à la surface des particules inorganiques et formant des particules de PS libre. Ce dernier paramètre est calculé à partir du rapport entre la masse de PS à la surface des particules ($m_{PS,particules}$) sur la masse totale de PS formée ($m_{PS,totale}$) à partir de l'**Equation 20**.

Pour ce faire, la masse de polymère à la surface des particules est évaluée via le volume moyen de la couche de PS ($V_{couche,PS}$), la masse volumique du PS (ρ_{PS}) et le nombre de particules hybrides ($N_{p,hyb}$) (**Equation 21**). En partant du postulat que l'ensemble des particules inorganiques sont dans une matrice de polymère (résultat observé par MET) le nombre de particules hybrides est proportionnel au nombre de particules inorganiques initial et au nombre de particules inorganiques par particule hybride ($R_{p,inor}$).

Par exemple quand une seule particule inorganique est au cœur des particules hybrides, le nombre de ces dernières est similaire au nombre de particules inorganiques. Tandis que dans la situation où par exemple deux particules inorganiques sont au cœur des particules hybrides, on considère que le nombre de particule hybride est deux fois inférieur au nombre de particules inorganiques. A noter que le nombre de particules inorganiques est déduit de leur masse et de leur concentration massique dans le milieu réactionnel.

Enfin, La masse de PS total dans la réaction est déterminé à partir de la conversion en polymère (X) mesurée par gravimétrie (**Equation 22**)

$$PS_{libre} = 1 - \frac{m_{PS,particule}}{m_{PS,totale}} \qquad \textbf{Equation 20}$$

$$\begin{aligned} m_{PS,particule} &= N_{p,hyb} \times V_{couche,PS} \times \rho_{PS} \\ &= \frac{N_{p,inor}}{R_{p,inor}} \times (V_{p,hybride} - (V_{p,inorga}\, R_{p,inor}) \times \rho_{PS} \end{aligned} \qquad \textbf{Equation 21}$$

$$m_{PS,totale} = \chi \times m_{sty,initiale} \qquad \textbf{Equation 22}$$

Tableau 4.6. Conditions de synthèse pour l'encapsulation de particules inorganiques or-silice par polymérisation en émulsion du styrène, en présence de tensioactif et propriétés finales des particules hybrides.

Ech.	S (M)	KPS (mM)	PvP (%)[a]	X (%)[b]	$D_{p,hyb}$[c] (nm)	$E_{p,PS}$[d] (nm)	$I_{p,hyb}$[c]	$R_{p,inor}$[c,e]	PS_{libre} (%)[f]
A-0_{PVP}	0,3	2	0	67	-	-	-	-	-
A-1_{PVP}	0,3	2	0,2[g]	81	450	147	0,2	3,5	67
A-2_{PVP}	0,3	2	0,4[g]	86	398	121	0,1	1,0	39
B-1_{PVP}	0,6	2	0,4[g]	91	433	139	0,07	1,0	63
B-2_{PVP}	0,9	2	0,4[g]	87	474	151	0,05	1,1	61
C-1_{PVP}	0,6	2	0,4[h]	97	628	220	0,06	1,2	24
D-1_{PVP} [i]	1,1	2	0,4[g]	92	911	360	0,04	1	12

Avec m(Au-Si_{IPA} 7) = 0,04 g ; Réaction réalisée dans un mélange éthanol/eau (80/20 %$_V$) avec V_{tot} = 15,5 mL ; [a]pourcentage massique par rapport au solvant ; [b]Conversion en polymère déterminée par gravimétrie ; [c] Determiné par MET sur environ 100 NPTs hybrides ; [d]calculée avec $E_{p,PS} = (D_{p,hyb} - D_{p,or\text{-}silice})/2$;[e]Nombre de particules inorganiques par particule hybride ; [f]pourcentage massique. ; [g]PVP K-30 ; [h]PVP K-10 ; [i]émulsion en mode semi-continu.

- **Influence de la concentration en PVP sur la polymérisation**

Sans tensioactif (A-0) les particules hybrides obtenues ont une morphologie multipode c'est à dire constituées des plusieurs particules de PS autour des particules inorganiques comme représentées de manière schématique sur la (**Figure 4.35.A**). Ce type de morphologie est obtenu dans la littérature quand la densité de greffage du TPM à la surface des particules est faible. Dans notre cas, la concentration en TPM ne semble pas en être la cause car avec les mêmes conditions de greffage (12 mM de TPM) mais en ajoutant du PVP K-30 en tant que tensioactif le polymère recouvre les particules inorganiques. Avec 0,2 %$_m$ de PVP K-30 (A-1 ; **Figure 4.35.B**), le PS encapsule plusieurs particules inorganiques, le nombre moyen de particules inorganiques par particules hybride est de 3,5. De plus la dispersité des particules hybrides est élevée (I_p = 0,2). Ces résultats sont assimilés à une trop faible concentration en tensioactif entrainant l'agrégation des particules durant la réaction. La concentration en tensioactif est alors doublé à 0,4 %$_m$ (A-2 ; **Figure 4.35.C**). Dans ces conditions le PS encapsule l'ensemble des particules inorganiques selon une morphologies cœur-coquille avec une seule particule inorganique par particule hybride. La couche de polymère a une forme irrégulière qui semble être le résultat de l'agrégation de 3 ou 4 particules de PS, comme représenté schématiquement sur cette figure. Néanmoins, dans nos conditions des particules plus petites de PS libres sont également formées dans le milieu.

Ce phénomène est lié à deux facteurs, tout d'abord à la présence de tensioactif qui génère la nucléation micellaire de particule de PS libre, mais également à la concentration en particules inorganiques qui est trop faible par rapport à la concentration en monomère et amorceur initial. Comme décrit par Chalaye *et al.* une trop faible concentration entraine des mécanismes de nucléation secondaire tandis qu'une concentration trop importante génère de la multi-encapsulation.[317] La concentration en particule inorganiques étant similaire dans chacune de nos expériences (2,5 g.L^{-1}), la nucléation secondaire est observée à différents degrés.

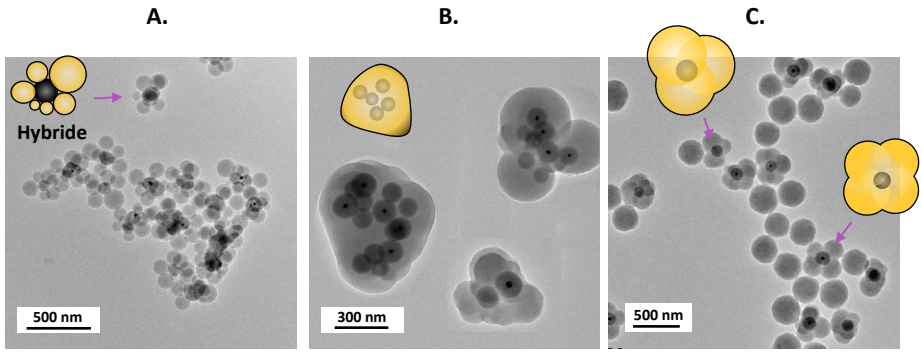


Figure 4.35. Images MET des particules hybrides : **A.** A-0 (sans PVP) ; **B.** A-1 (0,2 $\%_m$ de PVP K-30) et **C.** A-2 (0,4 $\%_m$ de PVP K-30) sans purification.

Les particules de PS libre sont particulièrement problématiques pour notre objectif car elles ne sont pas marquées et ne pourront donc pas être suivies. Il est ainsi nécessaire soit de limiter leur formation soit de les séparer des particules hybrides.

Les particules hybrides formées sont plus larges que les particules de PS libre, cette différence de taille entraine une importante différence de masse. Par exemple les particules hybrides de l'échantillon A-2_{PVP} sont constituées d'un cœur d'or de 33 nm entouré d'une couche de 70 et 120 nm d'épaisseur respectivement de silice et de PS et atteignent un diamètre total ($D_{p,hyb}$) de 398 nm. Dans cette même expérience, les particules de PS libres produites ont une taille moyenne mesurée à 280 nm. Ainsi, les particules hybrides sont plus de 3 fois plus lourdes que les particules de PS avec des masses respectives de $3{,}8.10^{-14}$ et $1{,}2.10^{-14}$ g. Il est ainsi envisageable de les séparer par centrifugation.

L'optimisation de la purification par centrifugation est faite via un suivi par ATG. Par cette technique, la masse résiduelle après une chauffe de 600 °C correspond uniquement à la partie inorganique (or et silice) de l'échantillon. En étudiant l'évolution de cette masse résiduelle sur les échantillons purifiés (le culot) après chaque centrifugation, on accède à l'efficacité de l'élimination des particules de PS libres dans le surnageant. Avant purification, l'échantillon contient 2,2 % de matière inorganique, après 1 et 2 cycles de centrifugation cette proportion atteint 11,8 et 14,5 % respectivement (**Figure 4.36**). L'augmentation de résidu observée est attribuée à une diminution de la quantité de particules de PS libre éliminées dans le surnageant.

Après 2 cycles de centrifugation, la masse résiduelle évolue peu (14,7 ; 15,2 et 15,0 % pour respectivement 3, 4 et 5 cycles de centrifugation) comme présenté sur le zoom du thermogramme, on considère alors que les particules hybrides sont totalement séparées des particules de PS. Ce postulat est confirmé par l'absence de particules de PS libres observables sur les images MET après

5 cycles de centrifugation (**Figure 4.36** encadré vert) par rapport aux échantillons non purifiés (**Figure 4.36** encadré noir).

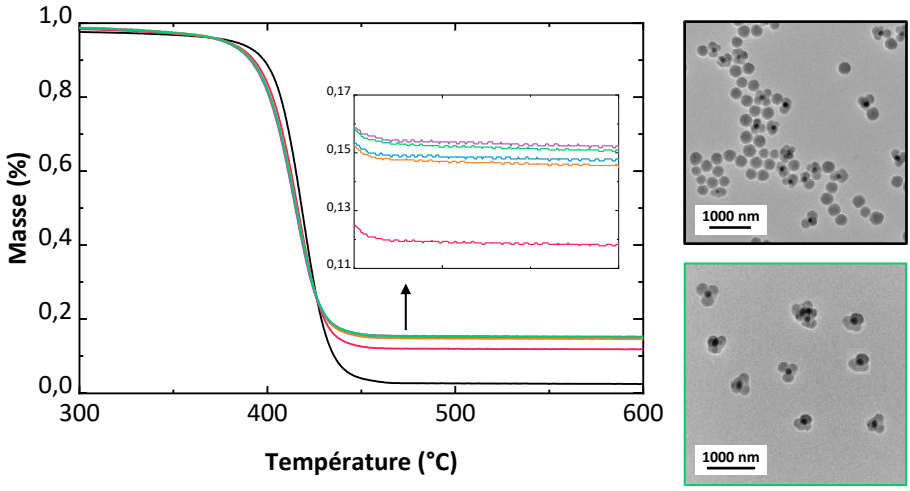


Figure 4.36. A gauche, thermogramme ATG représentant la masse en pourcent de l'échantillons A-2$_{PVP}$: (–) avant purification ; après (–) 1 cycle ; (–) 2 cycles ; (–) 3 cycles ; (–) 4 cycles et (–) 5 cycles de centrifugation. Adroite, images MET correspondant à l'échantillon avant purification (en haut) et après 5 centrifugations (en bas).

Les images MET de l'ensemble des échantillons présentés dans les parties suivantes sont réalisées sur des particules purifiées par 5 cycles de centrifugation.

- **Influence de la concentration en styrène**

Avec des concentrations en KPS et PVP K-30 fixées respectivement à 2 mM et 0,4 %$_m$, la morphologie des particules hybrides obtenues en réacteur fermé (batch) évolue avec la concentration en styrène initiale.

Les particules hybrides ont une morphologie irrégulière avec une concentration de 0,3 M de styrène (A-2$_{PVP}$; **Figure 4.37.A**), homogène avec une forme circulaire en augmentant la concentration en styrène à 0,8 M (B-1$_{PVP}$; **Figure 4.37.B**) et 1,2 M (B-2$_{PVP}$; **Figure 4.37.C**).

Outre la morphologie, le diamètre des particules hybrides et donc l'épaisseur de la couche de polymère augmentent avec la concentration en monomère (398 ; 433 et 474 nm pour les échantillons réalisés respectivement avec une concentration en styrène de 0,3 ; 0,6 et 0,9 M). Quelle que soit la concentration en monomère, l'ensemble les particules hybrides ne contiennent qu'une particule inorganique ($R_{p,inor} \approx 1$). A l'inverse de nos résultats, Corcos *et al.,* avec un procédé similaire,[300] ont observé la formation de particules hybrides contenant en moyenne 4 billes de silice

en leur cœur. Cette différence est vraisemblablement due à la faible quantité de particules inorganiques (plus de 10 fois moindre) dans nos réactions par rapport aux travaux de Corcos *et al.*

L'augmentation de la concentration en monomère favorise la formation de particules de PS libre, le pourcentage massique en particules de PS libre (PS_{libre}) étant de 39 % pour l'échantillon avec 0,3 M de styrène contre 63 et 61 % pour les échantillons obtenus respectivement avec des concentrations de 0,6 et 0,9 M en monomère.

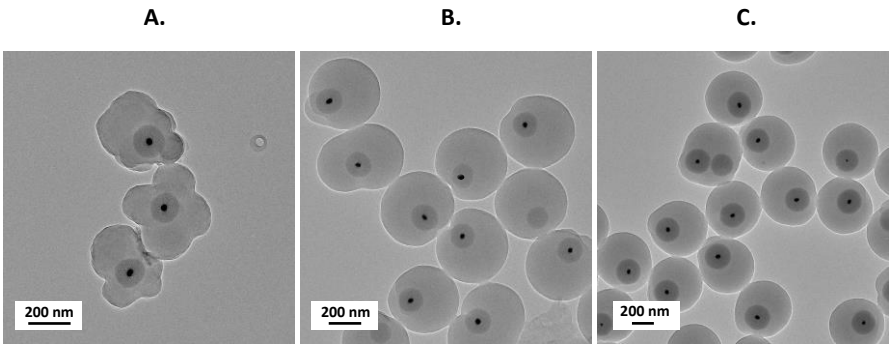


Figure 4.37. Images MET des particules hybrides purifiées par 5 cycles de centrifugation, réalisées avec 2,5 $g.L^{-1}$ de particules inorganiques modifiées avec 12 mM de TPM ; 0,4 $\%_m$ de PVP K-30, 2mM de KPS et une concentration en styrène de : **A.** 0,3 M (A-2_{PVP}) ; **B.** 0,6 M (B-1_{PVP}) et **C.** 0,9 M (B-2_{PVP}).

Au vu des résultats, la concentration en monomère permet d'obtenir des particules hybrides de morphologies différentes : polymorphiques à faible concentration (0,3 M) ou sphériques et homogène avec une concentration supérieure (0,6 et 0,9 M). La morphologie polymorphique peut notamment permettre une meilleure représentativité de la forme des NPTs environnementaux. L'épaisseur de la couche en polymère peut être augmentée très légèrement en augmentant la quantité de monomère (plus 30 nm en triplant la quantité initiale de styrène) aux dépens d'une nette augmentation de la quantité de particules de PS libres.

- **Influence du type de tensioactif**

Une expérience a été réalisée en remplaçant le PVP K-30 (M_n = 40000 $g.mol^{-1}$) par du PVP K-10 (Mn = 10000 $g.mol^{-1}$) afin d'étudier l'effet de la longueur de la chaine du polymère tensioactif sur les particules hybrides. Comme pour les autres expériences une concentration en tensioactif de 0,4 $\%_m$ est choisi, les concentrations en KPS et styrène sont fixées respectivement à 2 mM et 0,6 M (comme l'expérience B-2_{PVP}). Avec le PVP K-10 les particules hybrides ont toujours une forme sphérique mais sont constituées de 1,2 particules inorganiques par particule hybride en moyenne contre environ 1,0 pour l'échantillon réalisé avec le PVP K-30. En diminuant la longueur du tensioactif, le pourcentage de PS libre diminue de 63 à 24 %, cette variation entraine la formation d'une couche de PS plus importante à la surface des particules hybrides *i.e.* 220 nm contre 140 nm avec respectivement le PVP K-10 et K-30.

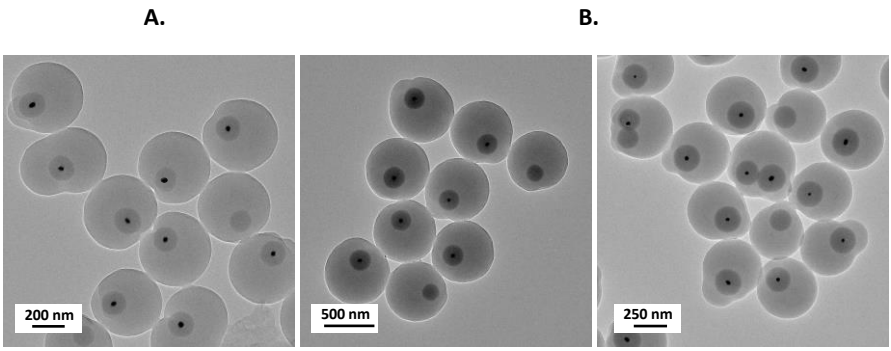


Figure 4.38. Images MET des particules hybrides purifiées par 5 cycles de centrifugation, réalisées avec 2,5 $g.L^{-1}$ de particules inorganiques modifiées avec 12 mM de TPM, 2 mM de KPS, 0,6 M de styrène et 0,4 $‰_m$ de tensioactif : **A.** PVP K-30 (B-1_{PVP}) ; **B.** PVP K-10 (C-1_{PVP}).

L'utilisation d'un tensioactif stérique de plus faible masse molaire permet d'augmenter la taille de la couche de polymère tout en limitant le nombre de particules de PS libres, mais cela s'accompagne de la formation en plus grand nombre de particules hybrides comprenant en leur cœur plusieurs particules inorganiques.

- **Influence du procédé d'émulsion**

L'influence du type de procédé de polymérisation en émulsion a enfin été étudiée. En effet, les échantillons présentés précédemment ont été réalisés en réacteur fermé (batch) c'est-à-dire avec l'ensemble des réactifs ajouté dans la solution à l'instant initial de la réaction. D'après la littérature, la polymérisation en émulsion en mode semi-continu c'est-à-dire avec une faible quantité en monomère à l'instant initial mais avec un apport constant pendant la réaction permet un meilleur contrôle de la couche de polymère à la surface des particules hybrides.[313]

Avec une concentration initiale de styrène de 0,1 M et un apport total de 2 mL pour atteindre une concentration finale de 1,1 M de styrène à un rythme de 0,3 $mL.h^{-1}$ pendant 6 h (D-1_{PVP}) les particules hybrides ne contiennent qu'une particule inorganique et, contrairement à ce qui a été observé jusqu'alors, elles sont centrées dans les particules hybrides comme présenté sur la **Figure 4.39.B**.

Malgré l'apport important en monomère total, la faible quantité initiale se retrouve en majorité à la surface des particules, la nucléation de particules de PS libre est alors limitée (12%), l'ajout constant avec un débit faible de monomère se fixant principalement à la surface des particules conduit à des tailles finales importantes (928 nm). Bien qu'une seule expérience ait été réalisée, il semble évident que l'épaisseur de la couche de PS est plus influencée en régime semi-continu par rapport à l'émulsion en réacteur fermé qui nécessite des quantités très importantes de monomère pour de faibles augmentations de taille.

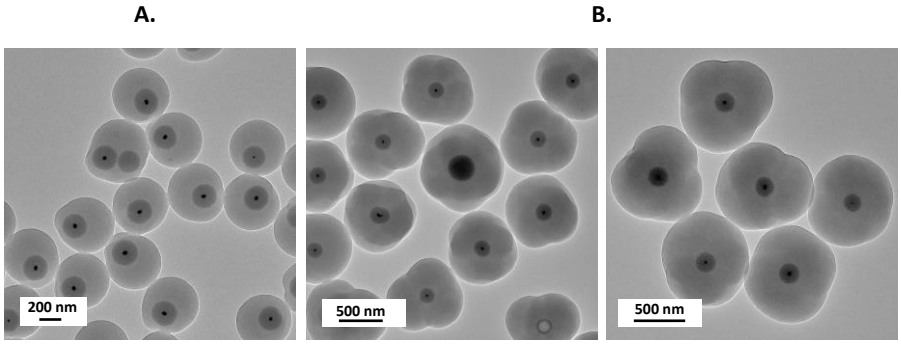


Figure 4.39. Images MET des particules hybrides purifiées par 5 cycles de centrifugation, réalisées avec 2,5 $g.L^{-1}$ de particules inorganiques modifiées avec 12 mM de TPM, 2 mM de KPS, 0,4 $‰_m$ de tensioactif avec un procédé : **A.** en réacteur fermé (batch) avec 0,9 M de styrène (B-2_{PVP}) ; **B.** en mode semi-continu avec 1,1 M de styrène au total (D-1_{PVP}).

2. 3. Emulsion sans tensioactif

Dans cette seconde partie, la polymérisation en émulsion du styrène en présence de particules inorganiques est réalisée sans tensioactif. Afin de stabiliser les particules hybrides et éviter leur agrégation, un comonomère hydrophile est ajouté dans la réaction. Notre choix s'est d'abord porté sur l'utilisation de styrène sulfonate de sodium (NaSS) car il a été décrit dans la littérature comme un comonomère efficace pour stabiliser la croissance de particules de PS par polymérisation en émulsion sans tensioactif, [318,319] notamment grâce à son faible log K_{ow} (< 0).

Comme pour la réaction avec tensioactif, les synthèses sont réalisées à 70 °C dans une solution d'éthanol/eau (80/20 $‰_V$) en utilisant les particules hybrides (Au-7_{IPA}) préalablement modifiées avec 12 mM de TPM et du KPS en tant qu'amorceur.

Afin d'optimiser le procédé d'encapsulation plusieurs séries de particules hybrides ont été réalisées avec une même concentration en particules inorganiques (2,5 $g.L^{-1}$) mais en faisant varier :

- **(A)** La concentration en NaSS (*i.e.* 0 ; 0,3 ; 1 et 2 mM : échantillons A-0_{NaSS} ; A-1_{NaSS} ; A-2_{NaSS} et A-3_{NaSS} voir la correspondance dans le **Tableau 4.7**)
- **(B)** La concentration en KPS (*i.e.* 1 ; 2 et 4 mM : B-1_{NaSS} ; A-3_{NaSS} ; B-2_{NaSS})
- **(C)** La concentration en styrène (*i.e.* 0,2 ; 0,4 et 0,8 $mol.L^{-1}$: C-1_{NaSS} ; A-3_{NaSS} et C-2_{NaSS})

Le **Tableau 4.7** résume les conditions expérimentales ainsi que les résultats obtenus après 8 h de réaction pour la conversion en polymère (X), le diamètre et l'indice de polydispersité des particules hybrides (respectivement $D_{p,hyb}$ et $I_{p,hyb}$), l'épaisseur de la couche de PS ($E_{p,hyb}$), le ratio du nombre de particules inorganiques par particule hybride ($R_{p,inor}$), le pourcentage en polymère libre (PS_{libre}) calculé comme dans la partie avec tensioactif.

Tableau 4.7. Conditions de synthèse pour l'encapsulation de particules inorganique (or-silice) par copolymérisation en émulsion sans tensioactif du styrène et du NaSS et propriétés finales des particules.

Echantillon	S (M)	KPS (mM)	NaSS (mM)[a]	X (%)[b]	$D_{p,hyb}$ (nm)[c]	$E_{p,hyb}$ (nm)[d]	$I_{p,hyb}$[c]	$R_{p,inor}$[c,e]	PS_{libre} (%)[f]
A-0_{NaSS}	0,4	2	0	-	-	-	-	-	-
A-1_{NaSS}	0,4	2	0,3	89	847	346	0,08	1,0	35
A-2_{NaSS}	0,4	2	1	94	552	198	0,07	1,2	67
A-3_{NaSS}	0,4	2	2	96	850	347	0,08	2,8	56
B-1_{NaSS}	0,4	1	0,3	87	1095	470	0,19	3,3	34
B-2_{NaSS}	0,4	4	0,3	98	560	202	0,05	1,0	81
C-1_{NaSS}	0,2	2	0,3	83	465	155	0,07	1,0	27
C-2_{NaSS}	0,8	2	0,3	89	890	367	0,09	1,0	51

Avec m(Au-Si_{IPA} 7) = 0,04 g ; Réaction réalisée dans un mélange éthanol/eau (80/20 %$_V$) avec V_{tot} = 15,5 mL ; [a]pourcentage massique par rapport au solvant ; [b]Conversion en polymère déterminée par gravimétrie ; [c] Determiné par MET sur environ 100 NPTs hybrides ; [d]calculée avec $E_{p,PS} = (D_{p,hyb} - D_{p,or\text{-}silice})/2$; [e]Nombre de particules inorganiques par particule hybride ; [f]pourcentage massique.

- **Influence de la concentration en NaSS**

Sans NaSS (A-0_{NaSS}), un dépôt épais de polymère est formé au fond de la verrerie après moins de 30 min de réaction, les particules n'étant pas assez stabilisées. Elles n'ont pas pu être caractérisées.

Avec des concentrations en amorceur et styrène similaires (respectivement 2 mM et 0,6 M) l'ajout d'une faible quantité de comonomère hydrophile (0,3 mM ; A-1_{NaSS}) entraine la formation d'une couche de polymère régulière à la surface de chaque particule inorganique (**Figure 4.40.A**). Les particules hybrides de diamètre 847 nm avec une épaisseur de PS de 346 nm sont monodisperses (I_p < 0,1) et constituées d'une seule particule inorganique localisée en leur centre ($R_{p,inor}$ = 1). En augmentant la concentration en NaSS à 1 et 2 mM (A-2_{NaSS} et A-3_{NaSS}), les particules restent sphériques et monodisperses cependant le nombre de particules inorganiques par particule hybride augmente respectivement à 1,2 et 2,8. Le pourcentage massique de PS libre (PS_{libre}), minimal pour l'échantillon avec 0,3 mM de NaSS (35 %), augmente à 67 et 56 % pour respectivement 1 et 2 mM de comonomère.

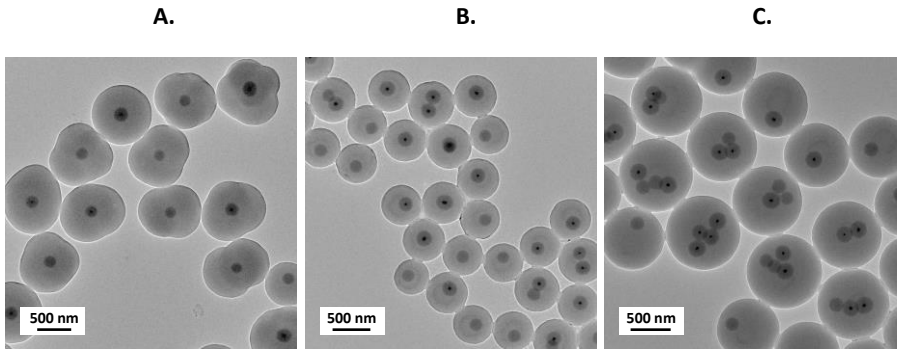


Figure 4.40. Images MET des particules hybrides purifiées par 5 cycles de centrifugation, réalisées avec 2,5 g.L^{-1} de particules inorganiques modifiées avec 12 mM de TPM ; 2 mM de KPS ; 0,6 M de styrène et une concentration de NaSS de : **A.** 0,3 mM (A-1_{NaSS}) ; **B.** 1 mM (A-2_{NaSS}) ; **C.** 2 mM (A-3_{NaSS}).

- **Influence de la concentration en amorceur**

L'effet de l'amorceur sur l'encapsulation des particules inorganiques a également été étudié. Pour ce faire, une série de particule hybrides ont été réalisées avec des concentrations en styrène et NaSS les plus favorables (*i.e.* 0,6 M et 0,3 mM selon la partie précédente) et une concentration en KPS variable (1 ; 2 et 4 mM). Comme présenté plus haut, avec 2 mM de KPS (A-1_{NaSS}) les particules sont sphériques et monodisperses avec une particule inorganique par particule hybride. En réduisant la concentration en amorceur à 1 mM (B-1_{NaSS}) les particules hybrides sont polydisperses et constituées en moyenne de 3,3 particules inorganiques. Avec une concentration en KPS supérieure (4 mM) les particules hybrides ne contiennent qu'une particule inorganique mais, le pourcentage de PS libre augmente à 81 % car un plus grand nombre de chaines sont amorcées, la nucléation secondaire de particules de PS libre est donc favorisée.

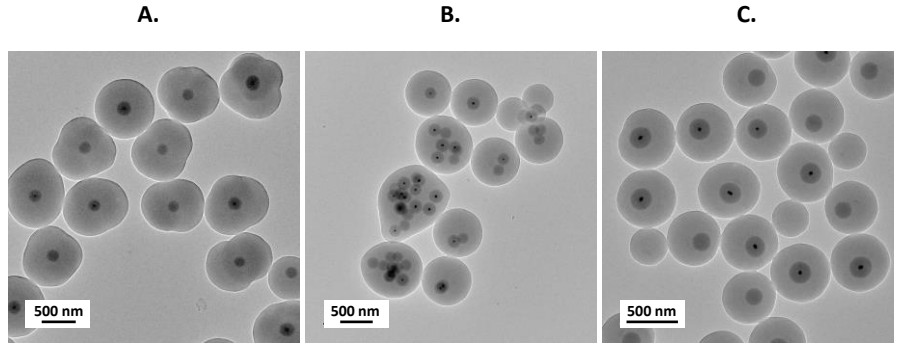


Figure 4.41. Images MET des particules hybrides purifiées par 5 cycles de centrifugation, réalisées avec 2,5 g.L^{-1} de particules inorganiques modifiées avec 12 mM de TPM ; 0,3 mM de NaSS ; 0,6 M de styrène et une concentration en KPS de : **A.** 2 mM (A_{NaSS}-1) ; **B.** 1 mM (B_{NaSS}-1) ; **C.** 4 mM (B_{NaSS}-2).

- **Influence de la concentration en styrène**

Avec des concentrations en amorceur et NaSS fixées respectivement à 2 mM et 0,3 mM (condition optimale pour encapsuler une seule particule inorganique par particule hybride), l'épaisseur de la couche de polymère peut être ajustée avec la concentration en styrène engagée dans la synthèse. En effet, en augmentant la concentration de 0,2 M à 0,8 M la couche de PS s'épaissie en passant respectivement de 155 nm à 367 nm. Dans chaque cas les particules sont sphériques et monodisperses, cependant comme observée avec le protocole avec tensioactif, l'augmentation de la quantité initiale en monomère s'accompagne de la formation d'une plus grande concentration en particules de PS libres : 27, 35 et 51 % pour les échantillons réalisés respectivement à 0,2 ; 0,4 et 0,8 M de styrène.

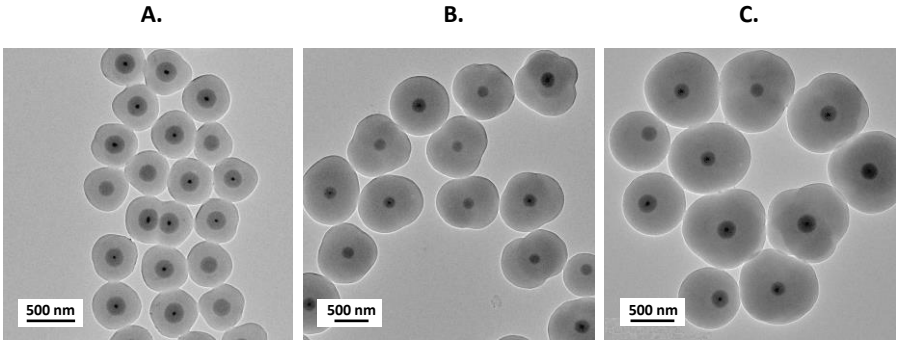


Figure 4.42. Images MET des particules hybrides purifiées par 5 cycles de centrifugation, réalisées avec 2,5 $g.L^{-1}$ de particules inorganiques modifiées avec 12 mM de TPM ; 2 mM de KPS ; 0,3 mM de NaSS et une concentration de styrène de : **A.** 0,2 M (C-1_{NaSS}); **B.** 0,4 M (A-1_{NaSS}) ; **C.** 0,8 M (C-2_{NaSS}).

Ainsi, dans nos conditions de synthèse, une concentration en KPS et NaSS de respectivement 2 mM et 0,3 mM permettent de réaliser des particules hybrides avec une seule particule inorganique par particule hybride selon un procédé de polymérisation en émulsion sans tensioactif. L'épaisseur de la couche en polymère pouvant être augmentée avec la concentration en styrène initialement engagée dans la réaction.

IV. 3. Evaluation des particules hybrides en tant que NPTs modèles marqués

Comme évoqué au cours de ce chapitre, deux critères doivent être pris en compte lors de la réalisation de NPTs modèle avec un cœur métallique comme marquage. Premièrement les particules doivent contenir le traceur afin de pouvoir être détectées par SP-ICPMS. Également, la densité du modèle marqué doit être comparable à celle d'une particule constituée uniquement de polymère.

3. 1. Détection des particules hybrides par SP-ICPMS

Après le dépôt de la couche supérieure en polymère, les modèles ont été analysés par SP-ICPMS afin d'attester de leur capacité à être utilisées en tant que NPTs modèles marqués. Les particules d'or présentes au cœur des particules hybrides sont détectées dans chaque échantillon hybride (avec et sans tensioactif). Pour les échantillons avec une particule inorganique par particule hybride, leurs tailles suivent une distribution gaussienne comparables à celles des particules d'or seules comme présenté par exemple sur la **Figure 4.43.A** (représentant l'échantillon A-2_{PVP}). Quand les particules hybrides contiennent plusieurs particules inorganiques (échantillons A-3_{NaSS} et B-1_{Nass}) (**Figure 4.43.A**,**B** et **C**) un léger épaulement apparait entre 50 et 70 nm. La méthode SP-ICPMS permet de mesurer la masse d'or contenue dans une particule hybride sans faire la distinction de leur nombre, cette masse totale est ensuite convertie en diamètre d'or. Quand le nombre de particules d'or par particule hybride augmente la masse d'or mesurée augmente et est convertie en une seule particule d'or. Les particules d'or utilisées dans ces synthèses ont un diamètre de 33 nm (**Tableau 4.1**), la détection ici de tailles supérieures à 50 nm sur la distribution confirme le phénomène d'encapsulation multiple observée par microscopie.

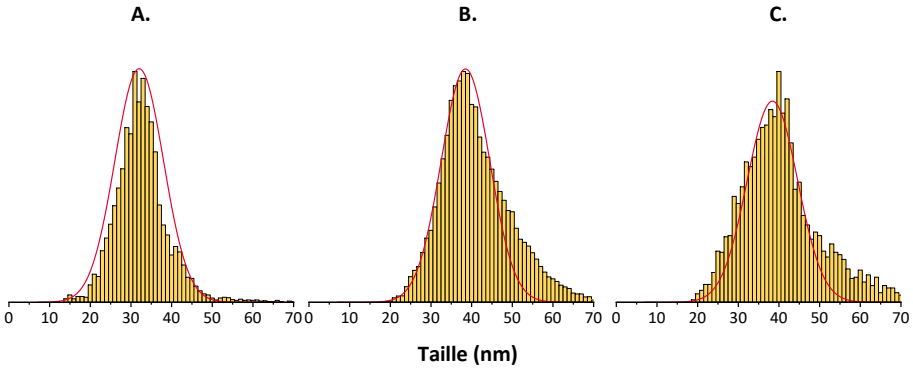


Figure 4.43. Distribution de taille mesurée par SP-ICPMS des nanoparticules d'or pour les échantillons : **A.** A-2_{PVP}; **B.** A-3_{NaSS} ; **C.** B-1_{NaSS}.

3. 2. Critère de densité

Bien que la densité de l'or et de la silice soient plus élevées que celle du PS (respectivement 19,6, 2 et 1,04 $g.cm^{-3}$) l'écart de masse entre une particule en PS pur et nos particules hybrides de même diamètre est faible.

Par exemple, pour l'échantillon avec la couche de PS la plus faible (échantillon A-3_{PVP}), constitué d'un cœur d'or de 33 nm avec une coquille de silice et de PS de respectivement 70 nm et 120 nm d'épaisseur, les particules hybrides sont uniquement 1,1 fois plus lourdes que des particules en PS de même taille (respectivement $3{,}8.10^{-14}$ contre $3{,}5.10^{-14}$ g). Cette faible différence est due au volume important de la couche en PS par rapport à la partie inorganique de la particule hybride. En

effet, même dans l'exemple précédant, le volume de la couche de PS est de 3.10^{-14} contre seulement 2.10^{-15} cm^{-3} pour la particule inorganique.

En extrapolant ce résultat, on peut tracer l'évolution du ratio massique entre une particule hybride (constitué d'une seule particule inorganique (Au-Si_{IPA} 7) en son cœur) et une particule uniquement constituée de PS en fonction de l'épaisseur de la couche de PS autour de la particule hybride. La comparaison se faisant pour deux particules de diamètre similaire.

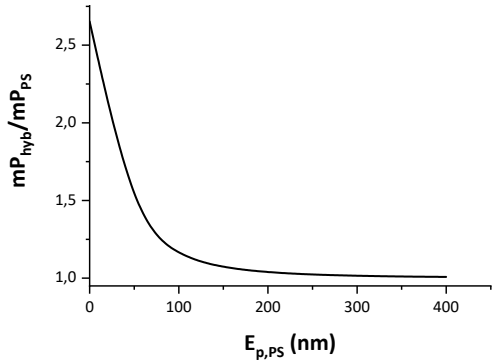


Figure 4.44. Evolution du ratio massique entre une particule hybride et une particule de PS de même taille en fonction de l'épaisseur de la couche de PS à la surface de la particule hybride.

On constate que sans couche de PS la différence de masse est élevée (2,7) car l'écart de densité entre la partie inorganique et le PS est grand. En greffant une couche de PS la différence de masse s'estompe rapidement pour atteindre un plateau au-delà d'une couche de 150 nm le ratio massique est alors proche de 1, la couche de PS étant suffisante pour minimiser la densité importante du cœur inorganique.

Bilan

Des modèles marqués avec un traceur métallique ont été élaborés, le procédé de synthèse comprend 3 étapes distinctes :

- Des particules d'or ont d'abord été réalisées avec la méthode Turkevich en tant que composant traceur des modèles finales. Le diamètre des particules a été optimisé à 33 nm en ajustant le ratio molaire entre le réducteur (tricitrate de sodium) et le précurseur d'or (acide tétrachloroaurique) pour permettre une détection totale par SP-ICPMS sans densifier excessivement les NPTs modèles marqués.

- Ces particules d'or ont ensuite été recouvertes d'une couche homogène de silice, par hydrolyse condensation en utilisant un précurseur de silice (TEOS), dans le but de faciliter le dépôt d'un agent de couplage et in fine favoriser la formation d'une couche de PS. Un rendement maximal d'encapsulation 80 % a pu être obtenu en optimisant les quantités de réactifs.
- Les particules inorganiques (or-silice) d'abord modifiées en surface avec deux types d'agent de couplage (un agent macro-RAFT et un monomère alcoxysilane), afin de permettre l'accroche du PS, ont ensuite été utilisées dans une réaction de polymérisation en émulsion afin de générer des particules hybrides. Malgré optimisation du procédé, l'agent macro-RAFT n'a pas permis l'obtention de particule hybride cœur-coquille, à la place des particules de PS libres ont été formées par nucléation secondaire. L'agent de couplage organosilane à l'inverse à lui permis l'encapsulation des particules inorganiques par du polymère tant avec tensioactif (PVP), que sans tensioactif (en le substituant avec du NaSS). Le type de procédé (batch ou semi-continu) et la quantité de monomère engagée sont les paramètres ayant eu le plus d'influence sur l'épaisseur de la couche en PS finale tandis que l'optimisation de la quantité des autres réactifs (amorceur, tensioactif ou NaSS) a permis d'obtenir des particules hybrides ne contenant qu'une seule particul inorganique en leur cœur.

En déposant une couche de PS d'épaisseur supérieure à 150 nm à la surface des particules inorganiques utilisées, l'écart de masse avec une particule uniquement constituée de polymère a été déterminée comme étant négligeable. Les particules hybrides sont quantifiables par SP-ICPMS quel que soit le nombre de nanoparticules inorganique à cœur. Ces modèles peuvent donc être suivis dans des milieux complexes sans risque de relargage du traceur au cours des expositions.

Le succès de ce protocole pour la réalisation de NPTs marqués est résumé sur (**Figure 4.45**) la présentant la détection des particules d'or par SP-ICPMS à chacune des trois étapes.

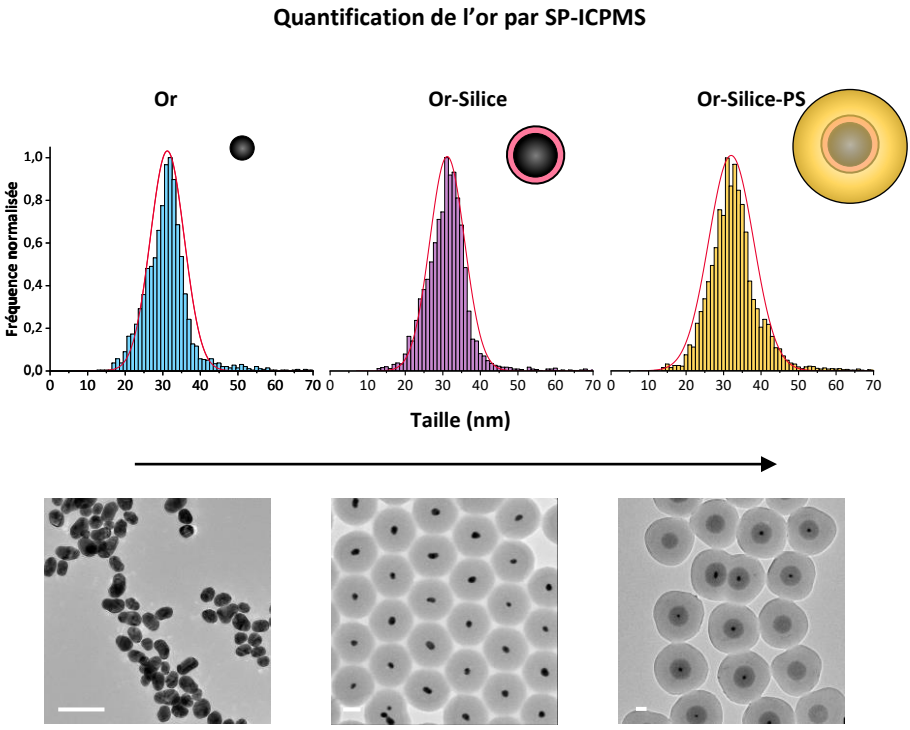


Figure 4.45. Distribution en taille des nanoparticules d'or : simples (Au 3); encapsulées par de la silice (Au-Si_{IPA} 7) et avec une couche de PS autour de la silice (A-2_{PVP}), mesurée par SP-ICPMS et images MET correspondantes (barre d'échelle = 100 nm).

Chapitre 5.

SYNTHESE DE NANOPLASTIQUES MODELES MARQUES PAR FLUORESCENCE

CHAPITRE 5. SYNTHESE DE NANOPLASTIQUES MODELES MARQUES PAR FLUORESCENCE 205

I. De la fluorescence aux particules fluorescentes 209

I. 1. Fluorescence : principe et application 209

I. 2. La synthèse de nanoparticules fluorescentes dans la littérature 210

I. 3. Choix des monomères fluorescents 211

II. Partie expérimentale 214

II. 1. Matériel 214

II. 2. Méthodes 214

III. Synthèses des NPTs modèles fluorescents par polymérisation en émulsion sans tensioactif 216

III. 1. Modèles à base de 2-Naphthyl Méthacrylate (NMA) 216

III. 2. Modèle à base de 1-Pyrenemethyl méthacrylate (PyMMA) 222

III. 3. Modèle à base de fluorescéine o-acrylate (FOA) 227

III. 4. Modèle à base de Bleu de Nile Acrylamide (BNA) 231

IV. Etudes des propriétés optiques des particules 232

IV. 1. Particules dopées avec du NMA 232

IV. 2. Particules dopées avec du PyMMA 233

IV. 3. Particules dopées avec du FOA 234

Introduction

Outre l'utilisation de nanoparticules métalliques, le marquage de NPTs modèles peut être réalisé avec des composés fluorescents. L'addition d'un fluorophore en tant que traceur présente l'avantage de nécessiter peu d'optimisation des procédés de polymérisations en émulsion déjà présentés. De plus, les molécules fluorescentes commerciales sont peu couteuses. Ce chapitre vise à synthétiser des NPTs modèles représentatifs des débris plastiques dopés avec un composant fluorescent sans risque de relargage permettant sa détection et son suivi par fluorimétrie ou microscopie de fluorescence. Pour ce faire, les méthodes d'élaborations de particules développées dans le chapitre 2 sont utilisées.

La synthèse de nanoparticules fluorescentes est un sujet de recherche important depuis des décennies dans le domaine biomédical, elles sont notamment utilisées comme agent de contraste dans l'imagerie ou le transport de médicaments.[320–322] Les nombreux procédés déjà développés et optimisés pour ce domaine peuvent donc être adaptés pour la réalisation de nanoplastiques (NPTs) modèles.

Le greffage de composés fluorescents comme la rhodamine ou le rouge du Nil a déjà été reporté plusieurs fois dans la littérature pour étudier l'impact de NPTs de polystyrène (PS) sur les organismes et les enzymes dans le sol ou pour étudier le transport dans différents modèles biologiques in vitro.[237,238,262–264] De tels modèles sont obtenus via des procédures de synthèse simples basées sur l'ajout du fluorophore au cours de la réaction de polymérisation en émulsion conventionnelle ou miniémulsion. Bien que simple, ce type d'approche présente plusieurs limitations :

- Le greffage des composés fluorophores sur les NPTs modèles est exclusivement de type physique (électrostatique …). Ces interactions de faible énergie ne peuvent garantir la cohésion entre ces deux composants en toutes conditions, un relargage du fluorophore depuis le corps des particules est alors possible. Le suivi du fluorophore ne reflète dans ce cas-là que son comportement propre indépendamment des NPTs. Cette situation peut être évitée par l'utilisation de monomères fluorescents pouvant être liées par des liaisons chimiques covalentes aux NPTs modèles durant la réaction de polymérisation.
- Les méthodes de polymérisation utilisées reposent sur l'ajout de tensioactifs pour stabiliser les particules. L'un des critères importants pour la réalisation de NPTs modèles fidèles aux débris environnementaux est de s'affranchir de l'utilisation de tensioactif, composé non représentatif de la composition des NPTs environnementaux. Les tensioactifs entrainent notamment un biais d'analyse sur les propriétés de toxicités et comportementales (stabilité …).

Le procédé de polymérisation en émulsion sans tensioactif avec un comonomère carboxylique, qui permet la synthèse de particule modèle stable sans tensioactif avec une surface mimant l'oxydation naturelle des NPTs (cf. **chapitre 1** et **2**), semble être encore une fois le procédé le plus adapté. Afin

de palier au risque de relargage, l'utilisation d'un monomère fluorescent pour marquer les particules est la voie privilégiée dans ces travaux.

Ce chapitre est divisé en trois parties. Dans un premier temps, les principes de la fluorescence ainsi que les avancées sur la synthèse de nanoparticules marquées par fluorescence en polymérisation par émulsion sont présentées. Dans un second temps, nos travaux sur la synthèse de nanoparticules marquées par fluorescence pouvant être assimilées à des NPTs modèles sont reportés. Plusieurs monomères fluorescents avec des structures différentes sont polymérisés par polymérisation en émulsion sans tensioactif pour obtenir des propriétés de fluorescences variables. Une attention particulière est portée sur l'influence de l'incorporation de ce type de monomère sur les propriétés finales des particules. Enfin, les propriétés optiques de fluorescence *i.e.* absorption et émission de lumière sont étudiées par fluorimétrie ou microscopie de fluorescence, elles sont comparées pour les différents échantillons avant de conclure.

I. De la fluorescence aux particules fluorescentes

IV. 4. Fluorescence : principe et application

L'absorption d'un photon par une substance (molécule, atome etc…) peut engendrer la réémission de lumière depuis un état électronique excité on parle alors de fluorescence.[323] Ce phénomène peut être représenté dans le diagramme énergétique de Jablonski présenté de manière simplifiée sur la **Figure 5.1**.

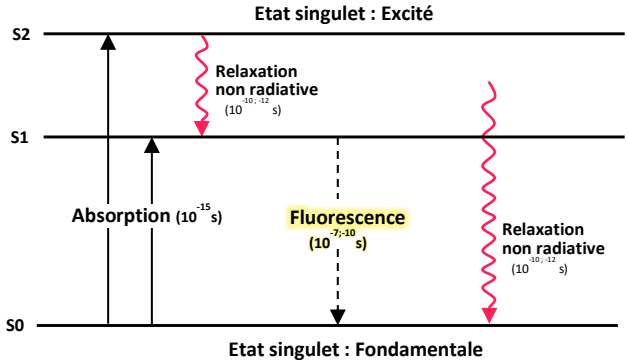


Figure 5.1. Diagramme de Jabłoński : représentation schématique du phénomène de fluorescence.

A température ambiante et dans l'obscurité, l'énergie apportée au système n'est pas suffisante pour peupler les niveaux énergétiques S_1 et S_2, le composant est alors dans un état énergétique d'équilibre stable dit état fondamental (S_0). A noter que chaque niveau électronique comprend plusieurs niveaux d'énergies vibrationnelle et rotationnelle non représentés sur la figure. L'apport d'énergie apportée par l'absorption d'énergie lumineuse (photon) permet de peupler des niveaux supérieurs (S_1 et S_2). Ce nouvel état électronique étant instable les molécules excitées se relaxent rapidement jusqu'à l'état fondamental par conversion interne ($S_2 \rightarrow S_1$ et $S_1 \rightarrow S_0$). La conversion interne est une transition non radiative par dégagement de chaleur notamment. Pour certaines molécules (appelées fluorophores), le retour à l'état fondamental depuis l'état excité S_1 peut se faire par émission d'un photon c'est le phénomène de fluorescence. D'autres phénomènes tels un transfert d'énergie entre fluorophores ou vers un inhibiteur de fluorescence peuvent également avoir lieu à l'état excité. La longueur d'onde réémise est généralement supérieure à la longueur d'onde d'excitation due à la dissipation d'une partie de l'énergie incidente absorbée par des phénomènes de conversion interne. La différence entre les longueurs d'ondes maximales d'excitation ($\lambda_{ex,max}$) et d'émission ($\lambda_{em,max}$) étant qualifiée de déplacement de Stokes comme représenté sur la **Figure 5.2**. Tandis que le nombre de photons réémis par rapport aux photons absorbés par la molécule est qualifié de rendement quantique de fluorescence.

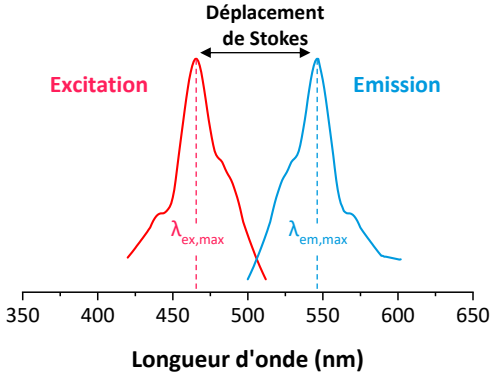


Figure 5.2. Représentation schématique du déplacement de Stokes entre les longueurs d'onde maximale d'excitation et d'émission.

IV. 5. La synthèse de nanoparticules fluorescentes dans la littérature

Le domaine des nanoparticules fluorescentes est actuellement dominé par les nanoparticules inorganiques, et en particulier les quantums dots ou les particules de silice dopée par un composant fluorescent. Néanmoins l'utilisation de particules fluorescentes organiques attire de plus en plus d'attention ces dernières années en raison de leurs propriétés modulables particulièrement intéressantes dans des domaines comme les diodes électroluminescentes organiques,[324] les cellules photovoltaïques,[325] l'administration de médicaments[326] et les sondes ou capteurs biomédicaux.[327] Les propriétés fluorescentes sont obtenues en dopant pendant ou après la synthèse les nanoparticules organiques[328] avec des fluorophores principalement constitues de structures cycliques telles des xanthènes, cyanine, pyrène ou oxazine[329,330] (**Figure 5.3**).

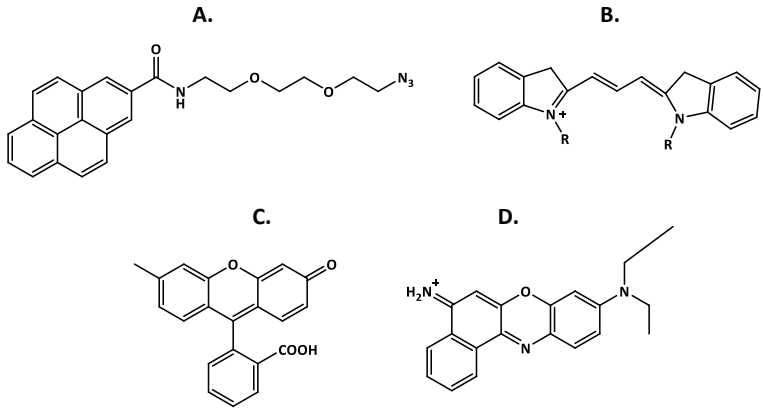


Figure 5.3. Exemples de fluorophore couramment utilisés pour le marquage de nanoparticules : **A.** Pyrène azide ; **B.** Cyanine-3 ; **C.** Fluorescéine (dérivé du Xanthène) ; **D.** Bleu de Nile (dérivé de l'Oxazine).

Cependant, ces molécules présentent un certain nombre de problèmes, comme le photoblanchiment ou quenching induit par les interactions avec les molécules de solvants ou les espèces réactives comme l'oxygène ou les ions en solution, ce qui a pour conséquence de diminuer l'intensité de la fluorescence émise.[331] De plus, ce type de molécule peut être relargué depuis la matrice support, Xu *et al.* ont, en effet, observé le relargage de molécules fluorophores (Cyanine) pourtant supposées liées aux nanoparticules par une simple étape de dyalise.[143] Ce phénomène est particulièrement problématique si on souhaite utiliser ces particules en tant que nanoplastiques modèles : le fluorophore libre pouvant influencer les propriétés de toxicité des particules et altérer le suivi dans le milieu d'exposition.

L'utilisation de fluorophores portant un groupement vinylique tels des pyrènes acrylates[332] ou des dérivés de fluorescéine[333] permet de limiter ce problème en les liant de manière covalente à des particules par des procédés de polymérisation.[334] Plusieurs groupes de recherche ont reporté l'utilisation de polymérisation en émulsion sans tensioactif pour la synthèse de latex fluorescent. Ces procédés peuvent être reproduits pour générer des nanoplastiques modèles marqués, l'absence de tensioactif permettant une meilleure représentativité la composition des NPTs environnementaux.

Ainsi dans la littérature des nanoparticules de PS marquées avec des fluorophores comme des pyrènes acrylates (1-pyrenylmethyl méthacrylate et 2-naphtyl méthacrylate)[335–337] ou des dérivés de naphthalimide.[315,338] Les monomères fluorophores, de nature hydrophobe de par leur structure cyclique, sont d'abord solubilisés dans le styrène avant ajout dans la phase aqueuse pour former l'émulsion. La stabilisation des particules est assurée soit par l'ajout de comonomère hydrophile, soit par une concentration en amorceur ionique importante. La concentration molaire en monomère fluorescent varie en fonction des travaux de 0,1 à plusieurs pourcents molaires, le but étant d'influencer les propriétés de fluorescences des objets finaux. En effet l'un des principes importants pour atteindre des émissions élevées est d'augmenter le coefficient d'absorption en confinant un grand nombre de molécules fluorescentes dans un faible volume. Toutefois la structure aromatique des fluorophores favorise le phénomène d'inhibition de fluorescence par agrégation (ACQ) réduisant le rendement quantique.[334] Cet effet de quenching est attribué aux interactions moléculaires à courte distance entre les cycles aromatiques.[339]

IV. 6. Choix des monomères fluorescents

Afin de générer des particules fluorescentes sans risque de relargage du composé traceur, l'utilisation d'un monomère fluorophore pouvant directement être incorporé dans les chaines macromoléculaires pendant la réaction est privilégiée. L'incorporation, par polymérisation en émulsion sans tensioactif, de différents monomères avec des propriétés de fluorescences variables en termes de longueur d'onde d'émission ($\lambda_{em,max}$) et d'excitation maximale ($\lambda_{ex,max}$) est étudiée : le 2-Naphtyl méthacrylate ($\lambda_{ex,max} \approx 285$ nm, $\lambda_{em,max} \approx 345$ nm)* ; le 1-Pyrenemethyl méthacrylate

($\lambda_{ex,max}$ ≈ 342 nm , $\lambda_{em,max}$ ≈ 394 nm)* ; la Fluorescéine o-acrylate ($\lambda_{ex,max}$ ≈ 490 , $\lambda_{em,max}$ ≈ 530 nm)[340]** et le bleu de Nile acrylamide ($\lambda_{ex,max}$ ≈ 635 nm , $\lambda_{em,max}$ ≈ 674 nm)[341]**. Leurs structures moléculaires sont présentées sur la **Figure 5.4**.

*dans le chloroforme ; ** dans l'eau.

Par commodité et afin de respecter les sigles communément utilisés dans la littérature (NMA, PyMMA, FOA et BNA) les noms ne sont pas traduits et peuvent ne pas suivre la nomenclature française.

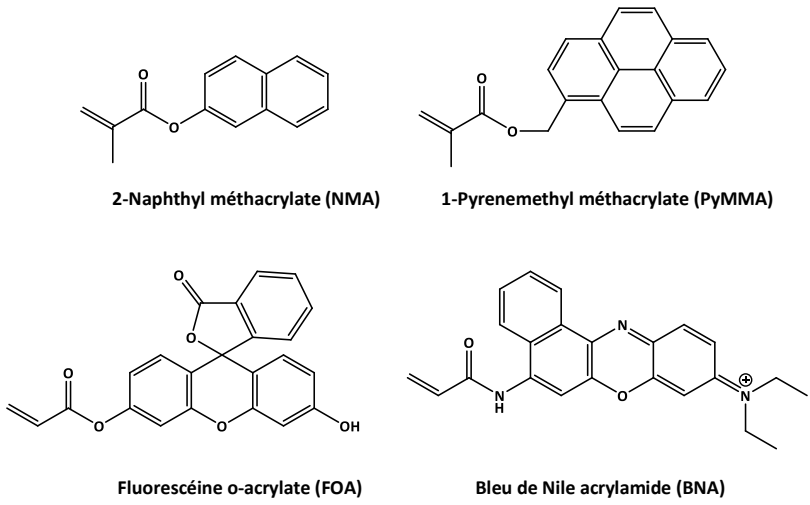


Figure 5.4. Formule topologique des différents monomères fluorescents utilisés dans notre étude.

Le 2-Naphthyl méthacrylate (NMA) a déjà été utilisé dans les travaux de Govindaiah *et al.* pour réaliser des nanoparticules fluorescentes par polymérisation en émulsion sans tensioactif.[335] Pour ce faire, ils ont ajouté le fluorophore en plus du couple styrène / acide méthacrylique (MAA) dans des concentrations massiques allant de 0 jusqu'à 7 %. Le MAA est utilisé (à 10 $\%_m$) pour générer des fonctions carboxyles en surface des particules afin de les stabiliser. L'incorporation de la totalité du NMA engagé au sein des chaînes macromoléculaires constituant les particules a été confirmée par RMN et IRTF. De bonnes propriétés de photoluminescence ont été mesurées par les auteurs avec une émission autour de 450 nm (bleu) pour une excitation des particules à 390 nm et une intensité qui évolue de manière linéaire avec la concentration en NMA dans les particules.

Tian *et al.* ont également copolymérisé le NMA avec du styrène ou du méthacrylate de méthyle (MMA) en émulsion sans tensioactif.[342] La stabilisation des particules ne repose dans leur cas pas sur l'ajout d'un comonomère ionique mais sur l'utilisation d'une quantité importante (plus de 1%

molaire) en amorceur ionique (KPS ou AIBA). L'incorporation du NMA dans la chaine macromoléculaire n'a pas été confirmée par les auteurs, le NMA n'étant pas utilisé pour ses propriétés de fluorescence mais pour être immobilisé sur un substrat en or par l'intermédiaire des groupements naphtalène. Dans ces deux études l'ajout de NMA n'a influencé ni la stabilité ni la morphologie des particules.

Des particules constituées de 1-Pyrenemethyl méthacrylate (PyMMA) ont également été réalisées dans plusieurs travaux de Ugur et *al.* par polymérisation en émulsion sans tensioactif.[337,343,344] Pour ce faire, le monomère fluorescent a été copolymérisé avec le styrène en utilisant une concentration molaire en PyMMA de 0,11 $\%_n$. Comme précédemment la stabilisation des particules repose sur l'utilisation d'une quantité importante (> 1 $\%_n$) d'amorceur ionique (KPS). Les particules finales ont un diamètre moyen de 320 nm et sont reportées comme étant « plutôt » monodisperses, néanmoins aucune indication d'indice de polydispersité n'est spécifiée par les auteurs. Les particules ont par la suite été utilisées pour former un film continu après drop casting et recuit, l'émission de fluorescence a pu être détectée à une longueur d'onde entre 350 et 500 nm en excitant le film avec une lumière de longueur d'onde 345 nm.

Pour les deux autres fluorophores *i.e.* la fluorescéine o-acrylate (FOA) et le bleu de nile acrylamide (BNA), aucune mention de leur utilisation dans une réaction de polymérisation en émulsion sans tensioactif n'est reportée dans la littérature. Néanmoins, des particules de N-isopropylmethacrylamide (NIPAM) chargées en FOA et BNA (0,1 $\%_n$) ont déjà été réalisées par polymérisation en émulsion conventionnelle avec du dodécylsulfate de sodium (SDS) comme tensioactif dans les travaux de Zu *et al.*[345] Dans une seconde étape, une couche de NIPAM ; N,N'methylenebis(acrylamide) (BIS) et 3-(acrylamido)phenylboronique acide (APBA) ont été polymérisés à la surface des particules pour former des nanogels.

Pour chaque synthèse, la présence d'unités monomères fluorescentes a été confirmée par microscopie de fluorescence avec une longueur d'onde d'excitation de 488 et 630 nm pour respectivement les particules marquées avec le FOA et BNA. Le monomère fluorescéine o-méthacrylate (FOMA) différant du FOA simplement par un groupement méthyle sur la double liaison a également été copolymérisé avec le styrène par polymérisation en émulsion conventionnelle avec du SDS comme tensioactif.[346] Là encore, son incorporation dans les chaînes de polymères a pu être mis en évidence par RMN, IRTF et ATG, avec une émission de fluorescence maximale, proche de 516 nm pour une excitation à 485 nm.

II. Partie expérimentale

II. 1. Matériel

L'acide acrylique (AA, ≥ 99% contenant 180-200 ppm d'inhibiteur Mequinol (MEHQ), Sigma Aldrich), le styrène (S ≥ 99% contenant du 4-tert-butylcatechol, Sigma Aldrich), l'hydroxyde de sodium (NaOH ≥ 98%, ABCR), le persulfate d'ammonium (APS, ≥ 99%, Sigma Aldrich), le 2-Naphtyl méthacrylate (NMA ≥ 98%, Sigma Aldrich), le 1-Pyrenemethyl méthacrylate (PyrMMA ≥ 98%, Sigma Aldrich), la fluorescéine o-acrylate (FOA ≥ 95%, Sigma Aldrich) et le Bleu de Nile Acrylamide (BNA, Polysciences) ont été utilisés sans purification particulière. De l'eau milli-Q de résistivité 18,2 MΩ.cm à 25 °C est utilisée.

II. 2. Méthodes

2. 1. Synthèse par émulsion sans tensioactif

Les réactions sont réalisées dans un ballon tricol de 500 ml équipé d'un agitateur mécanique, la température de la solution est contrôlée par l'intermédiaire d'un bain de poly(éthylène glycol) (Mn = 300 $g.mol^{-1}$) thermostaté par une plaque chauffante. Dans un premier temps, l'acide acrylique, le styrène et le monomère fluorescents sont dégazés séparément par bullage avec un flux constant d'azote durant 15 min avant leur introduction dans l'eau préalablement dégazée pendant 30 min, afin d'éliminer les traces d'oxygènes pouvant inhiber la polymérisation. Les réactifs sont ensuite ajoutés successivement à l'eau sous un flux d'azote constant et sous forte agitation mécanique (350 RPM) par un agitateur à tige Hei-TORQUE pour générer la dispersion. Pour l'expérience NMA3 par exemple (**Tableau 5.1**) de l'AA (0,26 mL ; 9,5 mmol soit un pourcentage molaire de 18 $\%_n$ par rapport aux monomères) puis du NMA (0,26 g ; 1,09 mmol soit un pourcentage molaire de 3 $\%_n$ par rapport aux monomères) solubilisé dans du styrène (5 mL ; 43 mmol ; 0,8 mM) sont injectés dans l'eau. Le mélange réactionnel est ensuite chauffé jusqu'à 70 °C avant d'ajouter 1 mL d'une solution aqueuse d'APS (0,025 $g.L^{-1}$ permettant d'atteindre [APS]/[Monomère] = 2.10^{-3}) préalablement dégazée pendant 10 min. Après 24 h de réaction l'émulsion est laissée à refroidir à température ambiante.

Pour les réactions avec du NMA et PyMMA, ces derniers sont d'abord solubilisés dans du styrène, alors que le FOA et le BNA sont directement solubilisés dans l'eau. Pour la réaction avec le FOA le pH de la solution aqueuse est augmenté en ajoutant de l'hydroxyde de sodium jusqu'à atteindre un pH de 10.

2. 2. Purification

Les particules de polymère sont purifiées en fin de réaction par un minimum de 5 cycles de centrifugation/redispersion dans l'eau milli-Q à 15000 $tr.min^{-1}$ pendant 30 min. Le surnageant récupéré est à chaque cycle de centrifugation analysé par conductimétrie et spectroscopie UV, une

fois la conductimétrie proche de celle de l'eau milli-Q (<50 µS/cm) et l'absorbance faible (<0,05) la dispersions de particule est considérée nettoyée de tout résidu de monomère.

2. 3. Propriétés optiques des particules

- **Spectrométrie de Fluorescence**

Un spectromètre de fluorescence à comptage de photons FLS920 équipé d'une lampe xénon a été utilisé, les spectres ont été enregistrés avec une résolution de 1 nm dans une cuvette triangulaire en quartz de 0,13 $\times$ 0,13 cm.

- **Microscopie de Fluorescence :**

La microscopie de fluorescence est réalisée avec un microscope inversé Axio Observer.Z1 (Zeiss) avec un objectif contraste de phase à immersion 100X et une caméra est une CCD Zeiss Axiocam 506 ICc5. Les particules ont été exposées pendant 100 ms pour PC et 200ms pour la fluorescence verte.

III. Synthèses des NPTs modèles fluorescents par polymérisation en émulsion sans tensioactif

Dans chaque cas, les monomères fluorescents présentés sur la **Figure 5.4** sont ajoutés en plus du couple Styrène/Acide Acrylique (S/AA) dans des pourcentages molaires faibles (≤ 5 $\%_n$) pour former des particules marquées selon le procédé de polymérisation en émulsion sans tensioactif, décrit dans les **Chapitre 1** et **2**. L'AA est choisi comme comonomère acide avec un pourcentage molaire de 18 $\%_n$, pour obtenir des particules stables en milieu aqueux et présentant une densité de site acide en surface élevée (> 20 $COOH.nm^{-2}$) comme évaluée dans le **Chapitre 2**. Les résultats en termes de cinétique de polymérisation et de propriétés finales des particules (taille, dispersité, morphologie et composition chimique) sont présentés successivement pour chaque monomère fluorescent. Les propriétés optiques des particules formées sont ensuite comparées.

III. 1. Modèles à base de 2-Naphthyl Méthacrylate (NMA)

1. 1. Cinétique de polymérisation et morphologie des particules

Afin de maximiser les propriétés de fluorescence, 5 lots de poly(Styrène-*co*-Acide Acrylique-*co*-2-Naphthyl Méthacrylate) ont été réalisés avec un même pourcentage molaire d'AA (18 $\%_n$) mais avec un pourcentage molaire en monomère fluorescent variable (*i.e.* 1 ; 2 ; 3 et 5 $\%_n$), voir le détail dans la partie expérimentale (**I.2**). Ces échantillons sont comparés aux modèles AA18 réalisés sans monomère fluorescent dans le chapitre 2 (renommé NMA0 ici), afin d'étudier l'influence du monomère fluorescent sur la polymérisation.

Le **Tableau 5.1**. résume les conditions expérimentales ainsi que les résultats obtenus pour la conversion en polymère obtenus par gravimétrie, le diamètre des particules et l'indice de polydispersité (PDI) mesuré par DLS.

Tableau 5.1. Conditions de synthèse du P(S-*co*-AA-*co*-NMA) par polymérisation en émulsion sans tensioactif et propriétés finales des particules.

Echantillons	NMA (%)[b]	Conversion (%)[c]	Diamètre (nm)[d]	PDI[d]
NMA0[a]	0	94	333	0,05
NMA1	1	73	310	0,04
NMA2	2	76	241	0,05
NMA3	3	76	251	0,05
NMA5	5	75	220	0,06

[APS]/[S+AA+NMA] = 0,2.10^{-3} ; taux de solide théorique = 10 $\%_m$; pH de réaction = 2,3 ; [a]échantillon AA18, [b]pourcentage molaire ; [c]déterminé par gravimétrie et [d]obtenue par diffusion dynamique de la lumière avec un algorithme cumulant.

L'ajout de NMA dans la réaction ne perturbe pas la stabilité des particules lors de leur croissance, l'ensemble des échantillons finaux étant monodisperses quelle que soit la quantité de monomère fluorescent (PDI < 0,1). La taille des particules diminue avec la concentration en NMA, passant de 333 nm sans NMA (NMA0) jusqu'à 220 nm pour l'échantillon NMA5. De plus, cette variation de

taille est associée à une accélération de la cinétique de polymérisation, comme présenté sur la **Figure 5.5**. Cette différence est surtout visible dans les premiers instants de la polymérisation. En effet, au bout de 1 h de réaction la conversion est d'environ 35 – 40 % pour les échantillons les plus concentrés en NMA (NMA2 ; 3 et 5) contre seulement 22 et 27 % pour respectivement les échantillons NMA0 et NMA1.

Comme évoquée au moment de l'étude du procédé de polymérisation en émulsion sans tensioactif avec un comonomère carboxylique (**Chapitre 2**), une telle variation peut être expliquée par la concentration en particules précurseurs formées durant l'étape de nucléation. Le NMA de par son groupement naphtalène est très hydrophobe, les oligomères de P(S-*co*-AA-*co*-NMA) formés dans les premiers instants précipitent alors pour une masse molaire plus faible que les oligomères de P(S-*co*-AA). Selon la théorie de la nucléation homogène, ces oligomères forment ensuite les particules précurseurs qui coagulent à la fin de l'étape de nucléation pour former les particules primaires, un nombre de particules (N_p) supérieur est donc formé en ajoutant le NMA. Comme énoncé plus tôt cette variation entraine une augmentation de la cinétique de polymérisation (proportionnelle à N_p) et une diminution de la taille finale des particules. Cette variation est comparable à celle observée quand l'hydrophobie du comonomère acide utilisé augmente (voir **chapitre 2.II**). Quand la concentration en NMA dans la réaction augmente (1 à 5 $\%_n$), la taille des particules diminue de 310 à 220 nm car de manière statistique les oligomères formés dans les premiers instants ont plus de chance d'incorporer des unités NMA et donc de précipiter rapidement. Ces variations sont également observées dans les travaux de Govindaiah *et al.* lors de la copolymérisation d'une quantité variable de NMA avec le couple styrène / MAA.[335]

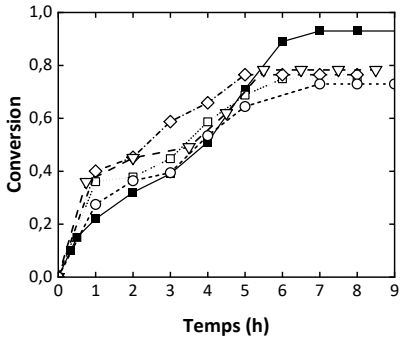


Figure 5.5. Evolution de la conversion en fonction du temps des échantillons : P(S-*co*-AA-*co*-NMA) avec un pourcentage molaire en NMA de : (**–■–**) 0 $\%_n$; (--○--) 1 $\%_n$; (···□···) 2 $\%_n$; (**--▽--**) 3 $\%_n$ et (··◇··) 5 $\%_n$.

Les particules obtenues sont sphériques avec une surface rugueuse quels que soient les échantillons comme observé sur les images de microscopie AFM et MEB (**Figure 5.6**.). Cette rugosité est due à la densité importante de sites acides en surface (> 20 $COOH.nm^{-2}$) comme déjà évoqué dans le

chapitre 2 pour l'échantillon à 18 $\%_n$ d'AA sans fluorophore (**Figure 5.6**.**A**). L'ajout de NMA n'a pas d'influence sur l'aspect de surface des particules.

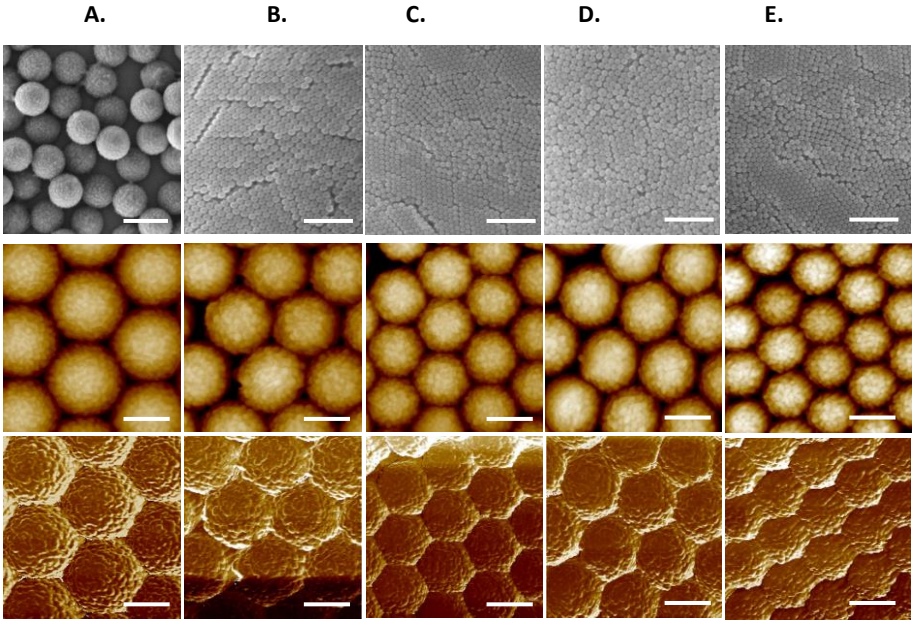


Figure 5.6. Particules de P(S-*co*-AA-*co*-NMA) pour un pourcentage molaire en NMA de : **A.** 0 % ; **B.** 1 % ; **C.** 2 % ; **D.** 3 % ; **E.** 5 %, avec de haut en bas : image MEB (échelle = 2 µm) ; Image AFM (échelle = 200 nm) en hauteur et image AFM en déformation.

Des conversions plus faibles (inférieures à 80 %) sont obtenues quand le monomère fluorescent est ajouté à la réaction (**Tableau 5.1**) quelle que soit sa quantité. Afin de vérifier si le monomère fluorescent participe à la réaction de polymérisation la composition chimique des particules finales est étudiée.

1. 2. Etude de la composition chimique des particules

Afin de déterminer la quantité de monomère fluorescent incorporé dans les particules, la composition des particules finales purifiées est déterminée qualitativement par IRTF-RTA dans un premier temps. Les spectres des échantillons avec des pourcentages en NMA variables sont superposés sur la **Figure 5.7**. Les pics à 1600 ; 1500 et 1460 cm^{-1} correspondent à l'élongation des liaisons C=C du cycle aromatique des unités styrène, le pic à 1700 cm^{-1} est attribué à l'élongation de la liaison C=O du groupement carboxyle des unités AA tandis que les pics à 1150 et 1750 cm^{-1} sont respectivement attribués à l'élongation de la liaison C-O-C et C=O des unités NMA. Ce résultat confirme la présence des 3 composants dans les chaines macromoléculaires constituants les particules. L'intensité des pics caractéristiques des unités NMA augmentent avec leur concentration

engagée dans la réaction soulignant l'augmentation du nombre d'unités monomère incorporé dans les particules de polymère.

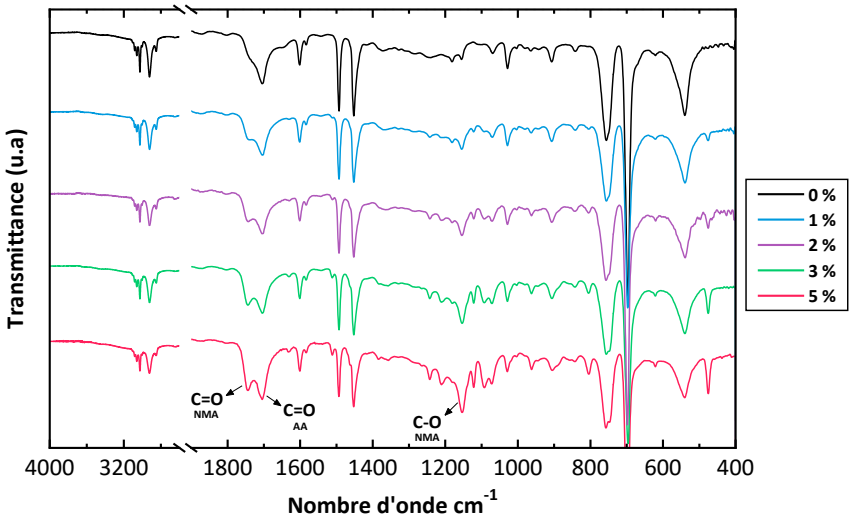


Figure 5.7. Superposition des spectres IRTF-RTA des échantillons de P(S-co-AA-co-NMA) réalisés avec un pourcentage molaire en NMA variable avec annotation des pics caractéristiques de l'AA et du NMA.

La composition des particules de polymère est également évaluée quantitativement par RMN. La **Figure.5.8** présente le spectre ^{1}H réalisé dans un mélange $CDCl_3$/DMSO-d_6 de l'échantillon NMA2 avec l'annotation des pics.

Comme décrit précédemment (**Chapitre 2**), les pics avec un déplacement chimique entre 6 et 7 ppm sont attribués aux protons du noyau aromatique des unités styrènes (c) tandis que les pics entre 1 et 2,5 ppm sont attribués aux hydrogènes portés par les carbones de la chaîne carbonée principale (a ; b ; d ; e et f). Le pic de faible intensité entre 11 et 12 ppm est quant à lui attribué à l'hydrogène hautement déblindé du groupement hydroxyle de l'AA. Enfin, les pics avec un déplacement chimique de 7,3 à 7,8 ppm (h) et de 0,3 à 0,6 ppm (g) sont attribués respectivement aux protons du groupement naphtalène et méthyl (g) du NMA. Ces résultats confirment la présence des 3 unités monomères i.e. styrène ; AA et NMA dans les chaines de polymères qui constituent les particules. La superposition des spectres des échantillons est présentée en **Annexe.5**.

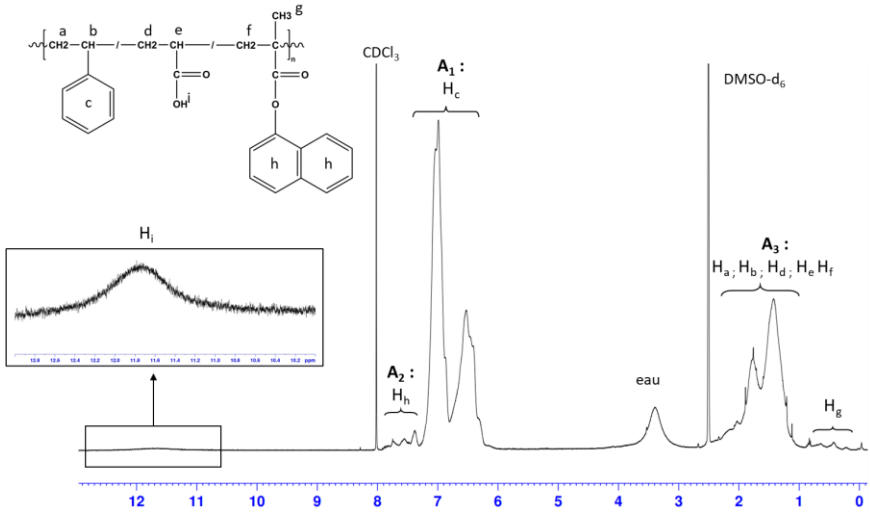


Figure 5.8 Spectre RMN ^{1}H de l'échantillon NMA2 obtenu dans un mélange $CDCl_3$ et DMSO-d_6 avec annotation des pics.

La concentration molaire expérimentale en unité NMA dans le polymère peut être calculée quantitativement avec l'**Equation 23**. Les résultats obtenus pour chaque échantillon sont présentés dans le **Tableau 5.2**. Le pourcentage molaire unités NMA dans le polymère est pour chaque échantillon proche du pourcentage initial en NMA engagé dans la réaction. Ce résultat confirme ainsi que le NMA participe à la réaction de polymérisation et que sa quantité, incorporée dans les chaines macromoléculaires qui constituent les particules, peut être ajustée en modifiant la quantité de monomère fluorescent initialement dans la réaction.

$$x_{PNMA} = \frac{A_2/7}{\left(\frac{A_2}{21}\right) + \left(\frac{A_3}{3}\right)} \qquad \textbf{Equation 23}$$

Tableau 5.2. Propriétés finales des particules de P(S-*co*-AA-*co*-NMA) réalisés avec des pourcentages molaires en NMA variable.

Echantillons	$x_{NMA,théo}$ (%)[a]	$x_{NMA,RMN}$ (%)[b]	Tg (°C)[c]	Température de Dégradation (°C)[d]		
				Onset	Inflexion	Endset
NMA 0	0	-	108,0	400,7	421,3	433,9
NMA 1	1,0	0,9	109,7	396,8	418,3	431,2
NMA 2	2,0	1,8	110,2	393,9	416,1	430,4
NMA 3	3,0	2,9	112,5	390,6	415,7	430,7
NMA 5	5,2	5,1	114,5	383,5	405,8	429,4

[a]Pourcentage molaire de NMA initial ; [b]pourcentage molaire d'unités NMA dans les particules finales purifiées déterminé par RMN ; [c]mesurée par DSC ; [d]Mesurée par ATG.

Les propriétés thermiques des échantillons ont également été étudiées afin d'observer les effets des unités monomères fluorescentes dans les chaines de polymères. Les propriétés calorimétriques des particules sont mesurées dans un premier temps par DSC, les résultats sont reportés sur la **Figure 5.9.A**. Nos 5 échantillons présentent une seule T_g (car copolymérisés de manières aléatoires) qui augmente avec la quantité de NMA engagée passant de 108,0 °C pour l'échantillon sans NMA (NMA0) à 114,5 °C pour l'échantillon réalisé avec 5 $\%_n$ de NMA. Les détails des T_g mesurées sont reportés dans le **Tableau 5.2**.

La T_g de l'homopolymère PNMA a été caractérisée dans la littérature à 139 °C,[335] plus haut donc que celle du copolymère Ps-*co*-PAA (échantillon NMA0) mesurée à 110 °C. L'augmentation observée entre les échantillons souligne donc que plus la quantité de NMA engagé dans la réaction est grande plus le nombre d'unité NMA incorporé dans les particules de polymères augmente. De plus, la présence d'une seule T_g indique que les 3 monomères sont copolymérisés de manières aléatoires.

L'évolution de la quantité d'unité monomère NMA dans les chaines de polymères peut également être observée par analyse thermogravimétrique (ATG). En effet, de par son groupement méthacrylate les unités NMA ont une stabilité thermique plus faible que les unités styrène et AA. Ce phénomène a pu être observé par Gianotti *et al.* en comparant la température de dégradation (T_d) d'homopolymères de PMMA à des copolymères de P(MMA-*co*-S) avec des fractions variables en PMMA.[347] Les auteurs ont ainsi mesuré une T_d décroissante avec la quantité en PMMA dans le copolymère. Ce même phénomène est observé sur nos particules de P(S-*co*-AA-*co*-NMA) (**Figure 5.9.A**). Comme détaillé dans le **Tableau 5.2**, la température de début de dégradation (onset) diminue avec la quantité de NMA depuis 400,7 °C à 0 $\%_n$ NMA jusqu'à 383,5 °C pour l'échantillon à 5 $\%_n$ de NMA. Le point d'inflexion caractérisant la T_d est également décalé vers des températures plus faibles avec la concentration en NMA depuis 421 °C jusqu'à 405,8 °C. En revanche, la température de fin de dégradation reste inchangée à l'exception de NMA0, qui survient à une température légèrement plus élevée. Ainsi, l'augmentation de T_g et la diminution de la T_d mesurée respectivement par DSC et ATG confirment la présence d'unité NMA dans les particules.

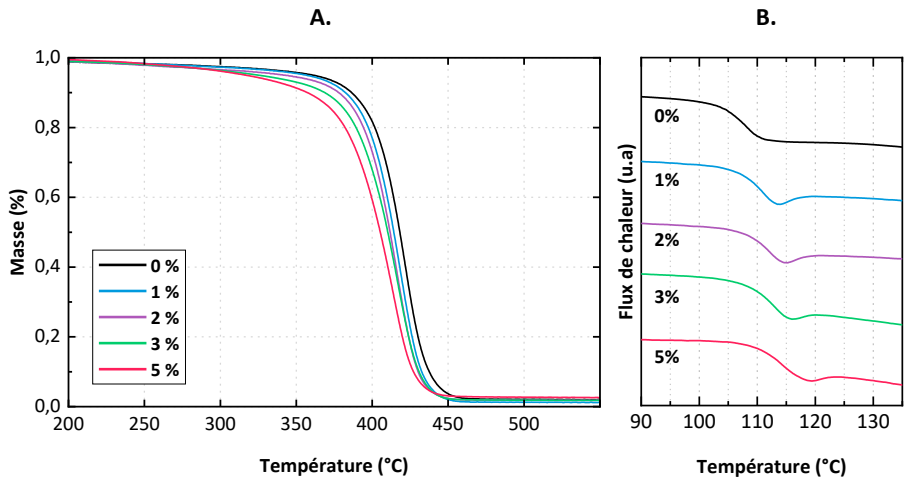


Figure 5.9. Propriétés thermiques des échantillons de P(S-*co*-AA-*co*-NMA) réalisés avec des pourcentages molaires en NMA variables **A.** Thermogrammes ATG ; **B.** Courbes DSC centrées sur la T_g.

III. 2. Modèle à base de 1-Pyrenemethyl méthacrylate (PyMMA)

2. 1. Cinétique de polymérisation et morphologie des particules

De manière similaire aux P(S-*co*-AA-*co*-NMA) présentés ci-avant, plusieurs lots de particules de poly(Styrène-*co*-Acide Acrylique-*co*-1 Pyreneméthyl méthacrylate) appelés P(S-*co*-AA-*co*-PyMMA) ont été réalisés avec un même pourcentage molaire d'AA (18 $\%_n$) mais avec un pourcentage molaire en monomère fluorescent variable (*i.e.* 1 ; 3 et 5 $\%_n$). Ces échantillons sont comparés aux modèles AA18 (renommé PyMMA0 ici) caractérisés dans le **chapitre 2.** Pour chaque échantillon, les propriétés finales des particules : conversion, diamètre des particules et indice de polydispersité (PDI) sont présentées dans le **Tableau 5.3**.

Tableau 5.3. Conditions de synthèse du P(S-*co*-AA-*co*-PyMMA) par polymérisation en émulsion sans tensioactif et propriétés finales des particules.

Echantillons	PyMMA (%)[b]	Conversion (%)[c]	Diamètre (nm)[d]	PDI[d]
PyMMA0	0	94	333	0,05
PyMMA1	1	86	272	0,08
PyMMA3	3	86	243	0,04
PyMMA5	5	82	217	0,05

[APS]/[S+AA+NMA] = 0,2.10^{-3} ; Taux de solide théorique = 10 $\%_m$; [a] Echantillon AA18, [b]pourcentage molaire, [c] déterminé par gravimétrie, [d] obtenue par diffusion dynamique de la lumière avec un algorithme cumulant.

La taille des particules diminue et la cinétique est accélérée avec la quantité en PyMMA (**Figure 5.10**). Comme pour le NMA la formation d'une plus grande quantité d'oligomères, et donc de

particule, durant l'étape de nucléation plus la quantité de PyMMA initiale est grande explique cette évolution. Pour un pourcentage molaire similaire, les particules avec du PyMMA sont plus petites par rapport à celle réalisées avec du NMA. Par exemple, une taille de 266 contre 310 nm est mesurée pour les particules réalisés avec 1 $\%_n$ respectivement de PyMMA et de NMA ou encore 217 nm contre 220 nm avec 5 $\%_n$ de monomère fluorescent. La cinétique est également différente, en effet, plus de 5 h sont nécessaire pour atteindre 80 % de conversion avec le NMA contre 3 à 4 h avec le PyMMA. Ces variations peuvent être expliquées par la structure plus hydrophobe du PyMMA comparée au NMA grâce à son groupement pyrène, entrainant une précipitation des oligomères pour un nombre d'unités monomères plus faible.

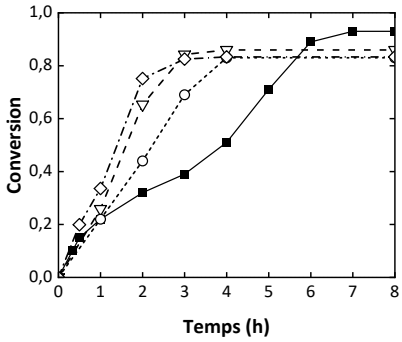


Figure 5.10. Evolution de la conversion en fonction du temps des échantillons : P(S-*co*-AA-*co*- PyMMA) avec une concentration molaire variable en PyMMA : (–■–) 0 % ; (--○--) 1 % ; (--▽--) 3 % et (-·◇-·) 5 %.

Les images de microscopie AFM et MEB montrent des particules sphériques avec une surface rugueuse quelle que soit la concentration en PyMMA engagée dans la réaction (**Figure 5.6**.). Ces observations soulignent que l'ajout de PyMMA n'a pas d'influence sur l'aspect de surface des particules.

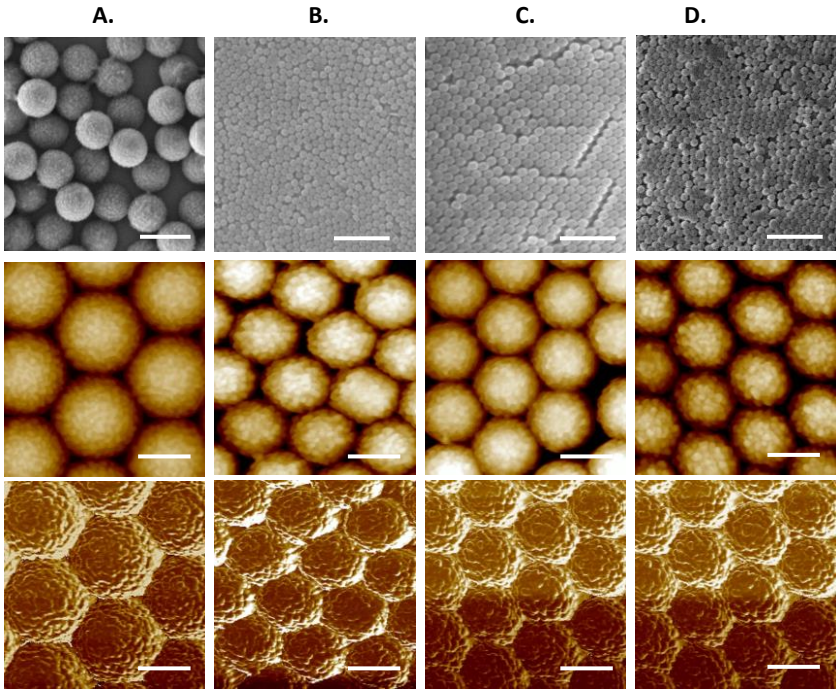


Figure 5.11. Particules de P(S-*co*-AA-*co*-PyMMA) pour un pourcentage molaire en PyMMA de : **A.** 0 % ; **B.** 1 % ; **C.** 3 % ; **D.** 5 %, avec de haut en bas : image MEB (échelle = 2 µm) ; Image AFM (échelle = 200 nm) en hauteur et image AFM en déformation.

2. 2. Etude de la composition chimique des particules

La caractérisation par IRTF-RTA (**Figure 5.12**) confirme la présence des unités AA et styrène à 1700 cm^{-1} (C=O de la fonction carboxyle) et 1600 cm^{-1} (C=C de l'aromatique). Les bandes d'adsorptions caractéristiques du groupement ester des unités PyMMA (C=O et C-O-C à respectivement 1750 et 1150 cm^{-1}) ne sont cependant pas observables.

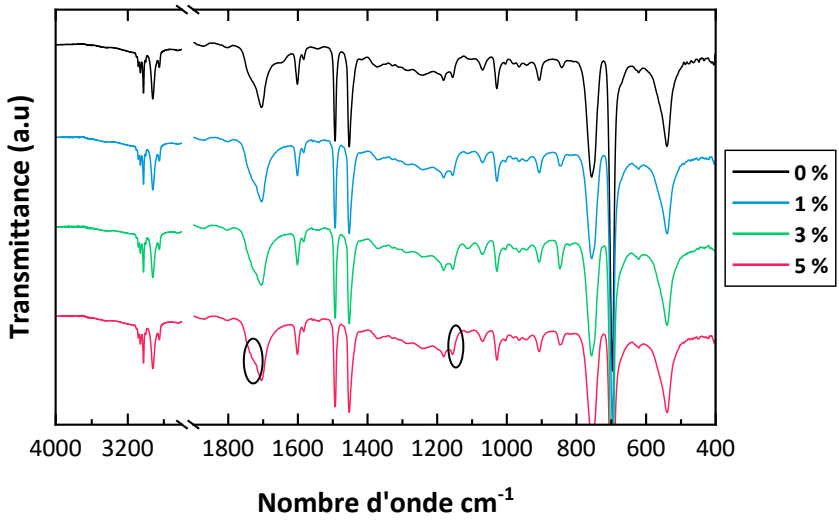


Figure 5.12. Superpositions des spectres IRTF-RTA des échantillons de P(S-*co*-AA-*co*-PyMMA) réalisés avec des pourcentages molaires en PyMMA variables.

La présence d'unité fluorescente dans les chaines de polymères a néanmoins pu être mise en évidence par RMN ^{1}H avec les pics à un déplacement chimique de 7,6-8,5, attribués respectivement aux protons déblindés du groupement naphtalène et méthyle du PyMMA. Ces groupements sont observés en plus des pics caractéristiques du PS (6-7 ppm) et du PAA (10 - 12 ppm). A noter que les spectres des échantillons de P(S-*co*-AA-*co*-PyMMA) n'ont pas été réalisés dans un mélange de $CDCl_3$ et DMSO-d_6 car le pic du $CDCl_3$ dans un tel mélange est localisé à environ 8 ppm et empiète ainsi sur les pics des protons du groupement naphtalène. A la place les particules sont solubilisées dans une solution de $CDCl_3$ et DMSO (non deutéré).

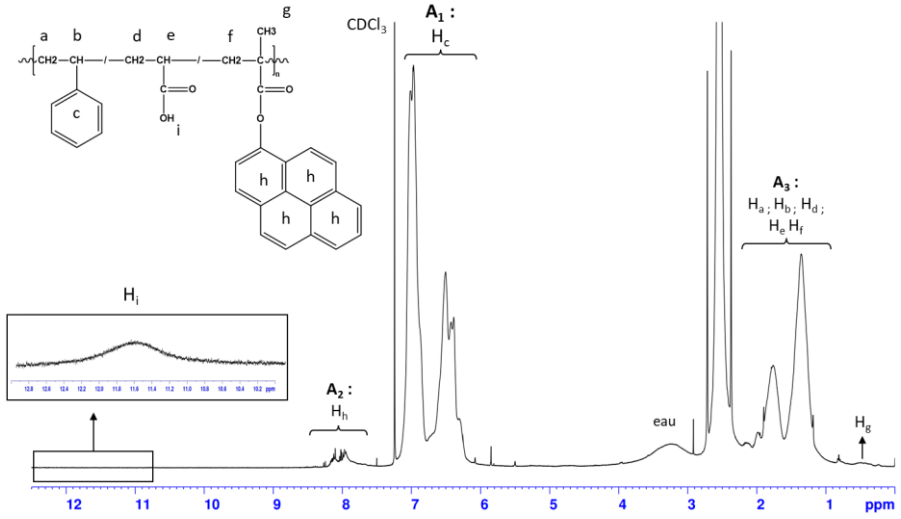


Figure 5.13. Spectre RMN ^{1}H de l'échantillon PyMMA5 obtenu dans un mélange $CDCL_3$ et DMSO avec annotation des pics.

La concentration molaire expérimentale en unité PyMMA dans le polymère peut être calculée quantitativement avec l'**Equation 24**. Les résultats obtenus pour chaque échantillon sont présentés dans le **Tableau 5.4**.

$$x_{PyMMA} = \frac{A_2/9}{\left(\frac{A_2}{29}\right) + \left(\frac{A_3}{3}\right)} \qquad \textbf{Equation 24}$$

Le pourcentage molaire de PyMMA calculé ($x_{PyMMA,calc}$) augmente avec la quantité engagée dans la réaction, cette valeur est proche du pourcentage initial de PyMMA dans la réaction ($x_{PyMMA,théo}$). Ce résultat confirme ainsi que le PyMMA participe à la réaction de polymérisation et que le nombre d'unités répétitives fluorescentes incorporées dans les chaines de polymères qui constitue les particules peut être ajusté en modifiant la quantité initiale de monomère fluorescente.

Tableau 5.4. Propriétés finales des particules de P(S-*co*-AA-*co*-PyMMA) réalisés avec un pourcentage molaire en PyMMA variable.

Echantillons	$x_{PyMMA,théo}$ (%)[a]	$x_{PyMMA,calc}$ (%)[b]	Tg (°C)[c]	Température de Dégradation (°C)[d]		
				Onset	Inflexion	Endset
PyMMA0	0	-	108,0	400,7	421,3	433,9
PyMMA1	1	0,4	109,6	397,5	417,7	434,0
PyMMA3	3	1,8	110,3	394,3	419,5	436,5
PyMMA5	5	3,3	112,1	387,8	416,2	435,2

[a]Pourcentage molaire de PyMMA initial, [b]Pourcentage molaire en fin de réaction déterminé par RMN ; [c]mesurée par DSC ; [d]Mesurée par ATG.

Les propriétés calorimétriques des particules obtenues par ATG et DSC sont reportées respectivement sur les **Figure 5.14**.**A** et **B**.

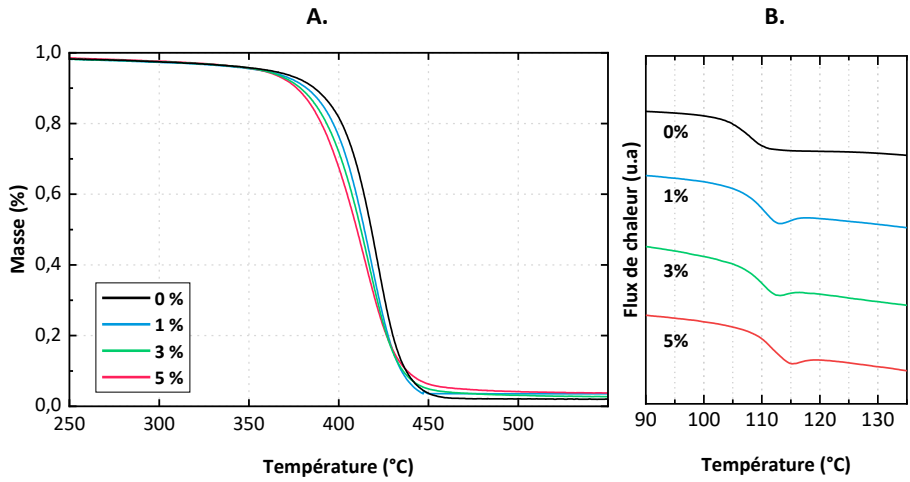


Figure 5.14. Propriétés thermiques des échantillons de P(S-*co*-AA-*co*-PyMMA) réalisés avec des pourcentages molaires en PyMMA variables **A.** Thermogramme ATG ; **B.** Courbes DSC centrées sur la T_g.

Une seule T_g est observée pour chaque échantillon traduisant l'obtention de copolymères statistiques. La T_g de l'homopolymère Poly(PyMMA) a été reportée à 158 °C dans la littérature,[348] celle du copolymère P(S-*co*-AA) (échantillon PyMMA0) mesurée à 108 °C, la T_g des copolymères de P(S-*co*-AA-co-PyMMA) augmente avec la concentration en unités PyMMA (**Tableau 5.4**). Quant à la température de dégradation, elle décroît avec la quantité en PyMMA du fait de leur moindre stabilité causée par la présence du groupement acrylate.

III. 3. Modèle à base de fluorescéine o-acrylate (FOA)

3. 1. Cinétique de polymérisation et morphologie des particules

La fluorescéine est choisie comme monomère fluorescent car sa structure permet la réémission de lumière à une longueur d'onde plus élevée (dans le visible ≈ 500 nm) tandis que les deux monomères précédents (NMA et PyMMA) réémettent dans le proche UV.

Plusieurs lots de particules de poly(Styrène-*co*-Acide Acrylique-*co*-Fluorescéine o-Acrylate) ont été réalisés avec un même pourcentage molaire d'AA (18 $\%_n$) mais avec un pourcentage molaire en monomère fluorescent variable (*i.e.* 0,1 ; 0,5, 0,75 et 1 $\%_n$)

Le FOA est trop hydrophile pour être soluble dans le styrène, mais trop hydrophobe pour être soluble dans l'eau à pH acide (quelque $mg.L^{-1}$).[349] A l'inverse, en pH basique ($pH > pKa_{FOA} \approx 9,6$)[350] il est soluble dans l'eau, en effet au-delà de ce point, la déprotonation d'une majorité des unités alcool génère des charges négatives en surface qui favorise les interactions avec les molécules d'eau

et améliore donc sa solubilité. Comme la réaction en présence de 18 $\%_n$ d'AA a lieu à un pH inférieur à 3, du NaOH est ajouté jusqu'à ce que le pH de la solution aqueuse soit au-dessus du pKa du FOA. Dans ces conditions, la solution aqueuse est homogène et colorée avant l'amorçage de la polymérisation. Les échantillons réalisés avec une concentration variable en FOA sont comparés aux modèles AA-NA18 (renommé FOA0 ici) également réalisés à pH basique mais sans FOA. Pour chaque échantillon, les propriétés finales des particules : conversion, diamètre des particules et indice de polydispersité (PDI) sont présentées dans le **Tableau 5.5**.

Tableau 5.5. Conditions de synthèse du P(S-*co*-AA-*co*-FOA) par polymérisation en émulsion sans tensioactif et propriétés finales des particules.

Echantillons	FOA (%)[b]	Conversion (%)[c]	Diamètre (nm)[d]	PDI[d]
FOA 0[a]	0	90	469	0,09
FOA 0,1	0,1	84	336	0,07
FOA 0,5	0,5	96	281	0,03
FOA 0,75	0,75	48	-	-
FOA 1	1	51	-	-

[APS]/[S+AA+FOA] = 0,2.10^{-3} ; Taux de solide théorique = 10 $\%_m$; [a]Echantillon AA-Na18, [b]pourcentage molaire ; [c] déterminée par gravimétrie et [d]obtenue par diffusion dynamique de la lumière avec un algorithme cumulant.

La cinétique de polymérisation est accélérée avec la concentration en FOA comme présenté sur la **Figure 5.10**. ou on peut observer que 3 h et 4 h de réaction sont nécessaire pour atteindre plus de 80 % de conversion pour les échantillons contenant respectivement 0,5 et 0,1 $\%_n$ de FOA contre plus de 7 h pour l'échantillon FOA0. En augmentant la concentration molaire en FOA au-delà de 0,5 $\%_n$ (FOA0,75 et FOA1) la cinétique est totalement différente. En effet, bien que la polymérisation soit accélérée dans les premiers instant par rapport aux échantillons avec une quantité en FOA moindre, la conversion atteint un plateau proche de 50 % de conversion. Bien que répété plusieurs fois le résultat de la réaction est le même dès que la concentration molaire en FOA est supérieure à 0,5 %.

Pour ces deux échantillons, l'analyse par DLS de la solution finale ne permet pas de mettre en évidence la présence de nanoparticules. En effet, même sans diluer l'échantillon, l'intensité du signal est trop faible pour la mesure, ce qui témoigne de la trop faible concentration en nanoparticule. Ce résultat est étonnant, la conversion en polymère mesurée étant proche de 50 % on s'attendrait à détecter des particules avec éventuellement une faible taille. L'hypothèse émise pour expliquer cette observation est que l'on forme presque exclusivement des chaines de polymères qui restent en solution aqueuse et qui ne coagulent pas pour former des particules. Ces expériences à plus de 0,5 $\%_n$ de FOA dans ces conditions n'ont pas été menées plus loin dans le cadre de notre étude.

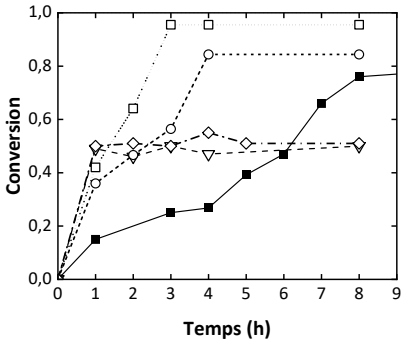


Figure 5.15. Evolution de la conversion en fonction du temps des échantillons : P(S-*co*-AA-*co*-FOA) avec une concentration molaire variable en FOA : (–■–) 0 % ; (--○--) 0,1 % ; (··□··) 0,5 % ; (--▽--) 0,75 % ; et (-·◇-·) 1 %.

Afin d'obtenir des échantillons avec une plus grande concentration en FOA, différentes stratégies ont été envisagées. D'abord, le comonomère acide AA est remplacé par l'IA avec une concentration similaire (18 $\%_n$) puis en plus petite quantité (2 $\%_n$) afin de limiter la quantité de monomère hydrophile dans la réaction. Dans les deux cas, des résultats comparables à ceux présentés plus haut sont obtenus, avec la non-détection de nanoparticule quand le pourcentage molaire en FOA est supérieur à 0,5 $\%_n$.

Ainsi, nous nous sommes concentrés sur les réactions réalisées avec un pourcentage molaire en FOA de 0,1 et 0,5 %,. Pour ces échantillons, la stabilité des particules durant la polymérisation ne semble pas être influencée par l'ajout de monomère fluorescent, leur distribution de taille étant monodisperses avec des indices PDI inférieur à 0,1. Même avec une faible quantité de FOA, la taille des particules diminue grandement, passant de 469 nm sans monomère fluorescent à 336 nm avec seulement 0,1 $\%_n$ de FOA et 281 nm pour l'échantillon avec 0,5 $\%_n$. Ces variations sont encore une fois dues au phénomène de nucléation homogène des particules au début de la réaction de polymérisation en émulsion sans tensioactif, avec la formation d'une plus grande quantité de particules initiale.

Les particules obtenues sont sphériques avec une surface lisse, aussi bien pour les échantillons avec FOA que l'échantillon FOA0 comme observé sur les images de microscopie AFM et MEB (**Figure 5.16**). Elles ne sont pas rugueuses contrairement aux échantillons réalisés avec du PyMMA et NMA car dans ce cas la densité de sites carboxyles à la surface est faible, comme expliqué dans le Chapitre 2. Ces observations soulignent que l'ajout de FOA n'a pas d'influence sur la répartition des chaines de polymères dans les particules et donc sur l'aspect de surface des particules.

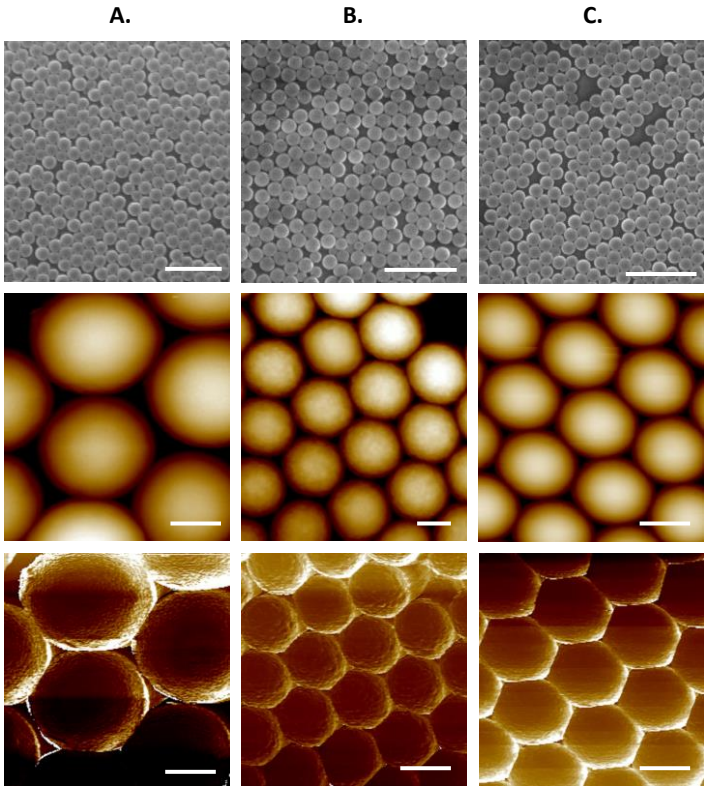


Figure 5.16. Particules de P(S-*co*-AA-*co*-FOA) pour un pourcentage molaire en FOA de : **A.** 0 $\%_n$; **B. 0,**1 $\%_n$; **C.** 0,5 $\%_n$; avec de haut en bas : image MEB (échelle = 2 µm) ; Image AFM (échelle = 200 nm) en hauteur et image AFM en déformation.

Les solutions de nanoparticules FOA0,1 et FOA0,5 sont après purification par centrifugation légèrement jaune fluo par rapport à l'échantillon FOA0. Cette différence est le premier signe de l'incorporation d'unité FOA dans les chaines de polymère constituant les particules. Plusieurs analyses ont été réalisées pour étudier leur composition de manière plus qualitative.

3. 2. Etude de la composition chimique des particules

La quantité de monomère fluorescent qui a pu être engagé dans les réactions est faible *i.e.* 0,1 et 0,5 $\%_n$ à cause des problèmes formulés plus haut. L'incorporation des unités fluorescentes FOA dans les chaines macromoléculaires constituant les particules n'a pas pu être mis en évidence ni par IRTF, ni par RMN les signaux étant similaires à l'échantillon sans FOA. L'analyse calorimétrique des différentes particules (**Figure 5.17.B**) ne permet pas non plus de mettre en évidence la présence d'unités FOA dans les chaines de polymères, en effet la T_g des échantillons n'évolue pas de manière significative avec la concentration en FOA (**Tableau 5.6**.). Néanmoins, l'incorporation d'unité FOA, moins stable thermiquement que le styrène et l'AA, entraine un léger décalage de la T_d avec la concentration en FOA comme observé sur le spectre ATG (**Figure 5.17**). Ce résultat laisse supposer

de son incorporation dans les chaines de polymères. Le détail présenté sur le **Tableau 5.6** montre que la température de début de dégradation (onset) évolue de 400,2 °C pour l'échantillon sans monomère fluorescent jusqu'à 398,4 °C pour l'échantillon à 0,5 $\%_n$ de FOA. Le point d'inflexion est également légèrement décalé de 423,6 à 418,5 °C. Ainsi, malgré l'utilisation d'une faible quantité en FOA, son influence sur la température de dégradation est suffisamment marquée pour confirmer son incorporation dans les chaines de polymères qui constituent les particules.

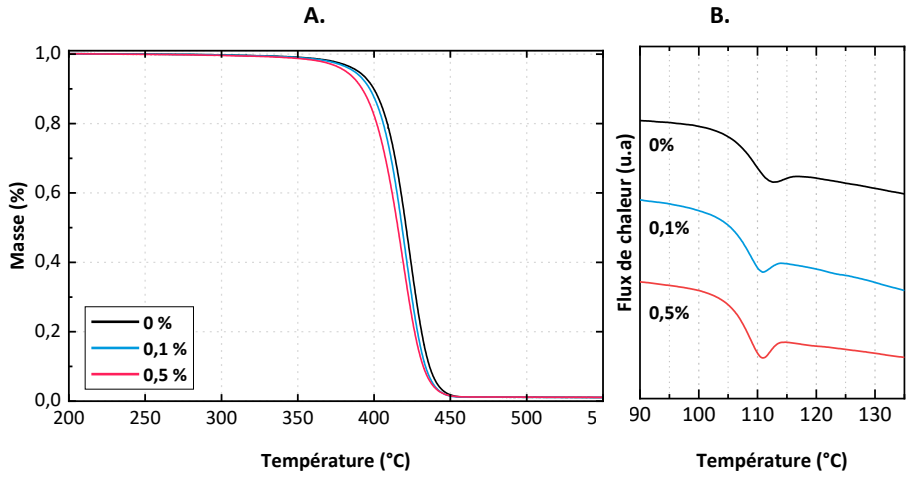


Figure 5.17. Pour les échantillons P(S-*co*-AA-*co*-FOA) réalisés avec un pourcentage molaire en FOA variable **A.** Thermogramme ATG ; **B.** Courbes DSC centré sur la Tg.

Tableau 5.6. Propriétés finales des particules de P(S-*co*-AA-*co*- FOA) réalisés avec un pourcentage molaire en FOA variable.

Echantillons	$x_{FOA,théo}$ (%)[a]	Tg (°C)[b]	Température de Dégradation (°C)[c]		
			Onset	Inflexion	Endset
FOA 0	0	107,5	400,2	423,6	435,9
FOA 0,1	0,1	107,2	400,9	420,5	433,7
FOA 0,5	0,5	107,9	398,4	418,5	432,6

[a]Pourcentage molaire de FOA initial; [b]mesurée par DSC ; [c]Mesurée par ATG

III. 4. Modèle à base de Bleu de Nile Acrylamide (BNA)

Le BNA est également choisi comme traceur fluorescent car sa longueur d'onde d'émission est localisée dans le proche infrarouge (630 nm) plus élevé donc que les 3 autres monomères, favorisant ainsi son observation par imagerie de fluorescence. Le monomère BNA est soluble dans l'eau, il est positivement chargé dans nos conditions (pH acide proche de 3). Il est ajouté en plus du couple styrène / AA (18 $\%_n$) pour former, par polymérisation en émulsion sans tensioactif, des

particules qui fluorescent dans le bleu. Différentes expériences avec des quantités variables de BNA (0,1 ; 0,5 et 1 $\%_n$) ont été essayées, malheureusement dans chaque cas la polymérisation stagne à très faible conversion et ce, même avec le pourcentage molaire le plus faible (0,1 $\%_n$). De plus, l'analyse des solutions aqueuses par DLS ne permet pas de mettre en évidence la présence de nanoparticules. Ces résultats soulignent que l'ajout de BNA perturbe la réaction de polymérisation en émulsion entre le styrène et l'AA.

Plusieurs hypothèses peuvent être formulées pour expliquer ces résultats, d'abord un problème de réactivité entre l'AA ou le styrène et le BNA. La charge positive portée par le monomère BNA au pH de réaction a également été envisagée comme problématique, en effet des phénomènes électrostatiques entre l'amorceur anionique ou l'AA et le BNA peuvent influencer la réaction de polymérisation. Il n'est malheureusement pas possible de polymériser le BNA sous sa forme neutre car à un pH au-dessus de son pKa, le BNA n'est plus soluble ni dans l'eau, ni dans des mélanges eau/éthanol ; eau/méthanol et forme ainsi un précipité épais à la surface de nos mélanges réactionnels. Un autre comonomère acide a été testé à la place du AA, il s'agit de l'IA, en effet ce dernier permet la synthèse de particules monodisperses stables même à faible quantité initiale (2 $\%_n$). Malheureusement, même dans ces conditions, la formation de particules n'est pas observée en présence de BNA. L'APS a alors également été remplacé par un amorceur cationique (le dichlorhydrate de 2,2'-azobis (2-amidinopropane) ou V50) dans des proportions similaires mais sans plus de succès.

IV. Etudes des propriétés optiques des particules

Une fois synthétisées, les propriétés optiques : d'excitation et d'émission des nanoparticules réalisées avec différents fluorophores ont été étudiées en solution aqueuse.

IV. 1. Particules dopées avec du NMA

Le spectre d'absorption et d'émission dans l'eau des particules réalisées sans NMA (ligne noire sur la **Figure 5.18.A**) présente un signal avec un maximum d'excitation à 225 et d'émission à 285 nm. Ce résultat est attribué à la fluorescence du PS constituant les particules. En ajoutant du NMA (ligne rouge sur la **Figure 5.18.A**), le phénomène de fluorescence est amplifié : en plus du pic d'émission du PS, un double pic plus intense à 320 nm est observé. La longueur d'onde maximale d'excitation de ces échantillons est d'environ 230 nm. Ce résultat diffère fortement par rapport aux travaux de Govindaiah *et al.* qui pour des particules de P(S-*co*-MAA-*co*-NMA) avec 1,5 $\%_n$ ont observés un maximum d'émission à 450 nm dans l'eau pour une excitation à 390 nm.[335]

L'excitation de tous les échantillons avec une lumière de 230 nm (**Figure 5.18.B**) indique que l'intensité de fluorescence mesurée à 320 nm augmente avec la quantité de NMA dans les chaines constituant les particules.

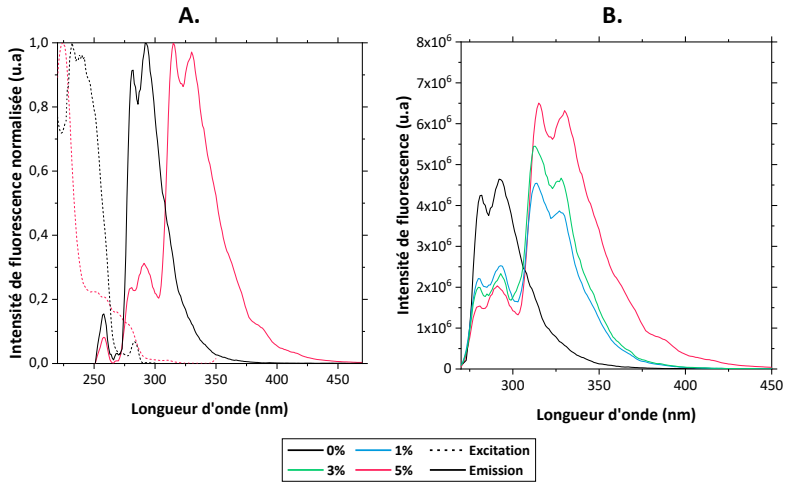


Figure 5.18. A. Spectres d'absorption et d'émission normalisés de l'échantillon NMA5 ; **B.** Spectre d'émission des échantillons de P(S-*co*-AA-*co*-NMA) avec un pourcentage molaire en NMA variable réalisé avec une longueur d'onde d'excitation de 230 nm dans l'eau.

IV. 2. Particules dopées avec du PyMMA

Pour les particules réalisées avec du PyMMA, les maximums d'excitation et d'émission dans l'eau sont situés à respectivement 340 et 370 nm (**Figure 5.19.A**). A de telles longueurs d'ondes, le signal du PS observé précédemment n'est pas visible. Comme pour les particules contenant du NMA, l'intensité d'émission de fluorescence augmente avec la quantité en PyMMA dans les particules (**Figure 5.19.B**).

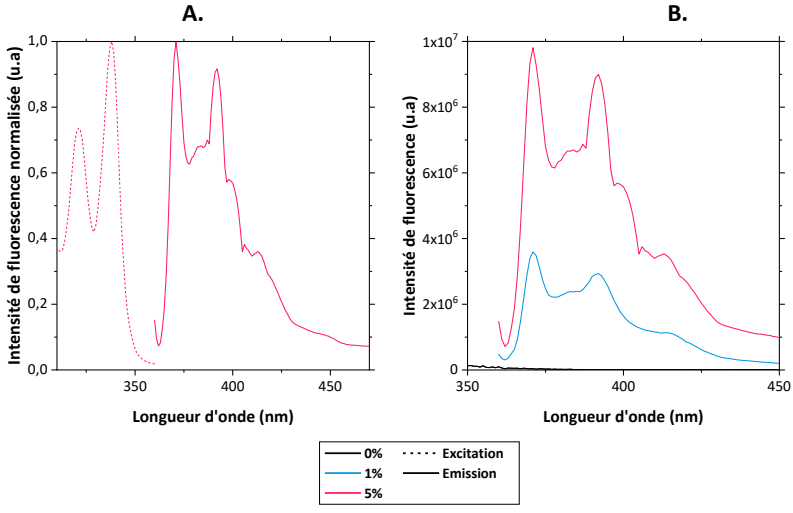


Figure 5.19. Spectres d'absorption et d'émission normalisés de l'échantillon PyMMA5 dans l'eau ; **B.** Spectre d'émission des échantillons de P(S-*co*-AA-*co*-PyMMA) avec un pourcentage molaire en PyMMA variable réalisé avec une longueur d'onde d'excitation de 340 nm dans l'eau.

IV. 3. Particules dopées avec du FOA

Malgré une faible incorporation (0,1 et 0,5 $\%_n$) des signaux de fluorescence sont obtenus. Les maximums d'excitations et d'émissions des particules réalisées sont localisés dans le visible à respectivement 460 et 525 nm (**Figure 5.20**.). Avec de telles caractéristiques ces particules peuvent être analysées par la plupart des microscopes à fluorescence.

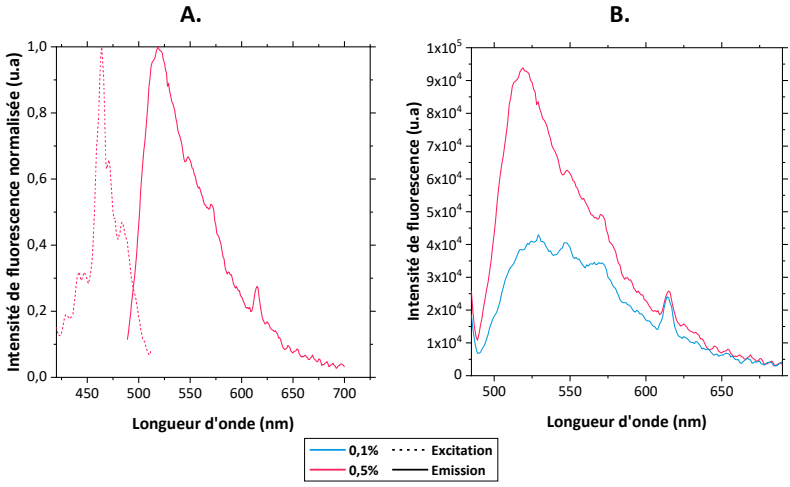


Figure 5.20. A. Spectres d'absorption et d'émission normalisés de l'échantillon FOA0,5 dans l'eau ; **B.** Spectre d'émission des échantillons de P(S-*co*-AA-*co*-FOA) avec un pourcentage molaire en FOA variable réalisé avec une longueur d'onde d'excitation de 460 nm dans l'eau.

Comme présenté sur la **Figure 5.21**, l'incorporation de FOA aux nanoparticules permet leur détection par microscopie de fluorescence. Les particules sont parfaitement visibles même à 0.5%n de FOA engagé dans la réaction de polymérisation. Seules les particules fluorescent confirmant l'incorporation exclusive du FOA dans les particules.

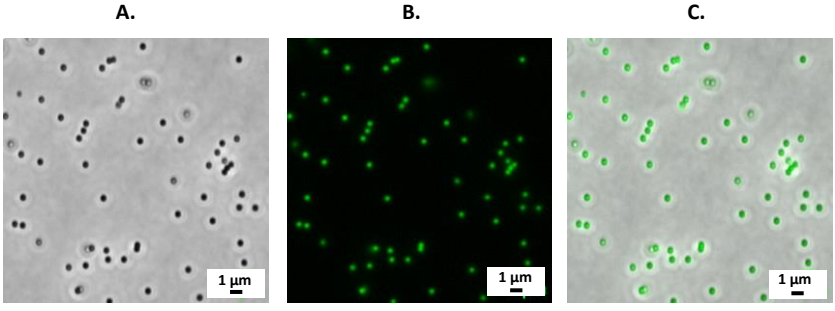


Figure 5.21. Images de microscopie de fluorescence de l'échantillon FOA0,5 en mode : **A.** contraste de phase ; **B.** Fluorescence ; **C.** Fusion des deux images.

Bilan

Dans ce chapitre, plusieurs points ont été établis lors de la synthèse de NPTs modèles, marqués par différents types de monomères fluorescents par polymérisation en émulsion sans tensioactif, avec de l'AA comme comonomère carboxylique pour stabiliser les particules :

- L'incorporation d'unités fluorescentes NMA et PyMMA a pu être observée pour des pourcentages molaires en monomère fluorescent de 1 à 5 $\%_n$. Le monomère fluorescent FOA a pu être incorporé aux chaines de polymères en limitant sa concentration initiale dans la réaction à 0,5 $\%_n$ au maximum. Enfin, l'utilisation de BNA n'a pas permis d'obtenir des nanoparticules par polymérisation en émulsion avec un comonomère carboxylique très certainement à cause d'un problème de réactivité avec le styrène.

- L'étude des propriétés optiques des particules a permis de mettre en évidence leurs propriétés de fluorescence. Les longueurs d'onde caractéristiques des maximums d'absorption et d'émission sont résumées dans le **Tableau** 5.7.

Tableau 5.7. Longueur d'onde d'excitation et d'émission maximale dans l'eau pour les particules réalisées avec différents fluorophores.

Fluorophore	$\lambda_{ex,max}$ **(nm)**	$\lambda_{em,max}$ **(nm)**
NMA	240	320
PyMMA	340	370
FOA	460	525

Ces travaux doivent néanmoins être complété par des études complémentaires sur les propriétés de fluorescence comme les durées de vie de fluorescence, c'est-à-dire le temps moyen pendant lequel la molécule fluorescente reste à l'état excité avant de retourner à l'état fondamental par émission de fluorescente ou par désexcitation non radiative. Ce paramètre est notamment très important pour l'imagerie de fluorescence

- Ces particules représentent une alternative efficace aux particules commerciales fluorescentes utilisées en majorité dans la littérature en tant que nanoplastiques modèles marqués. En effet, le greffage chimique du fluorophore par liaison covalente au sein des chaînes macromoléculaires constituant des particules permet d'éviter tous risques de relargage lors des expositions. De plus, nos échantillons ne contiennent pas de tensioactif et présentent des fonctions acides en surface assimilables à l'oxydation de surface des débris environnementaux.

CONCLUSION GENERALE

La difficulté d'échantillonner et d'analyser les débris plastiques submicroniques (nanoplastiques) issus de la dégradation de plastiques de plus grande dimension a contraint les groupes de recherche à développer des alternatives pour étudier leur comportement et leur influence sur les écosystèmes.

L'une des stratégies consiste à synthétiser des particules dites modèles reproduisant au mieux les caractéristiques et la composition des nanoplastiques (NPTs) environnementaux. Cependant, la majorité des études de littérature scientifique est réalisée avec des nanoplastiques modèles que l'on peut considérer comme étant peu représentatifs. Principalement du fait des procédés d'élaboration mis en œuvre, qui reposent sur l'utilisation d'additifs pouvant eux-mêmes être nocifs et/ou influençant leur comportement dans les milieux d'étude.

Dans nos travaux, des particules de PS assimilées à des nanoplastiques modèles ont été réalisées par polymérisation en émulsion sans tensioactif, afin de s'affranchir de l'utilisation d'additifs non représentatifs de la composition des débris environnementaux. Un comonomère carboxylique a été ajouté au styrène pour générer des fonctions acides en surface des particules permettant : de stabiliser les particules en plus de reproduire l'état d'oxydation observé lors de la dégradation de débris plastiques vieillis en conditions environnementales.

L'étude de l'avancement de la réaction nous a permis de mettre en évidence le phénomène de nucléation homogène, basé d'abord sur la formation d'une grande quantité de particules précurseurs ($\chi < 15$ %), puis sur leur agrégation ($\chi \approx 15 – 20$ %) pour former les particules primaires. Le nombre de particules précurseurs générées a été déterminé comme étant le facteur déterminant pour la cinétique de réaction mais également sur les propriétés finales des particules. En effet, plus le nombre de particules formées est grand plus la cinétique est accélérée, cette variation est également associée à une diminution de la taille finale des particules

En copolymérisant le styrène avec différents comonomères carboxyliques *i.e.* l'IA, l'AA, le MAA et le VBA dans différentes conditions, nous avons pu constater que le nombre de particules formées augmente avec : à la fois la concentration en comonomère acide dans la réaction et avec l'hydrophobie du comonomère (caractérisée par une différence de log Kow). Cette évolution nous a permis de moduler la taille des particules en ajustant les conditions initiales.

Outre la taille, le type d'acide et sa concentration permettent également de moduler la densité de sites acides à la surface des particules et leur rugosité. Des résultats très différents ont été observés en fonction des acides. En effet, certains acides se placent en majorités au sein des particules (MAA), d'autres à la surface des particules (AA) ou restent dans la phase aqueuse (IA). Des nanoplastiques modèles avec des propriétés finales variables en termes de taille (de 150 à 900 nm),

de densité en site acide en surface (de 24 à 5 $COOH.nm^{-2}$), de type de fonction acide en surface et de rugosité (43 à 13 $m^2.g^{-1}$) ont ainsi été obtenus.

Ces nanoplastiques modèles ont par la suite été utilisés pour étudier les interactions en solution avec différents types de polluants. D'abord avec un polluant élément trace métallique : le cuivre (1) puis avec différents polluants organiques de la catégorie des produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSPs) (2).

(1) Pour le premier, la combinaison innovante d'analyse de surface (XPS, ToF-SIMS) et totale (ICPMS) nous a permis de mettre en évidence les interactions du cuivre à la surface et au cœur des NPTs modèles. En corrélant la quantité de cuivre mesurée en surface à la quantité totale de cuivre sorbé, la diffusion de cuivre au cœur des NPTs modèles a pu être mis en évidence pour la première fois. En effet, la concentration de cuivre mesurée à la surface des NPTs atteint une valeur maximale qui reste constante quel que soit le temps, alors que la concentration de cuivre sorbé au totale augmente. Ce résultat traduit le transport de cuivre à l'intérieur des particules, la surface faisant office de couche de diffusion. Ces résultats confirment que les NPTs sont des vecteurs de polluant et qu'ils se comporteraient comme des capteurs passifs, en sur-concentrant les polluants présents dans le milieu environnemental.

(2) L'analyse des propriétés d'adsorption de polluants organiques (PPSPs) sur les NPTs modèles a permis de mettre en évidence que la densité de sites acides à la surface des NPTs et la charge portée par le polluant sont les facteurs ayant le plus d'influence sur la capacité de sorption des NPTs. A l'inverse, le type de fonction acide étudié n'a pas influencé de manière significative les propriétés d'adsorption des polluants. De la même manière que précédemment, la capacité des NPTs à agir comme vecteurs est démontrée, ici pour les polluants organiques.

En raison de leur composition tout organique, les nanoplastiques et les matrices environnementales ou biologiques sont trop proches chimiquement pour être facilement différentiables, rendant impossible toute quantification et suivi des NPTs dans ces milieux. Pour répondre à cette problématique nous avons proposé de synthétiser des NPTs modèles marqués avec deux types de composés : la première stratégie est basée sur l'encapsulation d'une particule inorganique dans une matrice de polymère et la seconde sur l'utilisation de monomère fluorescent.

Le marquage inorganique a été réalisé en déposant, par polymérisation en émulsion, une couche de polystyrène (PS) à la surface de nanoparticules inorganiques constituées d'une coquille en silice et d'un cœur en or. La couche de silice nous a permis d'augmenter l'affinité avec le monomère, tandis que le cœur en or a été utilisé comme composant traceur. Ce procédé repose sur 3 étapes distinctes :

(1) Des nanoparticules d'or (de diamètre ≈ 33 nm) suffisamment larges pour être détectées par SP-ICP-MS, mais assez petites pour éviter de densifier les NPTs modèles et introduire tout biais de comportement dans les études ultérieures. Les nanoparticules ont été réalisées avec la méthode Turkevich en ajustant le ratio molaire entre le réducteur (tricitrate de sodium) et le précurseur d'or (acide tétrachloroaurique) à 1,7 pour 1.

(2) Une couche de silice a été déposée à la surface des nanoparticules d'or avec la méthode d'hydrolyse condensation de Stöber en utilisant un précurseur de silice (TEOS). Un rendement d'encapsulation maximal de 80 % a été obtenu en ajustant la concentration en base et en précurseur à respectivement 400 et 5 mM dans une solution à 75 % massique d'isopropanol.

(3) Les nanoparticules inorganiques (or/silice) d'abord modifiées avec un agent de couplage (organosilane) ont enfin été encapsulées par du PS selon deux protocoles. Le premier par polymérisation en émulsion avec tensioactif (PVP), le second en substituant le tensioactif par un comonomère ionique (NaSS). Dans les deux cas, la quantité de monomère engagé est le paramètre ayant le plus d'influence sur l'épaisseur de la couche de PS finale, tandis que l'optimisation de la quantité des autres réactifs (amorceur, tensioactif ou NaSS) a permis d'obtenir des particules hybrides ne contenant en leur cœur qu'une seule nanoparticule inorganique. La formation de particules de polymère libre non constitué d'un cœur inorganique, issu de nucléation secondaire, n'a pas pu être empêché dans cette troisième étape. Néanmoins une étape de centrifugation a été développée et optimisée pour isoler les particules hybrides or-silice-PS des particules de PS libres.

Enfin, dans une dernière partie, le marquage fluorescent a été réalisé en utilisant un comonomère fluorophore en plus du styrène lors d'un procédé de polymérisation sans tensioactif, l'ajout d'un troisième monomère de type acide carboxylique lors de la réaction permet d'assurer la stabilisation des particules et de mimer la surface d'un NPT vieilli en milieu naturel. Cette stratégie permet de lier le composé fluorescent aux particules par liaison covalente limitant tout risque de libération de fluorophores. L'incorporation dans les chaînes macromoléculaires, constituant les particules de différents monomères possédant des propriétés de fluorescence distincte, a pu être confirmé par différente technique d'analyse comme la RMN, ou l'IRTF.

PERSPECTIVES

Ces travaux ont permis de démontrer la capacité du procédé de polymérisation en émulsion sans tensioactif du styrène avec un comonomère carboxylique pour réaliser des nanoplastiques modèles, avec des propriétés modulables. Ce procédé permet ainsi de de cibler certaines caractéristiques des NPTs environnementaux comme l'oxydation de surface ou la porosité. Cependant, ces modèles n'ont pas la morphologie la plus représentative par rapport aux débris environnementaux puisqu'ils sont sphériques, monodisperses et présentent peu de défauts de surface. Pour remédier à cette différence, plusieurs stratégies peuvent être envisagées comme la déformation des particules après synthèse, comme présenté dans les travaux de Ho *et al.*[351], pour obtenir des modèles polymorphiques tout en conservant le contrôle des compositions chimiques par le procédé d'élaboration. La photodégradation en réacteur des particules modèles pour créer des aspérités et des défauts de surface est une autre voie intéressante.

L'étude de la diffusion du cuivre dans le cœur des NPTs modèles devrait être approfondie par de l'imagerie chimique sur un plan de coupe, afin d'évaluer la répartition du cuivre dans la profondeur des particules. Des mesures complémentaires, avec des cinétiques plus précises et avec d'autres éléments traces métalliques, devraient être explorées afin de comparer les cinétiques d'adsorption et de diffusion. Enfin, dans l'optique de se placer dans des conditions plus représentatives l'utilisation de milieux d'exposition impliquant des matrices plus complexes comme de la matière organique ou des sels pourrait également être envisagée. Les analyses d'adsorption des PPSPs pourraient également être approfondies par l'utilisation de milieu d'étude plus complexe. Les cinétiques de désorptions sont également des études à mener quels que soient les polluants et les matrices étudiés.

Pour les NPTs marqués par une particule inorganique, le procédé d'encapsulation des particules de silice avec un cœur en or par du PS a montré son efficacité, même sans utiliser de tensioactif. Cependant, il est encore nécessaire d'améliorer le rendement d'encapsulation de l'or par la silice (étape 2). En effet bien qu'un rendement d'encapsulation proche de 80 pour cent ait été obtenu, les particules restantes, uniquement constituées de silice, ne peuvent ni être détectées ni suivies. Cela est particulièrement problématique pour les études se basant sur une exposition à une concentration en particules fixée, comme les études toxicologiques par exemple. Plusieurs pistes sont à privilégier pour résoudre ce problème, la première consisterait à optimiser les concentrations en réactifs pour minimiser la nucléation secondaire de silice, une alternative consisterait à séparer ces deux types de particules par une étape de purification *post* synthèse.

Pour les NPTs modèles marqués avec un monomère fluorophore, la caractérisation des propriétés de fluorescences, comme la durée de vie de fluorescence, la vitesse de photoblanchiment ou le rendement quantique de fluorescence doivent encore être approfondis.

Enfin, certains des nanoplastiques modèles obtenus sont aujourd'hui inscrits dans des projets en cours et concernent des études d'(éco)toxicologie, de développements de protocoles analytiques ou encore d'études de comportements physicochimiques en milieux complexes.

ANNEXES :

Annexe 1. Techniques de caractérisation

1. 1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

- **Protocole :**

Les thermogrammes ont été réalisés avec la TGA2 (METTLER TOLEDO), 3 à 4 mg de particules lyophilisées sont chauffées de 30 °C jusqu'à 600 °C avec une rampe de (10°C/min) sous un flux constant (50 $mL.min^{-1}$) d'azote.

- **Traitement :**

Les températures associées à la perte de masses sont déterminées avec le logiciel STARe Excellence.

1. 2. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

- **Protocole :**

Les mesures ont été réalisées avec la DSC 3 (METTLER TOLEDO) : 3-4 mg de particules sèches sont chauffées de 30 °C jusqu'à 250 °C avec un flux constant d'azote et recuites pendant 2 min à la fin du cycle pour éliminer les résidus de solvant et l'historique thermique. Les échantillons ont ensuite été refroidis à 30°C (10°$C.min^{-1}$) puis réchauffés à 250°C (10°$C.min^{-1}$).

- **Traitement :**

Les températures de transitions de phases sont mesurées avec le logiciel STARe Excellence.

1. 3. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

- **Protocole :**

Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique ont été réalisées avec le THF comme éluant, à 30 °C et avec un débit constant de 1 $mL.min^{-1}$. L'appareil SEC est équipé d'un d'un injecteur automatique Viscotek VE 5200, d'une pré-colonne suivie de deux colonnes (Styragels HR 5E et 4E (7.8 × 300 mm)) travaillant en série, et de 3 détecteurs, un détecteur à diffusion de lumière multiangle Wyatt Heleos II (MALLS, 18 angles, λ_0 = 664,4 nm), un détecteur viscosimètre (Wyatt Viscostar II) et un détecteur d'indice de réfraction (RI) (Viscotek VE 3580). Le toluène est utilisé comme marqueur. Tous les polymères injectés ont été préparés à des concentrations de 3 $g.L^{-1}$.

- **Traitement :**

La masse moyenne en nombre (M_n) et l'indice de polymolécularité ($I_p = M_w/M_n$) ont été obtenus, à partir d'une calibration réalisée avec des polystyrènes standards, avec le logiciel ASTRA® (Wyatt Technology)

1. 4. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

- **Protocole :**

Le diamètre hydrodynamique des particules en solution ainsi que leurs indices de polydispersités (PDI) sont mesurés par diffusion dynamique de la lumière (DLS) en utilisant une sonde Vasco Flex (Cordouan technologies) associée au logiciel NanoQ. Un laser rouge de longueur d'onde λ = 532 nm à un angle de diffusion de 170° est utilisé. Les mesures sont réalisées à température ambiante en diluant dans de l'eau milli-Q les solutions de particules jusqu'à une concentration inférieure à 50 ppm. La taille ainsi que la polydispersité sont obtenues par un traitement de la fonction d'autocorrélation avec un algorithme cumulant. Les résultats sont moyennés sur 5 mesures successives avec 60 secondes d'acquisition afin de limiter les incertitudes expérimentales.

1. 5. Mesure surface spécifique (BET)

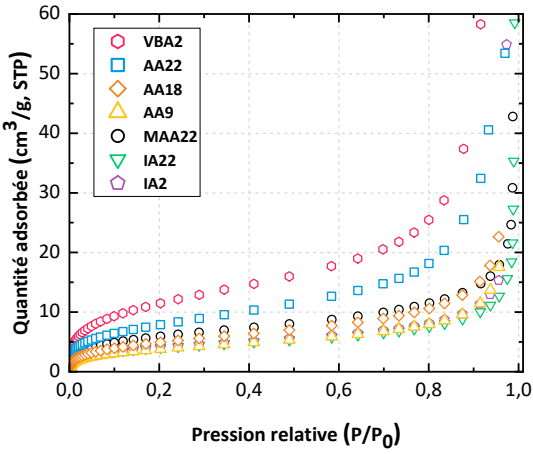
- **Protocole :**

La surface spécifique est déterminée avec la théorie BET (Brunauer, Emett et Teller)[352] appliqué sur l'isotherme d'adsorption de molécule N2 à 77 K, la mesure est réalisée sur un appareillage Micromeritics® Tristar II 3020. Même si les surfaces spécifiques sont faibles, le critère de Rouquerol et al. a été utilisé pour sélectionner la gamme de pression relative pour le calcul des surfaces spécifiques.[353] Les isothermes d'adsorption de N_2 à la surface des échantillons sont présentés sur l'**Annexe 1**. En ajustant les isothermes pour des valeurs de pression relative comprise entre 0,05 et 0,3 avec l'**Equation 25**, la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer le volume V_m et le coefficient C. A partir de ces valeurs, l'**Equation 26** permet d'obtenir la surface BET.

$$\frac{P}{V(\frac{P}{P_0}-1)} = \frac{C-1}{V_m C}\frac{P}{P_0} + \frac{1}{V_m C} \qquad \textbf{Equation 25}$$

$$S_{Spec,BET}\ (m^2.g^{-1}) = \frac{V_m s N_a}{m \times 22400} \qquad \textbf{Equation 26}$$

Avec :
- P la pression partielle d'adsorbat à l'équilibre à 77K (Pa)
- P0 la pression de vapeur saturante de l'adsorbat (Pa)
- V le volume de gaz adsorbé à température et pression standard (STP) (mL)
- C une constante relative aux interactions d'adsorption
- V_m le volume d'une monocouche de molécule adsorbé à condition STP (mL)
- s la surface d'une molécule de N_2 ($1{,}62.10^{-19}$ m²)
- N_a le nombre d'Avogadro (mol^{-1})
- m la masse de poudre analysée (g)



Annexe 1. Isotherme d'adsorption de N_2 à 77K sur les NPTs de P(S-*co*-Acide) réalisés avec différent comonomère carboxylique.

1. 6. Microscopie à force atomique (AFM)

- **Protocole :**

Les images de microscopie à force atomique (AFM) ont été réalisées avec un microscope Brucker MultriMode 8-HR en mode « peakForce tapping ». L'échantillon observé est un film mince de particules, pour ce faire 100 µL de solution purifié (Sc ≈ 6%) est déposé sur un wafer de silicium puis étalée de manière uniforme par centrifugation. Les images sont réalisées avec une fenêtre de 2 µm jusqu'à 0,5 µm de côté avec 256 pixels par ligne avec un paramètre Scan rate de 0,977 Hz.

- **Traitement des images :**

Les images sont traitées avec logiciel Brucker Nanoscope (1.5). Le traitement consiste à ajuster plusieurs paramètres comme le contraste ou la luminosité afin de faire ressortir certains détails des images. La taille moyenne des particules est obtenue en mesurant la taille d'environ 100 particules en utilisant l'**Equation 27**. La rugosité des particules est obtenue avec la fonction « section » du logiciel.

1. 7. Microscopie électronique à balayage (MEB)

- **Protocole :**

Les images de microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées avec un microscope Hirox SH-300 en utilisant une tension d'accélération de 25 kV. L'échantillon observé est un film mince de particules pour ce faire 100 µL de solution purifiée (Sc ≈ 6%) est déposée sur une lame de verre puis étalée de manière uniforme par centrifugation (2000 RPM ; 1 min) à température ambiante. Afin d'éviter l'accumulation de charge en surface, l'échantillon est rendu conducteur par pulvérisation cathodique d'or pendant 90s avec une intensité 30mA. Un dépôt d'une couche de quelque nanomètre d'or est obtenu.

- **Traitement des images :**

Les images sont traitées avec le logiciel ImageJ, la taille moyenne (D_{sec}) des particules est déterminée en mesurant la taille d'environ 200 particules et en faisant la moyenne de ces mesures grâce à l'**Equation 27** dans laquelle n_i est le nombre de particules de taille D_i. L'incertitude de la mesure est obtenue en faisant l'écart type des mesures.

$$D_{sec} = \frac{\sum n_i D_i}{\sum n_i} \qquad \textbf{Equation 27}$$

1. 8. Microscopie électronique à transmission (MET)

- **Protocole :**

Les images MET ont été réalisés sur une microscopie Thermogisher Talos F200S G2 associé une caméra Gatan One View, avec une tension d'accélération de 200 kV et un courant de 0,819 nA. Les particules sont déposées sur des grilles TEM hydrophiliser sous argon avec un appareil plasmacleaner (model 1070 Nanoclean, Fischione Instrument). 10 µL de dispersion sont disposées sur les grilles et séchées à l'air.

- **Traitement des images :**

Les images sont traitées avec le logiciel ImageJ, la taille moyenne (D_p) des particules est déterminée en mesurant la taille d'environ 200 particules et en faisant la moyenne de ces mesures grâce à l'**Equation 27** L'incertitude de la mesure est obtenue en faisant l'écart type des mesures.

1. 9. Potentiel zêta

- **Protocole :**

Le potentiel zêta est mesuré avec le zêtamètre Wallis de Cordouan Technologies. Il détermine la mobilité électrophorétique de particules colloïdales par électrophorèse laser Doppler (ELS). Le modèle de Smoluchowski est utilisé pour calculer le potentiel zêta (ζ). Pour toutes les mesures une tension de 20,27 V cm^{-1} est appliquée. Le résultat obtenu est la moyenne issue de la répétition de 10 mesures. La température de mesure est fixée à 25 °C. La viscosité du solvant est de 0,888 $mPa.s^{-1.}$.

1. 10. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

- **Protocole :**

Les particules séchées par lyophilisation (5-10 mg) sont solubilisées dans une solution (0,6mL) de $CDCl_3$ / DMSO-d_6 (50/50 vol.%). Les spectres RMN du proton (^1H) sont réalisés avec un spectromètre Bruker 400MHz à 25°C en répétant 32 scans avec un temps de relaxation de 5s entre chaque scan.

- **Traitement**

Les spectres sont traités avec le logiciel TopSpin® 4.1.

1. 11. Séchage des particules par lyophilisation

- **Protocole**

Les dispersions de particules nanométriques sont séchées par lyophilisation pendant 48 h avec une Pression de 1140 mTor et une température de -77 °C.

1. 12. Spectrométrie photoélectronique X (XPS)

- **Protocole :**

Les analyses sont réalisées sur un dépôt de particule réalisés en déposant 50 µL des dispersions de particules purifiées par drop casting sur une wafer en silice de 10 mm^2 préalablement nettoyée par exposition UV/Ozone pendant 15 min.

Les mesures XPS sont réalisés sur un spectromètre Thermo K-alpha (Thermo-Fisher) connecté à une boite à gants sous atmosphère argon et équipé d'un monochromateur de la raie Kα de l'aluminium (hν = 1486,6 eV). Les spectres sont réalisés avec une énergie de passage constante (Pass Energy) de 20 eV sur une zone ellipsoïdale de 200 x 400 µm. La pression résiduelle dans la chambre d'analyse est d'environ 10^{-9} mbar. Les matériaux analysés ne sont pas conducteurs, les effets de charges

causés par la création de charge positive résiduelle à la surface lors de l'émission d'un photoélectron sont alors compensés par un système de neutralisation de type double faisceau.

Les données récoltées sont traitées avec le logiciel CasaXPS (vers. 2.3.24). L'ajustement des pics est réalisé avec une fonction de type Shirley, la fonction représentative choisie pour chaque composante utile aux différentes désommations correspond au produit d'une fonction gaussienne (70 %) et d'une fonction lorentzienne (30 %). Les spectres sont calibrés à partir de la composante C1s C-C ; C-H à 285 eV. Les quantifications sont calculées en utilisant le facteur de Scofield pour moduler l'intensité de chaque pic de cœur.

1. 13. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

- **Protocole :**

Les spectres IRTF en mode réflectance totale atténuée (RTA) sont réalisés entre 400 et 4000 cm^{-1} à température ambiante sur un spectromètre ThermoFisher Nicolet IS50 en mode Réflectance totale atténuée (RTA). 32 scans sont accumulés pour réduire le bruit de fond.

1. 14. Spectroscopie UV-Visible

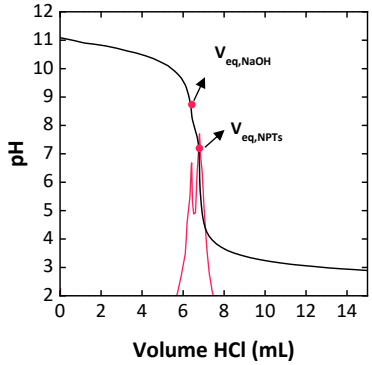
- **Protocole :**

Les spectres UV-Visible sont obtenus avec un appareil UV-2450 (SHIMADZU) en utilisant le mode spectre, avec un pas de mesure de 1 nm. Les mesures sont réalisées dans l'eau milli-Q dans une cuve en quartz avec un trajet optique de 1 cm. Avant les mesures des surnageants, une mesure de la ligne de base est réalisée avec de l'eau milli-Q puis est soustrais de chaque mesure afin de retirer le bruit de fond.

1. 15. Titration pH métrique

- **Protocole :**

Les dispersions de particules (1 $mg.mL^{-1}$) sont titrées avec un Titrando 888 (Metrohm) équipé d'un agitateur magnétique et d'une sonde pH métrique. Avant l'analyse, le pH de la dispersion de particules est augmenté jusqu'à un pH supérieur à 11 par ajout d'une solution de NaOH (0,10 $mol.L^{-1}$), la dispersion est ensuite titrée en retour avec une solution de HCl (n_{HCl} = 5 $mmol.L^{-1}$) un exemple de titration est présentée sur l'**Annexe 2**.



Annexe 2. Exemple d'une titration pH métrique réalisée sur l'échantillon IA2, la courbe rouge représente la dérivée du signale.

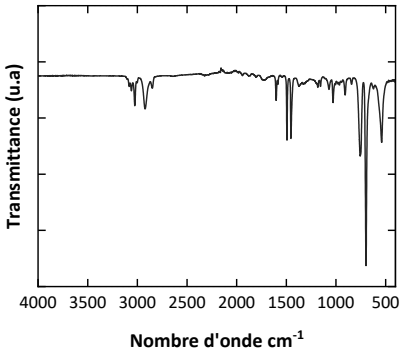
- **Traitement des titrations :**

Les données sont obtenues avec le logiciel Tiamo 2.5. La quantité de groupements carboxylate titrée (n_{NPTs,COO^-}) est obtenue avec l'**Equation 28** où C_{HCl} (mol.L^{-1}) représente la concentration en solution titrante, $V_{eq,NaOH}$ (mL) le volume de la première équivalence et $V_{eq,NPTs}$ le volume de la seconde équivalence.

$$n_{NPTs,COO^-} = (V_{eq,NaOH} \times C_{HCl}) - (V_{eq,NPTs} \times C_{HCl}) \qquad \textbf{Equation 28}$$

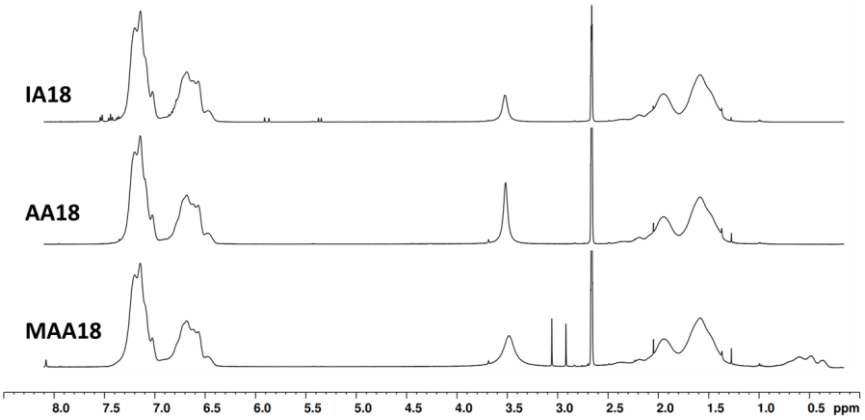
Annexe 2. Chapitre 2

2. 1. Acide Vinylacétique



Annexe 3. Spectre IRTF-RTA des nanoparticules de P(S-*co*-VAA) avec 18 $\%_n$ de monomère carboxylique.

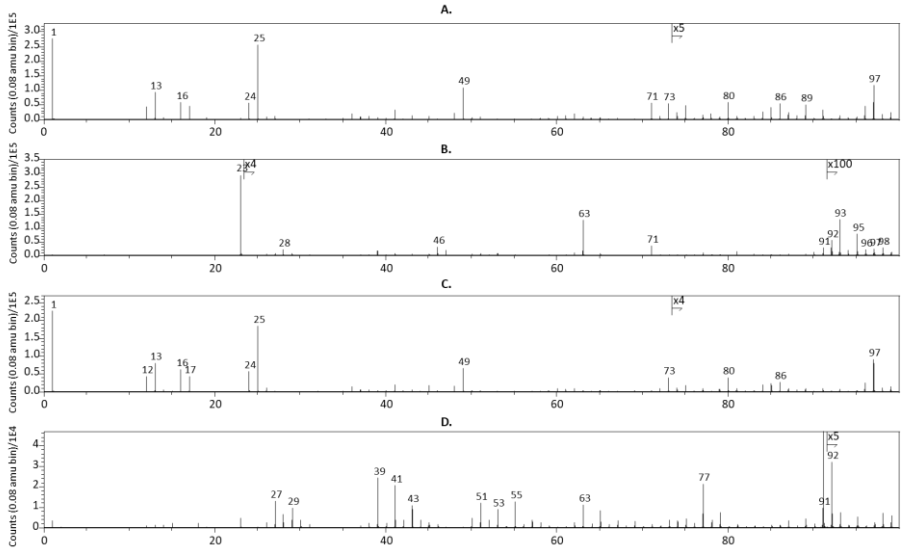
2. 2. Mesure de la fraction d'acide dans les copolymères par RMN ^{1}H



Annexe 4. Spectres RMN des échantillons de P(S-co-Acide) réalisés dans un mélange de $CDCl_3$ et DMSO-d_6

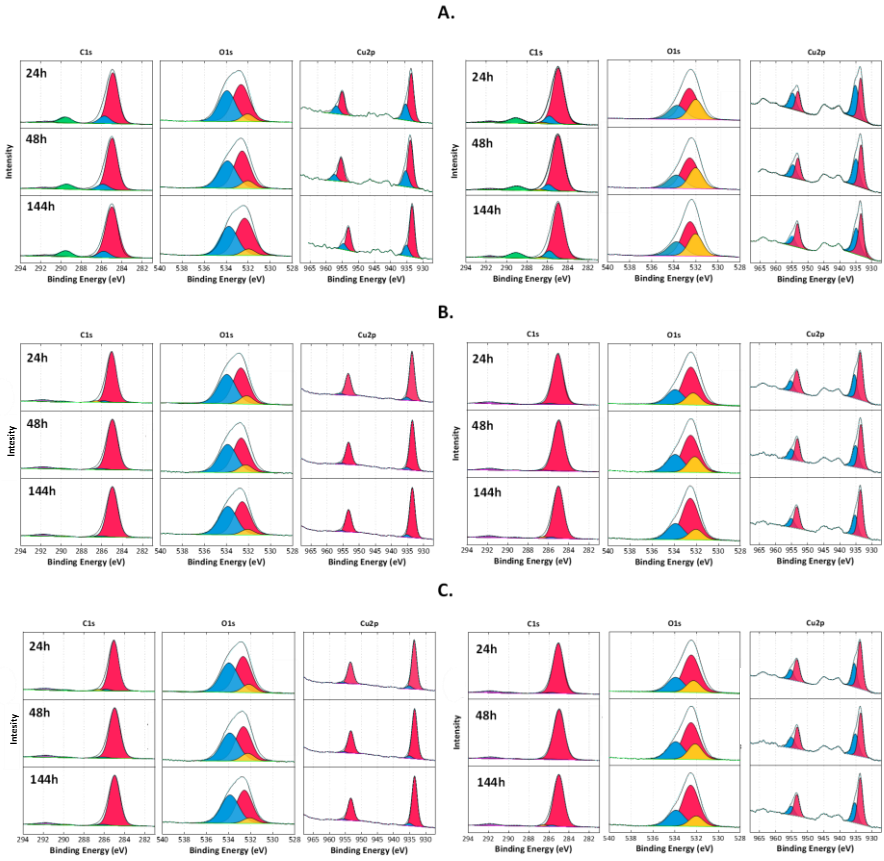
Annexe 3. Chapitre 3

3. 1. Analyse moléculaire par TOF-SIMS



Annexe 5. Spectres TOF-SIMS des échantillons **A.** AA8 polarité négative **B.** AA8 polarité positive ; **C.** IA18 polarité négative ; **D.** IA18 polarité positive.

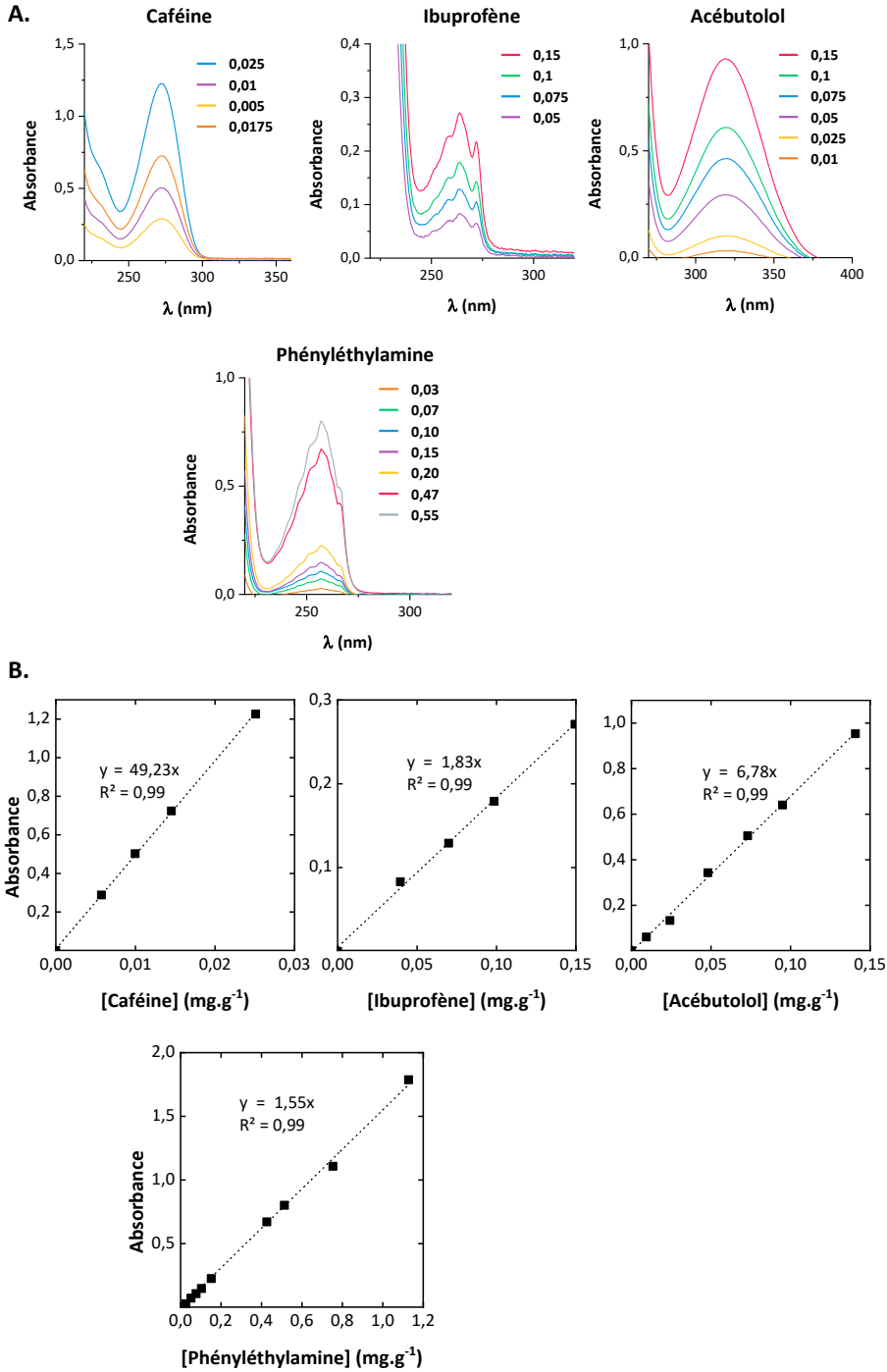
3. 2. Analyse quantitative par XPS



Annexe 6. Spectres haute résolution C1s, O1s et Cu2p à pH3 (gauche) et pH5 (droite) après 24,48 et 144h d'exposition pour les échantillons **A.** AA18 ; **B.** AA8 et **C.** IA18.

3. 3. Courbe de calibration pour la quantification des polluants organiques par spectroscopie UV-Visible

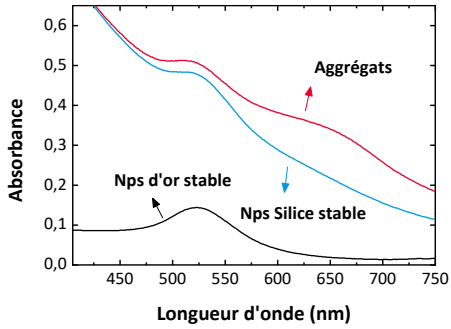
Avant d'évaluer la concentration de polluants organiques s'adsorbant à la surface des NPTs modèles, des courbes de calibration (évolution de l'absorbance en fonction de la concentration) sont réalisées. Les spectres ont été obtenus avec une cellule en quartz de 1cm de long. Le coefficient d'extinction molaire (Ɛ) correspond à la pente de chaque régression linéaire.



Annexe 7. Pour les différents polluants organiques : **A.** Spectres UV à différentes concentrations (mg.g^{-1}) ; **B.** Courbes de calibration UV-Visible.

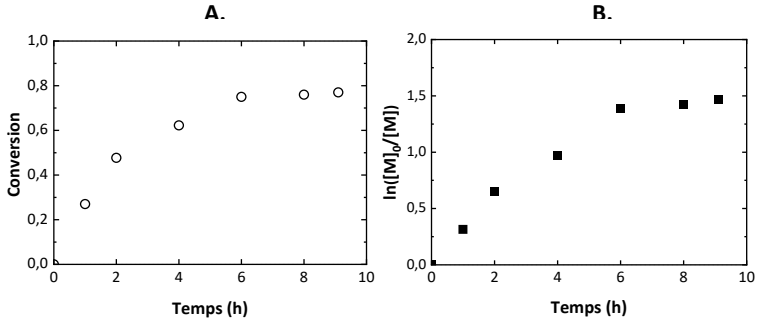
Annexe 4. Chapitre 4

4. 1. Encapsulation de l'or par la silice

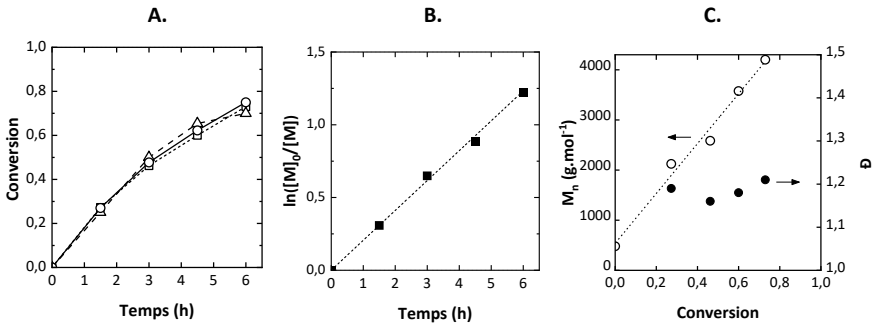


Annexe 8. Spectre UV-Visible de nanoparticule d'or (Au-3) et d'or-silice (Au-Si_{IPA} 5) stable et d'agrégats (Au-Si_{IPA} 4)

4. 2. Synthèse du macro-RAFT

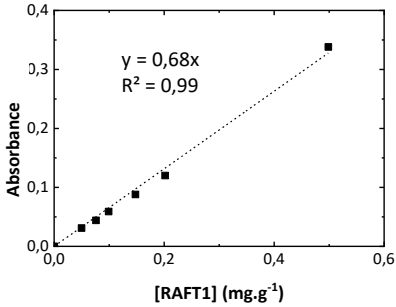


Annexe 9. Evolution de : **A.** la conversion et de **B.** la conversion logarithmique (globale) en fonction du temps pour un échantillon témoins de P(BA_4-*co*-$PEGA_7$)-DBTTC.



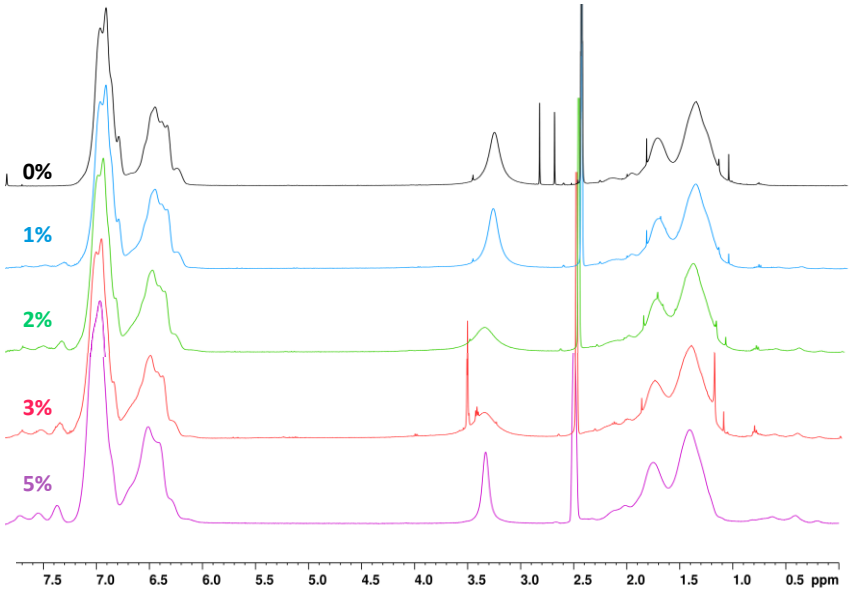
Annexe 10. Echantillon RAFT2 : **A.** Evolution de la conversion en fonction du temps avec : (- -△- -) PEGA, (--□--) PEGA et (–○–) conversion totale ; **B.** Evolution de $\ln[M]_0/[M]$ en fonction du temps et **C.** Evolution de $M_{n,exp}$ (○) et de Đ (●) en fonction de la conversion.

4. 3. Greffage du macro-RAFT à la Surface de la silice

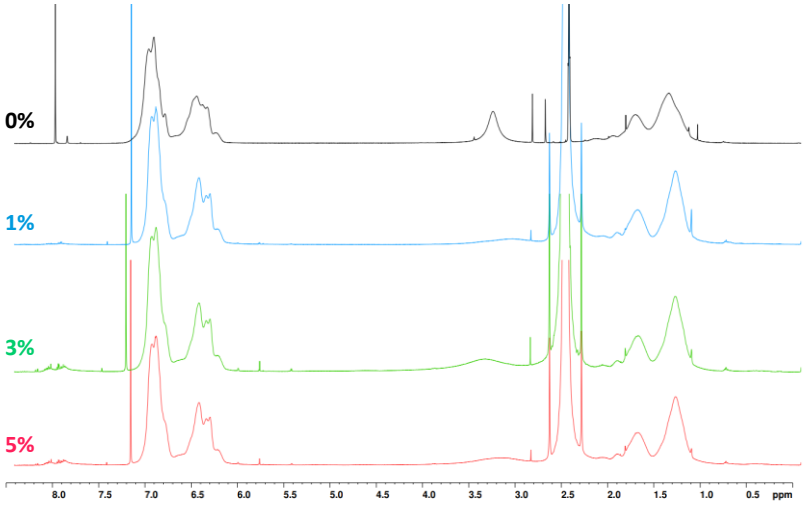


Annexe 11. Courbe de calibration UV-Visible de l'échantillon RAFT1 dans l'eau

Annex 5. Chapitre 5



Annexe 12. Superposition des spectres RMN ^{1}H obtenus dans un mélange de $CDCl_3$ et DMSO-d_6 des échantillons : P(S-*co*-AA-*co*-NMA) réalisés à un pourcentage molaire variable en NMA.



Annexe 13. Superposition des spectres RMN ^{1}H obtenus dans un mélange de $CDCl_3$ et DMSO-d_6 des échantillons : P(S-*co*-AA-*co*-PyMMA) réalisés à un pourcentage molaire variable en NMA.

RÉFÉRENCES

1. *Plastic waste and recycling: environmental impact, societal issues, prevention, and solutions*. (Elsevier, 2020).

2. Vert, M. *et al.* Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure Appl. Chem.* **84**, 377–410 (2012).

3. Geyer, R. A Brief History of Plastics. in *Mare Plasticum - The Plastic Sea* (eds. Streit-Bianchi, M., Cimadevila, M. & Trettnak, W.) 31–47 (Springer International Publishing, 2020). doi:10.1007/978-3-030-38945-1_2.

4. *Plastic atlas 2019: Facts and figures about the world of synthetic polymers*. (Heinrich B??ll foundation, 2019).

5. Bell, L. *The story of Coca-Cola*. (Creative ; Portfolio, 2004).

6. Tsiaras, K., Hatzonikolakis, Y., Kalaroni, S., Pollani, A. & Triantafyllou, G. Modeling the Pathways and Accumulation Patterns of Micro- and Macro-Plastics in the Mediterranean. *Front. Mar. Sci.* **8**, 743117 (2021).

7. Jambeck, J. R. *et al.* Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* **347**, 768–771 (2015).

8. Hannah Ritchie and Max Roser (2018) - 'Plastic Pollution'. Published online at OurWorldInData.org. Retrieved from: "https://ourworldindata.org/plastic-pollution" [Online Resource].

9. Küpper, L., Gulmine, J. V., Janissek, P. R. & Heise, H. M. Attenuated total reflection infrared spectroscopy for micro-domain analysis of polyethylene samples after accelerated ageing within weathering chambers. *Vib. Spectrosc.* **34**, 63–72 (2004).

10. van Sebille, E. *et al.* A global inventory of small floating plastic debris. *Environ. Res. Lett.* **10**, 124006 (2015).

11. Karkanorachaki, K., Syranidou, E. & Kalogerakis, N. Sinking characteristics of microplastics in the marine environment. *Sci. Total Environ.* **793**, 148526 (2021).

12. Gigault, J., Pedrono, B., Maxit, B. & Ter Halle, A. Marine plastic litter: the unanalyzed nano-fraction. *Environ. Sci. Nano* **3**, 346–350 (2016).

13. Ter Halle, A. *et al.* Nanoplastic in the North Atlantic Subtropical Gyre. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 13689–13697 (2017).

14. Wahl, A. *et al.* Nanoplastic occurrence in a soil amended with plastic debris. *Chemosphere* **262**, 127784 (2021).

15. Zhang, B. *et al.* Research progress of nanoplastics in freshwater. *Sci. Total Environ.* **757**, 143791 (2021).

16. Masry, M. *et al.* Experimental evidence of plastic particles transfer at the water-air interface through bubble bursting. *Environ. Pollut.* **280**, 116949 (2021).

17. Kukkola, A., Krause, S., Lynch, I., Sambrook Smith, G. H. & Nel, H. Nano and microplastic interactions with freshwater biota – Current knowledge, challenges and future solutions. *Environ. Int.* **152**, 106504 (2021).

18. Gigault, J. *et al.* Current opinion: What is a nanoplastic? *Environ. Pollut.* **235**, 1030–1034 (2018).

19. El Hadri, H., Gigault, J., Maxit, B., Grassl, B. & Reynaud, S. Nanoplastic from mechanically degraded primary and secondary microplastics for environmental assessments. *NanoImpact* **17**, 100206 (2020).

20. Blettler, M. C. M., Abrial, E., Khan, F. R., Sivri, N. & Espinola, L. A. Freshwater plastic pollution: Recognizing research biases and identifying knowledge gaps. *Water Res.* **143**, 416–424 (2018).

21. *Plastics and the environment*. (Wiley-Interscience, 2003).

22. Thompson, R. C. *et al.* Lost at Sea: Where Is All the Plastic? *Science* **304**, 838–838 (2004).

23. Arthur, Courtney, Joel Baker, and Holly Bamford. Proceedings of the International Research Workshop on the Occurrence, Effects, and Fate of Microplastic Marine Debris, September 9-11, 2008. 2009.

24. Galgani, F., Hanke, G., Werner, S. & De Vrees, L. Marine litter within the European Marine Strategy Framework Directive. *ICES J. Mar. Sci.* **70**, 1055–1064 (2013).

25. Andrady, A. L. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollut. Bull.* **62**, 1596–1605 (2011).

26. Hartmann, N. B. *et al.* Are We Speaking the Same Language? Recommendations for a Definition and Categorization Framework for Plastic Debris. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 1039–1047 (2019).

27. ter Halle, A. *et al.* To what extent are microplastics from the open ocean weathered? *Environ. Pollut.* **227**, 167–174 (2017).

28. Derraik, J. G. B. The pollution of the marine environment by plastic debris: a review. *Mar. Pollut. Bull.* **44**, 842–852 (2002).

29. Obbard, R. W. *et al.* Global warming releases microplastic legacy frozen in Arctic Sea ice. *Earths Future* **2**, 315–320 (2014).

30. Woodall, L. C. *et al.* The deep sea is a major sink for microplastic debris. *R. Soc. Open Sci.* **1**, 140317 (2014).

31. Taylor, M. L., Gwinnett, C., Robinson, L. F. & Woodall, L. C. Plastic microfibre ingestion by deep-sea organisms. *Sci. Rep.* **6**, 33997 (2016).

32. Da Silva, P. C. A., Sorrentino, R., Ramos, B. D. S., Senna, A. R. de & Skinner, L. F. INGESTION OF MICROPLASTICS BY BENTHIC MARINE ORGANISMS IN THE ILHA GRANDE BAY HERITAGE SITE ON SOUTHEASTERN BRAZIL. *J. Hum. Environ. Trop. Bays* 1–13 (2021) doi:10.12957/jheotb.2021.60332.

33. Kvale, K., Prowe, A. E. F., Chien, C.-T., Landolfi, A. & Oschlies, A. The global biological microplastic particle sink. *Sci. Rep.* **10**, 16670 (2020).

34. Allen, S. *et al.* Atmospheric transport and deposition of microplastics in a remote mountain catchment. *Nat. Geosci.* **12**, 339–344 (2019).

35. Materić, D. *et al.* Micro- and Nanoplastics in Alpine Snow: A New Method for Chemical Identification and (Semi)Quantification in the Nanogram Range. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 2353–2359 (2020).

36. Zhang, Y., Gao, T., Kang, S. & Sillanpää, M. Importance of atmospheric transport for microplastics deposited in remote areas. *Environ. Pollut.* **254**, 112953 (2019).

37. Mitrano, D. M., Wick, P. & Nowack, B. Placing nanoplastics in the context of global plastic pollution. *Nat. Nanotechnol.* **16**, 491–500 (2021).

38. Wick, P. *et al.* Barrier Capacity of Human Placenta for Nanosized Materials. *Environ. Health Perspect.* **118**, 432–436 (2010).

39. Toussaint, B. *et al.* Review of micro- and nanoplastic contamination in the food chain. *Food Addit. Contam. Part A* **36**, 639–673 (2019).

40. Hernandez, L. M. *et al.* Plastic Teabags Release Billions of Microparticles and Nanoparticles into Tea. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 12300–12310 (2019).

41. Leslie, H. A. *et al.* Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. *Environ. Int.* 107199 (2022) doi:10.1016/j.envint.2022.107199.

42. *Ageing and stabilisation of paper*. (National and University Library, 2005).

43. A. Glaser, J. Biological Degradation of Polymers in the Environment. in *Plastics in the Environment* (ed. Gomiero, A.)

(IntechOpen, 2019). doi:10.5772/intechopen.85124.

44. Lambert, S. & Wagner, M. Formation of microscopic particles during the degradation of different polymers. *Chemosphere* **161**, 510–517 (2016).

45. Cataldo, F., Ricci, G. & Crescenzi, V. Ozonization of atactic and tactic polymers having vinyl, methylvinyl and dimethylvinyl pendant groups. *Polym. Degrad. Stab.* **67**, 421–426 (2000).

46. Ekvall, M. T. *et al.* Nanoplastics formed during the mechanical breakdown of daily-use polystyrene products. *Nanoscale Adv.* **1**, 1055–1061 (2019).

47. Dawson, A. L. *et al.* Turning microplastics into nanoplastics through digestive fragmentation by Antarctic krill. *Nat. Commun.* **9**, 1001 (2018).

48. Hansen, J., Ruedy, R., Sato, M. & Lo, K. GLOBAL SURFACE TEMPERATURE CHANGE. *Rev. Geophys.* **48**, RG4004 (2010).

49. Bozzetti, M. *et al.* Analysis and design of a solar rectenna. in *2010 IEEE International Symposium on Industrial Electronics* 2001–2004 (IEEE, 2010). doi:10.1109/ISIE.2010.5637486.

50. Cooper, L. H. N. Oxidation-Reduction Potential in Sea Water. *J. Mar. Biol. Assoc. U. K.* **22**, 167–176 (1937).

51. Corcoran, P. L., Biesinger, M. C. & Grifi, M. Plastics and beaches: A degrading relationship. *Mar. Pollut. Bull.* **58**, 80–84 (2009).

52. Zhu, L., Zhao, S., Bittar, T. B., Stubbins, A. & Li, D. Photochemical dissolution of buoyant microplastics to dissolved organic carbon: Rates and microbial impacts. *J. Hazard. Mater.* **383**, 121065 (2020).

53. Damayanti & Wu, H.-S. Strategic Possibility Routes of Recycled PET. *Polymers* **13**, 1475 (2021).

54. Harshvardhan, K. & Jha, B. Biodegradation of low-density polyethylene by marine bacteria from pelagic waters, Arabian Sea, India. *Mar. Pollut. Bull.* **77**, 100–106 (2013).

55. Koelmans, A. A., Besseling, E. & Shim, W. J. Nanoplastics in the Aquatic Environment. Critical Review. in *Marine Anthropogenic Litter* (eds. Bergmann, M., Gutow, L. & Klages, M.) 325–340 (Springer International Publishing, 2015). doi:10.1007/978-3-319-16510-3_12.

56. Napper, I. E. & Thompson, R. C. Environmental Deterioration of Biodegradable, Oxo-biodegradable, Compostable, and Conventional Plastic Carrier Bags in the Sea, Soil, and Open-Air Over a 3-Year Period. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 4775–4783 (2019).

57. Rabek, J. F. *Photodegradation of Polymers*. (Springer Berlin Heidelberg, 1996). doi:10.1007/978-3-642-80090-0.

58. Lobelle, D. & Cunliffe, M. Early microbial biofilm formation on marine plastic debris. *Mar. Pollut. Bull.* **62**, 197–200 (2011).

59. Min, K., Cuiffi, J. D. & Mathers, R. T. Ranking environmental degradation trends of plastic marine debris based on physical properties and molecular structure. *Nat. Commun.* **11**, 727 (2020).

60. Frank, T. M. & Widder, E. A. UV light in the deep-sea: *In situ* measurements of downwelling irradiance in relation to the visual threshold sensitivity of UV-sensitive crustaceans. *Mar. Freshw. Behav. Physiol.* **27**, 189–197 (1996).

61. Simon, M., Vianello, A., Shashoua, Y. & Vollertsen, J. Accelerated weathering affects the chemical and physical properties of marine antifouling paint microplastics and their identification by ATR-FTIR spectroscopy. *Chemosphere* **274**, 129749 (2021).

62. Gijsman, P., Meijers, G. & Vitarelli, G. Comparison of the UV-degradation chemistry of polypropylene, polyethylene, polyamide 6 and polybutylene terephthalate. *Polym. Degrad. Stab.* **65**, 433–441 (1999).

63. Martin, J. W., Chin, J. W. & Nguyen, T. Reciprocity law experiments in polymeric

photodegradation: a critical review. *Prog. Org. Coat.* **47**, 292–311 (2003).

64. Turro, N. J. (1991). Modern molecular photochemistry. University science books.

65. *Degradable Polymers*. (Springer Netherlands, 2002). doi:10.1007/978-94-017-1217-0.

66. Singh, B. & Sharma, N. Mechanistic implications of plastic degradation. *Polym. Degrad. Stab.* **93**, 561–584 (2008).

67. Tolinski, M. *Additives for polyolefins: getting the most out of polypropylene, polyethylene and TPO*. (William Andrew Publishing, 2009).

68. Gewert, B., Plassmann, M., Sandblom, O. & MacLeod, M. Identification of Chain Scission Products Released to Water by Plastic Exposed to Ultraviolet Light. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **5**, 272–276 (2018).

69. Gewert, B., Plassmann, M. M. & MacLeod, M. Pathways for degradation of plastic polymers floating in the marine environment. *Environ. Sci. Process. Impacts* **17**, 1513–1521 (2015).

70. Shaalan, N. *et al.* Poly(vinyl Chloride) Photostabilization in the Presence of Schiff Bases Containing a Thiadiazole Moiety. *Molecules* **23**, 913 (2018).

71. Daglen, B. C. & Tyler, D. R. Photodegradable plastics: end-of-life design principles. *Green Chem. Lett. Rev.* **3**, 69–82 (2010).

72. Awaja, F. & Pavel, D. Recycling of PET. *Eur. Polym. J.* **41**, 1453–1477 (2005).

73. Nguyen-Tri, P. & Prud'homme, R. E. Nanoscale analysis of the photodegradation of polyester fibers by AFM-IR. *J. Photochem. Photobiol. Chem.* **371**, 196–204 (2019).

74. Venkatachalam, S. *et al.* Degradation and Recyclability of Poly (Ethylene Terephthalate). in *Polyester* (ed. Saleh, H. E.-D.) (InTech, 2012). doi:10.5772/48612.

75. Szycher, M. *Szycher's handbook of polyurethanes*. (Taylor & Francis, 2013).

76. Marchant, R. E., Anderson, J. M., Phua, K. & Hiltner, A. In vivo biocompatibility studies. II. Biomer: Preliminary cell adhesion and surface characterization studies. *J. Biomed. Mater. Res.* **18**, 309–315 (1984).

77. Jakubowicz, I. Evaluation of degradability of biodegradable polyethylene (PE). *Polym. Degrad. Stab.* **80**, 39–43 (2003).

78. Wiles, D. M. & Scott, G. Polyolefins with controlled environmental degradability. *Polym. Degrad. Stab.* **91**, 1581–1592 (2006).

79. Vasile, C., Pascu, M., & Rapra Technology Limited. *Practical guide to polyethylene*. (RAPRA Technology, 2005).

80. Auffan, M. *et al.* Towards a definition of inorganic nanoparticles from an environmental, health and safety perspective. *Nat. Nanotechnol.* **4**, 634–641 (2009).

81. Gigault, J. *et al.* Nanoplastics are neither microplastics nor engineered nanoparticles. *Nat. Nanotechnol.* **16**, 501–507 (2021).

82. Ohno, K., Tanaka, M., Takeda, J., & Kawazoe, Y. (Eds.). (2008). Nano-and micromaterials (Vol. 9). New York, NY: Springer.

83. Hassan, P. A., Rana, S. & Verma, G. Making Sense of Brownian Motion: Colloid Characterization by Dynamic Light Scattering. *Langmuir* **31**, 3–12 (2015).

84. Reynaud, S., Aynard, A., Grassl, B. & Gigault, J. Nanoplastics: From model materials to colloidal fate. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **57**, 101528 (2022).

85. Lehner, R., Weder, C., Petri-Fink, A. & Rothen-Rutishauser, B. Emergence of Nanoplastic in the Environment and Possible Impact on Human Health. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 1748–1765 (2019).

86. Adhikari, S., Kelkar, V., Kumar, R. & Halden, R. U. Methods and challenges in the detection of microplastics and nanoplastics: a mini-review. *Polym. Int.* **71**, 543–551 (2022).

87. *Impact of engineered nanomaterials on health: considerations for Benefit-Risk Assessment: joint EASAC-JRC Report, September 2011*. (2011).

88. Magrì, D. *et al.* Laser Ablation as a Versatile Tool To Mimic Polyethylene Terephthalate Nanoplastic Pollutants: Characterization and Toxicology Assessment. *ACS Nano* **12**, 7690–7700 (2018).

89. Kokalj, A. J., Hartmann, N. B., Drobne, D., Potthoff, A. & Kühnel, D. Quality of nanoplastics and microplastics ecotoxicity studies: Refining quality criteria for nanomaterial studies. *J. Hazard. Mater.* **415**, 125751 (2021).

90. Liu, Z. *et al.* Development of an adverse outcome pathway for nanoplastic toxicity in Daphnia pulex using proteomics. *Sci. Total Environ.* **766**, 144249 (2021).

91. Schultz, C. L., Bart, S., Lahive, E. & Spurgeon, D. J. What Is on the Outside Matters—Surface Charge and Dissolve Organic Matter Association Affect the Toxicity and Physiological Mode of Action of Polystyrene Nanoplastics to *C. elegans*. *Environ. Sci. Technol.* **55**, 6065–6075 (2021).

92. Wu, Q. *et al.* Mechanisms of parental co-exposure to polystyrene nanoplastics and microcystin-LR aggravated hatching inhibition of zebrafish offspring. *Sci. Total Environ.* **774**, 145766 (2021).

93. Ma, Y. *et al.* Comprehensive metagenomic and enzyme activity analysis reveals the negatively influential and potentially toxic mechanism of polystyrene nanoparticles on nitrogen transformation in constructed wetlands. *Water Res.* **202**, 117420 (2021).

94. Lai, Y. *et al.* Counting Nanoplastics in Environmental Waters by Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectroscopy after Cloud-Point Extraction and *In Situ* Labeling of Gold Nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* **55**, 4783–4791 (2021).

95. Zhou, X.-X. *et al.* Protein Corona-Mediated Extraction for Quantitative Analysis of Nanoplastics in Environmental Waters by Pyrolysis Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **93**, 6698–6705 (2021).

96. Shupe, H. J., Boenisch, K. M., Harper, B. J., Brander, S. M. & Harper, S. L. Effect of Nanoplastic Type and Surface Chemistry on Particle Agglomeration over a Salinity Gradient. *Environ. Toxicol. Chem.* **40**, 1820–1826 (2021).

97. Yan, N., Tang, B. Z. & Wang, W.-X. Cell Cycle Control of Nanoplastics Internalization in Phytoplankton. *ACS Nano* **15**, 12237–12248 (2021).

98. Pikuda, O., Xu, E. G., Berk, D. & Tufenkji, N. Toxicity Assessments of Micro- and Nanoplastics Can Be Confounded by Preservatives in Commercial Formulations. *Environ. Sci. Technol. Lett.* **6**, 21–25 (2019).

99. Sahoo, S. K., Panyam, J., Prabha, S. & Labhasetwar, V. Residual polyvinyl alcohol associated with poly (d,l-lactide-co-glycolide) nanoparticles affects their physical properties and cellular uptake. *J. Controlled Release* **82**, 105–114 (2002).

100. Feng, L.-J. *et al.* Role of extracellular polymeric substances in the acute inhibition of activated sludge by polystyrene nanoparticles. *Environ. Pollut.* **238**, 859–865 (2018).

101. Fu, S.-F. *et al.* Exposure to polystyrene nanoplastic leads to inhibition of anaerobic digestion system. *Sci. Total Environ.* **625**, 64–70 (2018).

102. Ji, Y., Wang, Y., Shen, D., Kang, Q. & Chen, L. Mucin corona delays intracellular trafficking and alleviates cytotoxicity of nanoplastic-benzopyrene combined contaminant. *J. Hazard. Mater.* 124306 (2020) doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.124306.

103. Xiong, Y. *et al.* Interfacial interaction between micro/nanoplastics and typical

PPCPs and nanoplastics removal via electrosorption from an aqueous solution. *Water Res.* **184**, 116100 (2020).

104. Fan, X. *et al.* Effects of oral administration of polystyrene nanoplastics on plasma glucose metabolism in mice. *Chemosphere* **288**, 132607 (2022).

105. Jeon, Y. *et al.* Detection of nanoplastics based on surface-enhanced Raman scattering with silver nanowire arrays on regenerated cellulose films. *Carbohydr. Polym.* **272**, 118470 (2021).

106. Greven, A.-C. *et al.* Polycarbonate and polystyrene nanoplastic particles act as stressors to the innate immune system of fathead minnow (*Pimephales promelas*): Nanoplastics' effect on the immune system of fish. *Environ. Toxicol. Chem.* **35**, 3093–3100 (2016).

107. Feng, L.-J. *et al.* Nanoplastics Promote Microcystin Synthesis and Release from Cyanobacterial *Microcystis aeruginosa*. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 3386–3394 (2020).

108. Feng, L.-J. *et al.* Short-term exposure to positively charged polystyrene nanoparticles causes oxidative stress and membrane destruction in cyanobacteria. *Environ. Sci. Nano* **6**, 3072–3079 (2019).

109. Feng, L.-J. *et al.* Behavior of tetracycline and polystyrene nanoparticles in estuaries and their joint toxicity on marine microalgae Skeletonema costatum. *Environ. Pollut.* **263**, 114453 (2020).

110. Brandts, I. *et al.* Effects of polymethylmethacrylate nanoplastics on Dicentrarchus labrax. *Genomics* **110**, 435–441 (2018).

111. Balasch, J. C. *et al.* Short-term exposure to polymethylmethacrylate nanoplastics alters muscle antioxidant response, development and growth in Sparus aurata. *Mar. Pollut. Bull.* **172**, 112918 (2021).

112. Venâncio, C. *et al.* The effects of nanoplastics on marine plankton: A case study with polymethylmethacrylate. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **184**, 109632 (2019).

113. Brandts, I. *et al.* A baseline study on the impact of nanoplastics on the portals of entry of xenobiotics in fish. *Mar. Pollut. Bull.* **173**, 113018 (2021).

114. Besseling, E., Wang, B., Lürling, M. & Koelmans, A. A. Nanoplastic Affects Growth of *S. obliquus* and Reproduction of *D. magna*. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 12336–12343 (2014).

115. Besseling, E., Quik, J. T. K., Sun, M. & Koelmans, A. A. Fate of nano- and microplastic in freshwater systems: A modeling study. *Environ. Pollut.* **220**, 540–548 (2017).

116. Liu, L., Fokkink, R. & Koelmans, A. A. Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbons to polystyrene nanoplastic: Sorption of PAHs to nanoplastic. *Environ. Toxicol. Chem.* **35**, 1650–1655 (2016).

117. Velzeboer, I., Kwadijk, C. J. A. F. & Koelmans, A. A. Strong Sorption of PCBs to Nanoplastics, Microplastics, Carbon Nanotubes, and Fullerenes. *Environ. Sci. Technol.* **48**, 4869–4876 (2014).

118. Booth, A. M., Hansen, B. H., Frenzel, M., Johnsen, H. & Altin, D. Uptake and toxicity of methylmethacrylate-based nanoplastic particles in aquatic organisms: Ecotoxicity and uptake of nanoplastic particles. *Environ. Toxicol. Chem.* **35**, 1641–1649 (2016).

119. Almeida, M. Polystyrene nanoplastics alter the cytotoxicity of human pharmaceuticals on marine fish cell lines. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 9 (2019).

120. Silva, M. S. S. Do nanoplastics impact the ability of the polychaeta Hediste diversicolor to regenerate? *Ecol. Indic.* 5 (2020).

121. Silva, M. S. S. Behavior and biochemical responses of the polychaeta Hediste diversicolor to polystyrene nanoplastics. *Sci. Total Environ.* 9 (2020).

122. Ruiz-Palacios, M. *et al.* Establishment of a brain cell line (FuB-1) from mummichog (Fundulus heteroclitus) and its application to fish virology, immunity and nanoplastics toxicology. *Sci. Total Environ.* **708**, 134821 (2020).

123. Crespy, D. & Landfester, K. Miniemulsion polymerization as a versatile tool for the synthesis of functionalized polymers. *Beilstein J. Org. Chem.* **6**, 1132–1148 (2010).

124. Willert, M. & Landfester, K. Amphiphilic Copolymers from Miniemulsified Systems. *Macromol. Chem. Phys.* **203**, 825–836 (2002).

125. Reinholz, J. *et al.* Protein machineries defining pathways of nanocarrier exocytosis and transcytosis. *Acta Biomater.* **71**, 432–443 (2018).

126. Sun, X.-D. *et al.* Differentially charged nanoplastics demonstrate distinct accumulation in Arabidopsis thaliana. *Nat. Nanotechnol.* **15**, 755–760 (2020).

127. Wan, T. *et al.* A spectroscopic and theoretical investigation of interaction mechanisms of tetracycline and polystyrene nanospheres under different conditions. *Environ. Pollut.* **249**, 398–405 (2019).

128. Lu, S. *et al.* Impact of water chemistry on surface charge and aggregation of polystyrene microspheres suspensions. *Sci. Total Environ.* **630**, 951–959 (2018).

129. Tian, L. *et al.* A carbon-14 radiotracer-based study on the phototransformation of polystyrene nanoplastics in water *versus* in air. *Environ. Sci. Nano* **6**, 2907–2917 (2019).

130. Liu, J. *et al.* Aging Significantly Affects Mobility and Contaminant-Mobilizing Ability of Nanoplastics in Saturated Loamy Sand. *Environ. Sci. Technol.* **53**, 5805–5815 (2019).

131. Pessoni, L. *et al.* Soap- and metal-free polystyrene latex particles as a nanoplastic model. *Environ. Sci. Nano* **6**, 2253–2258 (2019).

132. Kihara, S. *et al.* Soft and Hard Interactions between Polystyrene Nanoplastics and Human Serum Albumin Protein Corona. *Bioconjug. Chem.* **30**, 1067–1076 (2019).

133. Kihara, S. *et al.* Cellular interactions with polystyrene nanoplastics—The role of particle size and protein corona. *Biointerphases* **16**, 041001 (2021).

134. Jiménez-Lamana, J. *et al.* A Novel Strategy for the Detection and Quantification of Nanoplastics by Single Particle Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). *Anal. Chem.* **92**, 11664–11672 (2020).

135. Marigliano, L., Grassl, B., Szpunar, J., Reynaud, S. & Jiménez-Lamana, J. Nanoplastic Labelling with Metal Probes: Analytical Strategies for Their Sensitive Detection and Quantification by ICP Mass Spectrometry. *Molecules* **26**, 7093 (2021).

136. Minost, A., Delaveau, J., Bolzinger, M.-A., Fessi, H. & Elaissari, A. Nanoparticles via Nanoprecipitation Process. *Recent Pat. Drug Deliv. Formul.* **6**, 250–258 (2012).

137. Rodríguez-Hernández, A. G., Muñoz-Tabares, J. A., Aguilar-Guzmán, J. C. & Vazquez-Duhalt, R. A novel and simple method for polyethylene terephthalate (PET) nanoparticle production. *Environ. Sci. Nano* **6**, 2031–2036 (2019).

138. Batool, A. & Valiyaveettil, S. Coprecipitation—An Efficient Method for Removal of Polymer Nanoparticles from Water. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **8**, 13481–13487 (2020).

139. Balakrishnan, G., Déniel, M., Nicolai, T., Chassenieux, C. & Lagarde, F. Towards more realistic reference microplastics and nanoplastics: preparation of polyethylene micro/nanoparticles with a biosurfactant. *Environ. Sci. Nano* **6**, 315–324 (2019).

140. Ravi-Kumar, S., Lies, B., Lyu, H. & Qin, H. Laser Ablation of Polymers: A Review. *Procedia Manuf.* **34**, 316–327 (2019).

141. González-Pleiter, M. *et al.* Secondary nanoplastics released from a biodegradable microplastic severely

impact freshwater environments. *Environ. Sci. Nano* **6**, 1382–1392 (2019).

142. Wang, X. *et al.* Photodegradation Elevated the Toxicity of Polystyrene Microplastics to Grouper (*Epinephelus moara*) through Disrupting Hepatic Lipid Homeostasis. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 6202–6212 (2020).

143. Xu, E. G. *et al.* Primary and Secondary Plastic Particles Exhibit Limited Acute Toxicity but Chronic Effects on *Daphnia magna*. *Environ. Sci. Technol.* **54**, 6859–6868 (2020).

144. Niaounakis, M. Properties. in *Biopolymers: Applications and Trends* 91–138 (Elsevier, 2015). doi:10.1016/B978-0-323-35399-1.00002-8.

145. Enfrin, M. *et al.* Release of hazardous nanoplastic contaminants due to microplastics fragmentation under shear stress forces. *J. Hazard. Mater.* **384**, 121393 (2020).

146. Davranche, M. *et al.* Are nanoplastics able to bind significant amount of metals? The lead example. *Environ. Pollut.* **249**, 940–948 (2019).

147. Zhang, W., Dong, Z., Zhu, L., Hou, Y. & Qiu, Y. Direct Observation of the Release of Nanoplastics from Commercially Recycled Plastics with Correlative Raman Imaging and Scanning Electron Microscopy. *ACS Nano* **14**, 7920–7926 (2020).

148. Ji, Y. *et al.* Realistic polyethylene terephthalate nanoplastics and the size- and surface coating-dependent toxicological impacts on zebrafish embryos. *Environ. Sci. Nano* **7**, 2313–2324 (2020).

149. Astner, A. F. *et al.* Mechanical formation of micro- and nano-plastic materials for environmental studies in agricultural ecosystems. *Sci. Total Environ.* **685**, 1097–1106 (2019).

150. Astner, A. F. *et al.* Effects of soil particles and convective transport on dispersion and aggregation of nanoplastics via small-angle neutron scattering (SANS) and ultra SANS (USANS). *PLOS ONE* **15**, e0235893 (2020).

151. Blancho, F., Davranche, M., Hadri, H. E., Grassl, B. & Gigault, J. Nanoplastics Identification in Complex Environmental Matrices: Strategies for Polystyrene and Polypropylene. *Environ. Sci. Technol.* **55**, 8753–8759 (2021).

152. Odian, G. G. *Principles of polymerization*. (Wiley-Interscience, 2004).

153. Eliseeva, V. I.; Ivanchev, S. S.; Kuchanov, S. I.; Lebedev, A. V. Emulsion Polymerization and Its Applications in Industry; Springer-Verlag: Boston, 1981.

154. Chern, C.-S. *Principles and applications of emulsion polymerization*. (Wiley, 2008).

155. Smith, W. V. Chain Initiation in Styrene Emulsion Polymerization. *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 4077–4082 (1949).

156. Smith, W. V. & Ewart, R. H. Kinetics of Emulsion Polymerization. *J. Chem. Phys.* **16**, 592–599 (1948).

157. Thickett, S. C. & Gilbert, R. G. Emulsion polymerization: State of the art in kinetics and mechanisms. *Polymer* **48**, 6965–6991 (2007).

158. Hawkett, B. S., Napper, D. H. & Gilbert, R. G. Seeded emulsion polymerization of styrene. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **76**, 1323 (1980).

159. Harkins, W. D. A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization [1]. *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 1428–1444 (1947).

160. Harkins, W. D. A General Theory of the Reaction Loci in Emulsion Polymerization. II. *J. Chem. Phys.* **14**, 47–48 (1946).

161. Priest, W. J. Partice Growth in the Aqueous Polymerization of Vinyl Acetate. *J. Phys. Chem.* **56**, 1077–1082 (1952).

162. Roe, C. P. SURFACE CHEMISTRY ASPECTS OF EMULSION POLYMERIZATION. *Ind. Eng. Chem.* **60**, 20–33 (1968).

163. Fitch, R. M. The homogeneous nucleation of polymer colloids. *Br. Polym. J.* **5**, 467–483 (1973).

164. Fitch, R. M. & Tsai, C. Polymer colloids: Particle formation in nonmicellar systems. *J. Polym. Sci. [B]* **8**, 703–710 (1970).

165. R.G. Gilbert Emulsion polymerisation: a mechanistic approach Academic Press, San Diego (1995).

166. Chern, C. S. Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Prog. Polym. Sci.* **31**, 443–486 (2006).

167. Matsumoto, T., and Ochi, A., Kobunshi Kagaku (Chemy high Polym.), 22 (244), 481–487 (1965).

168. Kotera, A., Furusawa, K. & Kudō, K. Colloid chemical studies of polystyrene latices polymerized without any surface-active agents: II. Coagulation into secondary minimum. *Kolloid-Z. Z. Für Polym.* **240**, 837–842 (1970).

169. Telford, A. M., Pham, B. T. T., Neto, C. & Hawkett, B. S. Micron-sized polystyrene particles by surfactant-free emulsion polymerization in air: Synthesis and mechanism. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **51**, 3997–4002 (2013).

170. Goodwin, J. W., Hearn, J., Ho, C. C. & Ottewill, R. H. Studies on the preparation and characterisation of monodisperse polystyrene laticee: III. Preparation without added surface active agents. *Colloid Polym. Sci.* **252**, 464–471 (1974).

171. Yamamoto, T., Kanda, Y. & Higashitani, K. Molecular-Scale Observation of Formation of Nuclei in Soap-Free Polymerization of Styrene. *Langmuir* **20**, 4400–4405 (2004).

172. Xu, J., Li, P. & Wu, C. Formation of highly monodispersed emulsifier-free cationic poly(methylstyrene) latex particles. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **37**, 2069–2074 (1999).

173. Aslamazova, T. & Tauer, K. On the colloidal stability of polystyrene particles prepared with surface-active initiators. *Adv. Colloid Interface Sci.* **104**, 273–283 (2003).

174. Tauer, K., Antonietti, M., Rosengarten, L. & Müller, H. Initiators based on poly(ethylene glycol) for starting heterophase polymerizations: generation of block copolymers and new particle morphologies. *Macromol. Chem. Phys.* **199**, 897–908 (1998).

175. Tauer, K. & Müller, H. On the role of initiator in emulsion polymerization. *Colloid Polym. Sci.* **281**, 52–65 (2003).

176. Mahdavian, A.-R. & Abdollahi, M. Investigation into the effect of carboxylic acid monomer on particle nucleation and growth in emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene–butadiene–acrylic acid. *Polymer* **45**, 3233–3239 (2004).

177. Ganachaud, F. *et al.* Surface characterisation of amine-containing latexes by charge titration and contact angle measurements. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **137**, 141–154 (1998).

178. Ganachaud, F., Sauzedde, F., Elaïssari, A. & Pichot, C. Emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene with two different amino-containing cationic monomers. I. Kinetic studies. *J. Appl. Polym. Sci.* **65**, 2315–2330 (1997).

179. Delair, T., Pichot, C. & Mandrand, B. Synthesis and characterization of cationic latex particles bearing sulfhydryl groups and their use in the immobilization of Fab antibody fragments (1). *Colloid Polym. Sci.* **272**, 72–81 (1994).

180. Delair, T., Marguet, V., Pichot, C. & Mandrand, B. Synthesis and characterization of cationic amino functionalized polystyrene latexes. *Colloid Polym. Sci.* **272**, 962–970 (1994).

181. Farias-Cepeda, L., Herrera-Ordonez, J., Estevez, M., Luna-Barcenas, G. & Rosales-Marines, L. New Insights on surfactant-free styrene emulsion

polymerization in The presence of sodium styrene sulfonate. *Colloid Polym. Sci.* **294**, 1571–1576 (2016).

182. Ceska, G. W. The effect of carboxylic monomers on surfactant-free emulsion copolymerization. *J. Appl. Polym. Sci.* **18**, 427–437 (1974).

183. Men'shikova, A. Yu. *et al.* Emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene with methacrylic acid as a method of preparing building blocks for photonic crystals. *Polym. Sci. Ser. A* **48**, 910–917 (2006).

184. Song, Z. & Poehlein, G. W. Particle formation in emulsifier-free aqueous-phase polymerization of styrene. *J. Colloid Interface Sci.* **128**, 501–510 (1989).

185. Ohtsuka, Y., Kawaguchi, H. & Sugi, Y. Copolymerization of styrene with acrylamide in an emulsifier-free aqueous medium. *J. Appl. Polym. Sci.* **26**, 1637–1647 (1981).

186. Shoaf, G. L. & Poehlein, G. W. Kinetics of emulsion copolymerization with acrylic acids. *J. Appl. Polym. Sci.* **42**, 1213–1237 (1991).

187. Fitch, R. M., Prenosil, M. B. & Sprick, K. J. The mechanism of particle formation in polymer hydrosols. I. Kinetics of Aqueous Polymerization of Methyl Methacrylate. *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **27**, 95–118 (2007).

188. Goodall, A. R., Wilkinson, M. C. & Hearn, J. Mechanism of emulsion polymerization of styrene in soap-free systems. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **15**, 2193–2218 (1977).

189. De Stefano, C., Gianguzza, A., Piazzese, D. & Sammartano, S. Polyacrylate Protonation in Various Aqueous Ionic Media at Different Temperatures and Ionic Strengths. *J. Chem. Eng. Data* **45**, 876–881 (2000).

190. Encyclopedia of Emulsion Technology: Volume 4. P, Becher, Ed. Marcel Dekker, Inc., New York, 1996. pp xi + 359. $199.00 (ISBN 0-8247-9380-3). *J. Dispers. Sci. Technol.* **18**, 459–460 (1997).

191. Liu, L.-J. & Krieger, I. M. Emulsifier-free emulsion polymerization with cationic comonomer. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **19**, 3013–3026 (1981).

192. Feeney, P. J., Napper, D. H. & Gilbert, R. G. Coagulative nucleation and particle size distributions in emulsion polymerization. *Macromolecules* **17**, 2520–2529 (1984).

193. Marmey, P., Lebaz, N., Eissa, M., Delair, T. & Elaissari, A. Polystyrene latex particles bearing primary amine groups via soap-free emulsion polymerization. *Polym. Int.* **69**, 1038–1044 (2020).

194. Polpanich, D., Tangboriboonrat, P. & Elaïssari, A. The effect of acrylic acid amount on the colloidal properties of polystyrene latex. *Colloid Polym. Sci.* **284**, 183–191 (2005).

195. Sauzedde, F., Ganachaud, F., Elaïssari, A. & Pichot, C. Emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene with two different amino-containing monomers: II. Surface and colloidal characterization. *J. Appl. Polym. Sci.* **65**, 2331–2342 (1997).

196. Lane, W. H. Determination of Solubility of Styrene in Water and of Water in Styrene. *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **18**, 295–296 (1946).

197. RIDDICK, John A., BUNGER, William B., et SAKANO, Theodore K. Organic solvents: physical properties and methods of purification. 1986.

198. Peach, S. Coagulative Nucleation in Surfactant-Free Emulsion Polymerization. *Macromolecules* **31**, 3372–3373 (1998).

199. Dobrowolska, M. E., van Esch, J. H. & Koper, G. J. M. Direct Visualization of "Coagulative Nucleation" in Surfactant-Free Emulsion Polymerization. *Langmuir* **29**, 11724–11729 (2013).

200. Lin, H.-R. Solution polymerization of acrylamide using potassium persulfate as an initiator: kinetic studies, temperature

and pH dependence. *Eur. Polym. J.* **37**, 1507–1510 (2001).

201. De Robertis, A., De Stefano, C., Rigano, C. & Sammartano, S. Thermodynamic parameters for the protonation of carboxylic acids in aqueous tetraethylammonium iodide solutions. *J. Solut. Chem.* **19**, 569–587 (1990).

202. Wang, W., Madsen, J., Skov, A. L. & Huang, Q. Improvement of Mechanical Properties of Anisotropic Glassy Polystyrene by Introducing Heat-Labile Reversible Bonds. *Macromolecules* **52**, 9261–9271 (2019).

203. Kato, S., Suzuki, K. & Nomura, M. Kinetic investigation of styrene emulsion polymerization with surface-active polyelectrolytes as emulsifier, 1 Kinetic study. *E-Polym.* **5**, (2005).

204. Wang, P. H. & Pan, C.-Y. Emulsion copolymerization of styrene with acrylic or methacrylic acids - distribution of the carboxylic group. *Colloid Polym. Sci.* **279**, 98–103 (2001).

205. Dong, H., Lee, S.-Y. & Yi, G.-R. Controlling the size and surface morphology of carboxylated polystyrene latex particles by ammonium hydroxide in emulsifier-free polymerization. *Macromol. Res.* **17**, 397–402 (2009).

206. Fan, X. *et al.* Synthesis of Raspberry-Like Poly(styrene–glycidyl methacrylate) Particles via a One-Step Soap-Free Emulsion Polymerization Process Accompanied by Phase Separation. *Langmuir* **29**, 11730–11741 (2013).

207. Sun, Y., Yin, Y., Chen, M., Zhou, S. & Wu, L. One-step facile synthesis of monodisperse raspberry-like P(S–MPS–AA) colloidal particles. *Polym. Chem.* **4**, 3020 (2013).

208. Kamei, S., Okubo, M. & Matsumoto, T. Production of anomalous particles in the process of emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene and 2-hydroxyethyl methacrylate. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **24**, 3109–3116 (1986).

209. Song, J.-S., Chagal, L. & Winnik, M. A. Monodisperse Micrometer-Size Carboxyl-Functionalized Polystyrene Particles Obtained by Two-Stage Dispersion Polymerization. *Macromolecules* **39**, 5729–5737 (2006).

210. Larkin, P. Instrumentation and Sampling Methods. in *Infrared and Raman Spectroscopy* 27–54 (Elsevier, 2011). doi:10.1016/B978-0-12-386984-5.10003-5.

211. Veclin, C. *et al.* Effect of the Surface Hydrophobicity–Morphology–Functionality of Nanoplastics on Their Homoaggregation in Seawater. *ACS EST Water* **2**, 88–95 (2022).

212. Shoaf, G. L. & Poehlein, G. W. Solution and emulsion polymerization with partially neutralized methacrylic acid. *J. Appl. Polym. Sci.* **42**, 1239–1257 (1991).

213. Ashraf, M. A. Persistent organic pollutants (POPs): a global issue, a global challenge. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **24**, 4223–4227 (2017).

214. Wang, F. *et al.* Sorption Behavior and Mechanisms of Organic Contaminants to Nano and Microplastics. *Molecules* **25**, 1827 (2020).

215. Daughton, C. G. & Ternes, T. A. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? *Environ. Health Perspect.* **107**, 907–938 (1999).

216. Maity, S. *et al.* Interaction of plastic particles with heavy metals and the resulting toxicological impacts: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **28**, 60291–60307 (2021).

217. Brennecke, D., Duarte, B., Paiva, F., Caçador, I. & Canning-Clode, J. Microplastics as vector for heavy metal contamination from the marine environment. *Estuar. Coast. Shelf Sci.* **178**, 189–195 (2016).

218. Torres, F. G., Dioses-Salinas, D. C., Pizarro-Ortega, C. I. & De-la-Torre, G. E. Sorption of chemical contaminants on degradable and non-degradable microplastics: Recent progress and research trends. *Sci. Total Environ.* **757**, 143875 (2021).

219. Wang, F. *et al.* Effects of Co-Contamination of Microplastics and Cd on Plant Growth and Cd Accumulation. *Toxics* **8**, 36 (2020).

220. Zou, J., Liu, X., Zhang, D. & Yuan, X. Adsorption of three bivalent metals by four chemical distinct microplastics. *Chemosphere* **248**, 126064 (2020).

221. Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K. & Sutton, D. J. Heavy Metal Toxicity and the Environment. in *Molecular, Clinical and Environmental Toxicology* (ed. Luch, A.) vol. 101 133–164 (Springer Basel, 2012).

222. Yu, F., Yang, C., Zhu, Z., Bai, X. & Ma, J. Adsorption behavior of organic pollutants and metals on micro/nanoplastics in the aquatic environment. *Sci. Total Environ.* **694**, 133643 (2019).

223. Domenech, J., Cortés, C., Vela, L., Marcos, R. & Hernández, A. Polystyrene Nanoplastics as Carriers of Metals. Interactions of Polystyrene Nanoparticles with Silver Nanoparticles and Silver Nitrate, and Their Effects on Human Intestinal Caco-2 Cells. *Biomolecules* **11**, 859 (2021).

224. Turner, A. & Holmes, L. A. Adsorption of trace metals by microplastic pellets in fresh water. *Environ. Chem.* **12**, 600 (2015).

225. Holmes, L. A., Turner, A. & Thompson, R. C. Adsorption of trace metals to plastic resin pellets in the marine environment. *Environ. Pollut.* **160**, 42–48 (2012).

226. Prunier, J. *et al.* Trace metals in polyethylene debris from the North Atlantic subtropical gyre. *Environ. Pollut.* **245**, 371–379 (2019).

227. Massos, A. & Turner, A. Cadmium, lead and bromine in beached microplastics. *Environ. Pollut.* **227**, 139–145 (2017).

228. Vedolin, M. C., Teophilo, C. Y. S., Turra, A. & Figueira, R. C. L. Spatial variability in the concentrations of metals in beached microplastics. *Mar. Pollut. Bull.* **129**, 487–493 (2018).

229. Wang, J. *et al.* Microplastics in the surface sediments from the Beijiang River littoral zone: Composition, abundance, surface textures and interaction with heavy metals. *Chemosphere* **171**, 248–258 (2017).

230. El Hadri, H., Gigault, J., Mounicou, S., Grassl, B. & Reynaud, S. Trace element distribution in marine microplastics using laser ablation-ICP-MS. *Mar. Pollut. Bull.* **160**, 111716 (2020).

231. Zhou, Y., Liu, X. & Wang, J. Characterization of microplastics and the association of heavy metals with microplastics in suburban soil of central China. *Sci. Total Environ.* **694**, 133798 (2019).

232. Deng, J. *et al.* Microplastics and accumulated heavy metals in restored mangrove wetland surface sediments at Jinjiang Estuary (Fujian, China). *Mar. Pollut. Bull.* **159**, 111482 (2020).

233. Naqash, N., Prakash, S., Kapoor, D. & Singh, R. Interaction of freshwater microplastics with biota and heavy metals: a review. *Environ. Chem. Lett.* **18**, 1813–1824 (2020).

234. Acosta-Coley, I., Mendez-Cuadro, D., Rodriguez-Cavallo, E., de la Rosa, J. & Olivero-Verbel, J. Trace elements in microplastics in Cartagena: A hotspot for plastic pollution at the Caribbean. *Mar. Pollut. Bull.* **139**, 402–411 (2019).

235. Mao, R. *et al.* Aging mechanism of microplastics with UV irradiation and its effects on the adsorption of heavy metals. *J. Hazard. Mater.* **393**, 122515 (2020).

236. Liao, Y. & Yang, J. Microplastic serves as a potential vector for Cr in an in-vitro human digestive model. *Sci. Total Environ.* **703**, 134805 (2020).

237. Bellingeri, A. *et al.* Impact of polystyrene nanoparticles on marine diatom Skeletonema marinoi chain assemblages and consequences on their ecological role in marine ecosystems. *Environ. Pollut.* **262**, 114268 (2020).

238. Bellingeri, A. *et al.* Combined effects of nanoplastics and copper on the freshwater alga Raphidocelis subcapitata. *Aquat. Toxicol.* **210**, 179–187 (2019).

239. Xu, G., Yang, Y. & Yu, Y. Size effects of polystyrene microplastics on the accumulation and toxicity of (semi-)metals in earthworms. *Environ. Pollut.* **291**, 118194 (2021).

240. Kim, D., Chae, Y. & An, Y.-J. Mixture Toxicity of Nickel and Microplastics with Different Functional Groups on *Daphnia magna*. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 12852–12858 (2017).

241. González-Fernández, C., Díaz Baños, F. G., Esteban, M. Á. & Cuesta, A. Functionalized Nanoplastics (NPs) Increase the Toxicity of Metals in Fish Cell Lines. *Int. J. Mol. Sci.* **22**, 7141 (2021).

242. Hoang, T. C. *et al.* Copper Release, Speciation, and Toxicity Following Multiple Floodings of Copper Enriched Agriculture Soils: Implications in Everglades Restoration. *Water. Air. Soil Pollut.* **199**, 79–93 (2009).

243. Mustafa, S. K. & AlSharif, M. A. Copper (Cu) an Essential Redox-Active Transition Metal in Living System—A Review Article. *Am. J. Anal. Chem.* **09**, 15–26 (2018).

244. Lillo, F., Ginocchio, R., Ulriksen, C., Dovletyarova, E. A. & Neaman, A. Evaluation of connected clonal growth of Solidago chilensis as an avoidance mechanism in copper-polluted soils. *Chemosphere* **230**, 303–307 (2019).

245. Wang, R.-F. *et al.* Developmental toxicity of copper in marine medaka (Oryzias melastigma) embryos and larvae. *Chemosphere* **247**, 125923 (2020).

246. Malhotra, N. *et al.* Review of Copper and Copper Nanoparticle Toxicity in Fish. *Nanomaterials* **10**, 1126 (2020).

247. Wan, J.-K., Chu, W.-L., Kok, Y.-Y. & Lee, C.-S. Influence of polystyrene microplastic and nanoplastic on copper toxicity in two freshwater microalgae. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **28**, 33649–33668 (2021).

248. Eriksen, R. S., Van Dam, R. A. & Nowak, B. *Copper speciation and toxicity in a contaminated estuary*. (Supervising Scientist, 2001).

249. Lee, S. Y., Mettlach, N., Nguyen, N., Sun, Y. M. & White, J. M. Copper oxide reduction through vacuum annealing. *Appl. Surf. Sci.* **206**, 102–109 (2003).

250. Biesinger, M. C. Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra: Advanced analysis of copper X-ray photoelectron spectra. *Surf. Interface Anal.* **49**, 1325–1334 (2017).

251. Pauly, N., Tougaard, S. & Yubero, F. Determination of the Cu 2p primary excitation spectra for Cu, Cu2O and CuO. *Surf. Sci.* **620**, 17–22 (2014).

252. de Sá, L. C., Oliveira, M., Ribeiro, F., Rocha, T. L. & Futter, M. N. Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: What do we know and where should we focus our efforts in the future? *Sci. Total Environ.* **645**, 1029–1039 (2018).

253. Verlicchi, P., Al Aukidy, M., Zambello, E., 2012. Occurrence of pharmaceutical compounds in urban wastewater: Removal, mass load and environmental risk after a secondary treatment-A review. Science of the Total Environment 429, 123–155. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.04.028.

254. Arpin-Pont, L., Bueno, M. J. M., Gomez, E. & Fenet, H. Occurrence of PPCPs in the marine environment: a review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **23**, 4978–4991 (2016).

255. Atugoda, T. *et al.* Interactions between microplastics, pharmaceuticals and personal care products: Implications for vector transport. *Environ. Int.* **149**, 106367 (2021).

256. Azizian, S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *J. Colloid Interface Sci.* **276**, 47–52 (2004).

257. Freundlich, H. Über die Adsorption in Lösungen. *Z. Für Phys. Chem.* **57U**, 385–470 (1907).

258. Langmuir, I. THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS. *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 2221–2295 (1916).

259. Ouasfi, N. *et al.* Selected pharmaceuticals removal using algae derived porous carbon: experimental, modeling and DFT theoretical insights. *RSC Adv.* **9**, 9792–9808 (2019).

260. Jiang, X., Tian, L., Ma, Y. & Ji, R. Quantifying the bioaccumulation of nanoplastics and PAHs in the clamworm Perinereis aibuhitensis. *Sci. Total Environ.* **655**, 591–597 (2019).

261. Kashiwada, S. Distribution of Nanoparticles in the See-through Medaka (*Oryzias latipes*). *Environ. Health Perspect.* **114**, 1697–1702 (2006).

262. Awet, T. T. *et al.* Effects of polystyrene nanoparticles on the microbiota and functional diversity of enzymes in soil. *Environ. Sci. Eur.* **30**, 11 (2018).

263. Hesler, M. *et al.* Multi-endpoint toxicological assessment of polystyrene nano- and microparticles in different biological models in vitro. *Toxicol. In Vitro* **61**, 104610 (2019).

264. van Weert, S., Redondo-Hasselerharm, P. E., Diepens, N. J. & Koelmans, A. A. Effects of nanoplastics and microplastics on the growth of sediment-rooted macrophytes. *Sci. Total Environ.* **654**, 1040–1047 (2019).

265. Al-Sid-Cheikh, M. *et al.* Uptake, Whole-Body Distribution, and Depuration of Nanoplastics by the Scallop *Pecten maximus* at Environmentally Realistic Concentrations. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 14480–14486 (2018).

266. Al-Sid-Cheikh, M. *et al.* Synthesis of 14C-labelled polystyrene nanoplastics for environmental studies. *Commun. Mater.* **1**, 97 (2020).

267. Mitrano, D. M. *et al.* Synthesis of metal-doped nanoplastics and their utility to investigate fate and behaviour in complex environmental systems. *Nat. Nanotechnol.* **14**, 362–368 (2019).

268. Vicentini, D. S. *et al.* Toxicological Evaluation and Quantification of Ingested Metal-Core Nanoplastic by *Daphnia magna* Through Fluorescence and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometric Methods. *Environ. Toxicol. Chem.* **38**, 2101–2110 (2019).

269. Koelmans, A. A. Proxies for nanoplastic. *Nat. Nanotechnol.* **14**, 307–308 (2019).

270. Dykman, L. A. & Khlebtsov, N. G. Gold nanoparticles in biology and medicine: recent advances and prospects. *Acta Naturae* **3**, 34–55 (2011).

271. Langille, M. R., Personick, M. L. & Mirkin, C. A. Plasmon-Mediated Syntheses of Metallic Nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed.* **52**, 13910–13940 (2013).

272. Dong, J., Carpinone, P. L., Pyrgiotakis, G., Demokritou, P. & Moudgil, B. M. Synthesis of Precision Gold Nanoparticles Using Turkevich Method. *KONA Powder Part. J.* **37**, 224–232 (2020).

273. Turkevich, J., Stevenson, P. C. & Hillier, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discuss. Faraday Soc.* **11**, 55 (1951).

274. Ojea-Jiménez, I., Romero, F. M., Bastús, N. G. & Puntes, V. Small Gold Nanoparticles Synthesized with Sodium Citrate and Heavy Water: Insights into the Reaction Mechanism. *J. Phys. Chem. C* **114**, 1800–1804 (2010).

275. Ojea-Jiménez, I., Bastús, N. G. & Puntes, V. Influence of the Sequence of the Reagents Addition in the Citrate-Mediated Synthesis of Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **115**, 15752–15757 (2011).

276. Wuithschick, M. *et al.* Turkevich in New Robes: Key Questions Answered for the Most Common Gold Nanoparticle Synthesis. *ACS Nano* **9**, 7052–7071 (2015).

277. Polte, J. *et al.* Mechanism of Gold Nanoparticle Formation in the Classical Citrate Synthesis Method Derived from Coupled In Situ XANES and SAXS

Evaluation. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 1296–1301 (2010).

278. Kettemann, F. *et al.* Missing Piece of the Mechanism of the Turkevich Method: The Critical Role of Citrate Protonation. *Chem. Mater.* **28**, 4072–4081 (2016).

279. Du, B. *et al.* Amphiphilic multiblock copolymer stabilized Au nanoparticles. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **317**, 194–205 (2008).

280. Gambinossi, F., Mylon, S. E. & Ferri, J. K. Aggregation kinetics and colloidal stability of functionalized nanoparticles. *Adv. Colloid Interface Sci.* **222**, 332–349 (2015).

281. Ge, J., Hu, Y., Zhang, T. & Yin, Y. Superparamagnetic Composite Colloids with Anisotropic Structures. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 8974–8975 (2007).

282. Liz-Marzán, L. M., Giersig, M. & Mulvaney, P. Synthesis of Nanosized Gold−Silica Core−Shell Particles. *Langmuir* **12**, 4329–4335 (1996).

283. Sui, N. *et al.* Plasmon-controlled narrower and blue-shifted fluorescence emission in (Au@SiO2)SiC nanohybrids. *J. Nanoparticle Res.* **14**, 1004 (2012).

284. Mine, E., Yamada, A., Kobayashi, Y., Konno, M. & Liz-Marzán, L. M. Direct coating of gold nanoparticles with silica by a seeded polymerization technique. *J. Colloid Interface Sci.* **264**, 385–390 (2003).

285. Gu, S., Onishi, J., Mine, E., Kobayashi, Y. & Konno, M. Preparation of multilayered gold–silica–polystyrene core–shell particles by seeded polymerization. *J. Colloid Interface Sci.* **279**, 284–287 (2004).

286. Yang, P., Li, X., Zhang, R., Liu, N. & Zhang, Y. Nanocrystals Encapsulated in SiO₂ Particles: Silanization and Homogenous Coating for Bio Applications. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **13**, 1784–1788 (2013).

287. Bogush, G. H. & Zukoski, C. F. Studies of the kinetics of the precipitation of uniform silica particles through the hydrolysis and condensation of silicon alkoxides. *J. Colloid Interface Sci.* **142**, 1–18 (1991).

288. Bourgeat-Lami, E. & Lansalot, M. Organic/Inorganic Composite Latexes: The Marriage of Emulsion Polymerization and Inorganic Chemistry. in *Hybrid Latex Particles* (eds. van Herk, A. M. & Landfester, K.) vol. 233 53–123 (Springer Berlin Heidelberg, 2010).

289. Bourgeat-Lami, E. Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 1. Functionalization and dispersion of silica. *Polymer* **36**, 4385–4389 (1995).

290. Espiard, P. Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 2. Grafting process onto silica. *Polymer* **36**, 4391–4395 (1995).

291. Espiard, P. Poly(ethyl acrylate) latexes encapsulating nanoparticles of silica: 3. Morphology and mechanical properties of reinforced films. *Polymer* **36**, 4397–4403 (1995).

292. Zhang, K. *et al.* Monodisperse Silica-Polymer Core-Shell Microspheres via Surface Grafting and Emulsion Polymerization. *Macromol. Mater. Eng.* **288**, 380–385 (2003).

293. Zeng, Z., Yu, J. & Guo, Z.-X. Preparation of polymer/silica composite nanoparticles bearing carboxyl groups on the surface via emulsifier-free emulsion copolymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **43**, 2826–2835 (2005).

294. Nagao, D., Satoh, T. & Konno, M. A Generalized Model for Describing Particle Formation in the Synthesis of Monodisperse Oxide Particles Based on the Hydrolysis and Condensation of Tetraethyl Orthosilicate. *J. Colloid Interface Sci.* **232**, 102–110 (2000).

295. Francis, R., Joy, N., Aparna, E. P. & Vijayan, R. Polymer Grafted Inorganic Nanoparticles, Preparation, Properties, and Applications: A Review. *Polym. Rev.* **54**, 268–347 (2014).

296. Bourgeat-Lami, E. *et al.* Nucleation of Polystyrene Latex Particles in the Presence of <I>γ</I>-

Methacryloxypropyltrimethoxysilane: Functionalized Silica Particles. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 432–444 (2006).

297. D. Nguyen, Thèse, Université Bordeaux 1, 2008.

298. Bourgeat-Lami, E. & Lang, J. Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media. 9.

299. Bourgeat-Lami, E. & Lang, J. Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media. 16.

300. Corcos, F., Bourgeat-Lami, E., Novat, C. & Lang, J. Poly(styrene- b -ethylene oxide) copolymers as stabilizers for the synthesis of silica-polystyrene core-shell particles. *Colloid Polym. Sci.* **277**, 1142–1151 (1999).

301. Bourgeat-Lami, E., D'Agosto, F. & Lansalot, M. Synthesis of Nanocapsules and Polymer/Inorganic Nanoparticles Through Controlled Radical Polymerization At and Near Interfaces in Heterogeneous Media. in *Controlled Radical Polymerization at and from Solid Surfaces* (ed. Vana, P.) vol. 270 123–161 (Springer International Publishing, 2015).

302. Zgheib, N. *et al.* Cerium oxide encapsulation by emulsion polymerization using hydrophilic macroRAFT agents. *Polym Chem* **4**, 607–614 (2013).

303. Nguyen, D. *et al.* Pigment Encapsulation by Emulsion Polymerization Using Macro-RAFT Copolymers. *Langmuir* **24**, 2140–2150 (2008).

304. Daigle, J.-C. & Claverie, J. P. A Simple Method for Forming Hybrid Core-Shell Nanoparticles Suspended in Water. *J. Nanomater.* **2008**, 1–8 (2008).

305. Liu, H., Guo, J., Jin, L., Yang, W. & Wang, C. Fabrication and Functionalization of Dendritic Poly(amidoamine)-Immobilized Magnetic Polymer Composite Microspheres. *J. Phys. Chem. B* **112**, 3315–3321 (2008).

306. Bari, A. H., Jundale, R. B. & Kulkarni, Amol. A. Understanding the role of solvent properties on reaction kinetics for synthesis of silica nanoparticles. *Chem. Eng. J.* **398**, 125427 (2020).

307. Blinov, A. V. *et al.* Influence of the dispersion medium type in the sol-gel synthesis of silicon dioxide. in 040012 (2019). doi:10.1063/1.5138421.

308. Mine, E. & Konno, M. Secondary Particle Generation at Low Monomer Concentrations in Seeded Growth Reaction of Tetraethyl Orthosilicate. *J. Chem. Eng. Jpn.* **34**, 545–548 (2001).

309. Liu et Han - 2005 - Synthesis, Functionalization, and Bioconjugation o.pdf.

310. Rubio, J. & Kitchener, J. A. The mechanism of adsorption of poly(ethylene oxide) flocculant on silica. *J. Colloid Interface Sci.* **57**, 132–142 (1976).

311. Mathur, S. & Moudgil, B. M. Adsorption Mechanism(s) of Poly(Ethylene Oxide) on Oxide Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **196**, 92–98 (1997).

312. Voronin, E. F. *et al.* Interaction of poly(ethylene oxide) with fumed silica. *J. Colloid Interface Sci.* **279**, 326–340 (2004).

313. Bourgeat-Lami, E. *et al.* Synthesis of Polymer/Silica Hybrid Latexes by Surfactant-Free RAFT-Mediated Emulsion Polymerization. *Macromolecules* **49**, 4431–4440 (2016).

314. Mertoglu, M., Laschewsky, A., Skrabania, K. & Wieland, C. New Water Soluble Agents for Reversible Addition−Fragmentation Chain Transfer Polymerization and Their Application in Aqueous Solutions. *Macromolecules* **38**, 3601–3614 (2005).

315. Zhao, C.-S. *et al.* The preparation of copolymerized fluorescent microspheres of styrene using detergent-free emulsion polymerization. *Dyes Pigments* **82**, 134–141 (2009).

316. Bourgeat-Lami, E. & Lang, J. Encapsulation of Inorganic Particles by Dispersion Polymerization in Polar Media. 16.

317. Chalaye, S., Bourgeat-Lami, E., Putaux, J.-L. & Lang, J. Synthesis of composite latex particles filled with silica. *Macromol. Symp.* **169**, 89–96 (2001).

318. Juang, M. S.-D. & Krieger, I. M. Emulsifier-free emulsion polymerization with ionic comonomer. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **14**, 2089–2107 (1976).

319. Kim, J. H., Chainey, M., El-Aasser, M. S. & Vanderhoff, J. W. Emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene and sodium styrene sulfonate. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **30**, 171–183 (1992).

320. Ng, S. M., Koneswaran, M. & Narayanaswamy, R. A review on fluorescent inorganic nanoparticles for optical sensing applications. *RSC Adv.* **6**, 21624–21661 (2016).

321. Wolfbeis, O. S. An overview of nanoparticles commonly used in fluorescent bioimaging. *Chem. Soc. Rev.* **44**, 4743–4768 (2015).

322. Lu, A.-H., Salabas, E. L. & Schüth, F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, Protection, Functionalization, and Application. *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, 1222–1244 (2007).

323. Frackowiak, D. The Jablonski diagram. *J. Photochem. Photobiol. B* **2**, 399 (1988).

324. Aldred, M. P. *et al.* Light-Emitting Fluorene Photoreactive Liquid Crystals for Organic Electroluminescence. *Chem. Mater.* **16**, 4928–4936 (2004).

325. Schmidt-Mende, L. *et al.* Self-Organized Discotic Liquid Crystals for High-Efficiency Organic Photovoltaics. *Science* **293**, 1119–1122 (2001).

326. Shanmugananda Murthy, K., Ma, Q., Clark Jr., C. G., Remsen, E. E. & Wooley, K. L. Fundamental design aspects of amphiphilic shell-crosslinked nanoparticles for controlled release applications. *Chem. Commun.* 773–774 (2001) doi:10.1039/b100819f.

327. Motulsky, A. *et al.* Characterization and biocompatibility of organogels based on l-alanine for parenteral drug delivery implants. *Biomaterials* **26**, 6242–6253 (2005).

328. Wang, X., Xu, S. & Xu, W. Luminescent properties of dye–PMMA composite nanospheres. *Phys Chem Chem Phys* **13**, 1560–1567 (2011).

329. Haugland, R. P., Spence, M. T. Z., Johnson, I. D. & Basey, A. *The handbook: a guide to fluorescent probes and labeling technologies*. (Molecular Probes, 2005).

330. Wu, C., Zheng, Y., Szymanski, C. & McNeill, J. Energy Transfer in a Nanoscale Multichromophoric System: Fluorescent Dye-Doped Conjugated Polymer Nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* **112**, 1772–1781 (2008).

331. Maka, T., Romanov, S. G., Mller, M., Zentel, R. & Sotomayor Torres, C. M. Dye-Polymer-Opal Composites as Photonic Crystals. *Phys. Status Solidi B* **215**, 307–312 (1999).

332. Kaewsaneha, C., Bitar, A., Tangboriboonrat, P., Polpanich, D. & Elaissari, A. Fluorescent-magnetic Janus particles prepared via seed emulsion polymerization. *J. Colloid Interface Sci.* **424**, 98–103 (2014).

333. Thielbeer, F., Chankeshwara, S. V. & Bradley, M. Polymerizable Fluorescein Derivatives: Synthesis of Fluorescent Particles and Their Cellular Uptake. *Biomacromolecules* **12**, 4386–4391 (2011).

334. Reisch, A. & Klymchenko, A. S. Fluorescent Polymer Nanoparticles Based on Dyes: Seeking Brighter Tools for Bioimaging. *Small* **12**, 1968–1992 (2016).

335. Govindaiah, P. *et al.* Monodisperse and fluorescent poly(styrene-co-methacrylic acid-co-2-naphthyl methacrylate)/Fe3O4 composite particles. *J. Colloid Interface Sci.* **343**, 484–490 (2010).

336. Sosnowski, S., Feng, J. & Winnik, M. A. Dye distribution in fluorescent-labeled latex prepared by emulsion polymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **32**, 1497–1505 (1994).

337. Uğur, Ş., Yargı, Ö. & Pekcan, Ö. Temperature dependence of oxygen diffusion into clay-doped PS films. *Polym. Compos.* **31**, 77–82 (2010).

338. Xu, S., Tu, G. & Han, X. Water-soluble Fluorescent Nanospheres as Fluorosensor for Detection of Cu^{2+}. *Chem. Lett.* **32**, 916–917 (2003).

339. Stoerkler, T. *et al.* Excited-State Intramolecular Proton Transfer Dyes with Dual-State Emission Properties: Concept, Examples and Applications. *Molecules* **27**, 2443 (2022).

340. Achilefu, S. *et al.* Synthesis, In Vitro Receptor Binding, and In Vivo Evaluation of Fluorescein and Carbocyanine Peptide-Based Optical Contrast Agents. *J. Med. Chem.* **45**, 2003–2015 (2002).

341. Jose, J. & Burgess, K. Benzophenoxazine-based fluorescent dyes for labeling biomolecules. *Tetrahedron* **62**, 11021–11037 (2006).

342. Tian, F., Cheng, N., Nouvel, N., Geng, J. & Scherman, O. A. Site-Selective Immobilization of Colloids on Au Substrates via a Noncovalent Supramolecular "Handcuff". *Langmuir* **26**, 5323–5328 (2010).

343. Uğur, Ş., Yargı, Ö. & Pekcan, Ö. Oxygen diffusion into polystyrene–bentonite films. *Appl. Clay Sci.* **43**, 447–452 (2009).

344. Uğur, Ş., Yargı, Ö., Günister, E. & Pekcan, Ö. Poly (styrene) latex/modified Na-activated bentonite nanocomposite films: A fluorescence study. *Appl. Clay Sci.* **42**, 39–49 (2008).

345. Zu, G. *et al.* Nanogels with Selective Intracellular Reactivity for Intracellular Tracking and Delivery. *Chem. – Eur. J.* **26**, 15084–15088 (2020).

346. Govindaiah, P., Lee, S. J., Kim, J. H. & Cheong, I. W. Synthesis and characterization of poly(styrene-co-fluorescein O-methacrylate)/poly(N-isopropylacrylamide)–Fe3O4 core/shell composite particles. *Polymer* **52**, 5058–5064 (2011).

347. Gianotti, V. *et al.* On the Thermal Stability of PS- *b* -PMMA Block and P(S- *r* -MMA) Random Copolymers for Nanopatterning Applications. *Macromolecules* **46**, 8224–8234 (2013).

348. You, J. *et al.* Excimer Emission from Self-Assembly of Fluorescent Diblock Copolymer Prepared by Atom Transfer Radical Polymerization. *Chem. Mater.* **22**, 4426–4434 (2010).

349. Dehn, W. M. COMPARATIVE SOLUBILITIES IN WATER, IN PYRIDINE AND IN AQUEOUS PYRIDINE. *J. Am. Chem. Soc.* **39**, 1399–1404 (1917).

350. Ferrari, L., Rovati, L., Fabbri, P. & Pilati, F. Disposable Fluorescence Optical pH Sensor for Near Neutral Solutions. *Sensors* **13**, 484–499 (2012).

351. Ho, C. C., Keller, A., Odell, J. A. & Ottewill, R. H. Preparation of monodisperse ellipsoidal polystyrene particles. *Colloid Polym. Sci.* **271**, 469–479 (1993).

352. Brunauer, S., Emmett, P. H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309–319 (1938).

353. Kral, H., Rouquerol, J. & Sing, K. S. W. *Characterization of Porous Solids*. (Elsevier, 1988).

ELABORATION DE NANOPLASTIQUES MODELES AVEC ET SANS MARQUAGE PAR POLYMERISATION EN MILIEU DISPERSE ET ETUDE DE LEURS COMPORTEMENTS AVEC DES POLLUANTS

Dans l'environnement les déchets plastiques sont omniprésents à cause d'une surproduction mondiale et un déficit dans la gestion de ce type de déchet. Dans l'océan, sous l'action du soleil, des vagues ou encore de l'abrasion du sable ces déchets vont se dégrader en débris de plus petite dimension. Les plus petits débris plastiques de 1 à 1000 nm (nanoplastique) font l'objet de nombreuses interrogations de par leurs propriétés particulières (faible taille, importante surface spécifique). Néanmoins, un certain nombre de points sont encore à éclaircir sur cette catégorie de déchet comme leurs influences sur les écosystèmes. Cependant, il n'est pas possible de prélever les nanoplastiques directement depuis les milieux environnementaux à cause de leur faible taille et concentration. Dans ce contexte, le développement de particules modèles reproduisant les caractéristiques des nanoplastiques est primordiale afin de comprendre l'impacts qu'ils peuvent avoir sur l'environnement. Actuellement, la majorité des études sur le thème des nanoplastiques s'appuient sur des standards commerciaux ayant des propriétés relativement différentes des échantillons environnementaux. De plus, ces nanoparticules sont généralement constituées de divers additifs (stabilisants, tensioactifs …) afin d'assurer leurs conservations. Ces composants additionnels pouvant influencer les résultats des études de manière directe, l'utilisation de particule modèle vierge de tout additif semble alors la voie à privilégier

Dans le cadre de ces travaux nous proposons une méthode alternative permettant la synthèse de nanoparticule stable sans utilisation de tensioactif. Cette approche basée sur la copolymérisation du styrène avec un comonomère carboxylique en polymérisation en émulsion nous permets également de reproduire l'oxydation de surface des débris plastiques environnementaux. L'étude des différentes étapes du procédées : de la formation des particules jusqu'à leur grossissement nous a permis de mettre en évidence le phénomène de nucléation homogène des particules. Ce phénomène pouvant être influencé par le type de comonomère carboxylique dans la réaction nous permettant d'obtenir des particules modèle avec des propriétés finales modulable en termes de taille, de rugosité et/ou de densité de groupement acide en surface. Cette méthode a également été adapté pour générer des nanoplastiques modèles marqué sans risques de relargage avec un composant fluorescent ou métallique pour faciliter leur suivie dans des milieux biologiques ou environnementaux.

L'une des problématiques majeurs avec les nanoplastiques est leur importante grande surface spécifique. Cet important rapport surface -volume augment potentiellement leurs propriétés nocives via l'ab/adsorption et le transport de polluant chimiques tels que des élementes traces métallques ou des polluants organiques.

Dans ce contexte nous avons étudiés à quel point les nanoplastiques pouvaient être des vecteurs de polluant (organique et métallique) en étudiant les propriétés de sorption de ce type de polluant à la surface des nanoplastiques modèles réalisés préalabement.

Mots-clés: Nanoplastiques modèles, polymerisation en émulsion sans tensioactif, marquage métallique, marquage fluorescent, polluants métalliques, polluants organiques, effet trojan.

Plastics originating from weathering of large fragments are nowadays a major source of concern in the scientific community owing to their potential negative impact on biological and environmental matrices. Despite the considerable works already done on the domain, important questions remain unanswered : how to sample and quantify the smallest part of the plastic debris, called nanoplastics (size lower than 1 µm) in aquatic ecosystem and what are their behaviour and fate in environmental and biological media. To fill the lack of knowledge onto the non-obtainable environmental NPTs, submicronic particles are used as model material in a first approach to develop new analytical technics and protocols in order to study the impact of such category of waste. Nowadays, commercially available nanoparticles are largely used to this purpose. This becomes questioning as many of these commercial particles incorporates additives, surfactants, or preservatives to ensure their conservation, the latter may alter the properties of the sample especially in terms of (eco)toxicity.In this context we propose the elaboration of nanoplastic model material with an alternative method based on the copolymerization of a hydrophobic monomer (styrene) with a carboxylic monomer in emulsion polymerization without emulsifier. This method allows to mimic the oxidized surface properties of the weathered plastic debris. The study of the different steps of the process: from the formation of the particles to their growth allowed us to highlight the phenomenon of homogeneous nucleation of the particles. This phenomenon can be influenced by the type of carboxylic comonomer in the reaction allowing us to obtain model particles with modulable size, roughness and/or density of carboxylic group on the surface. This method has also been adapted to generate labeled model nanoplastics to facilitate their monitoring in biological or environmental media. The particles are labeled without any risk of leaks using either a fluorescent or metallic label.

One of the major problems with nanoplastics is their incredibly high surface area; this important surface to volume ratio is expected to increase their toxicity throughout the ab/adsorption and transport of chemical co-pollutant such as heavy metals or persistent organic pollutants (POPs). In this context, we also studied the interactions between nanoplastics model material

Keywords: Nanoplastics, model material, emulsion polymerization without emulsifier, metallic labelling, fluorescent labelling, metallic pollutants, organic pollutants, trojan effect