

# Caractérisation de l'activité interfaciale et du comportement auto-associatif de copolymères à blocs amphiphiles : application à la formulation d'émulsions Eau/CO<sub>2</sub> supercritique pour la précipitation réactive de CaCO<sub>3</sub>

Pierre LEGOUT<sup>1,2</sup>, Olivier COLOMBANI<sup>2</sup>, Guillaume LEFEVBRE<sup>1</sup>, Marie BONNIN<sup>1</sup>,  
Jean-Christophe GIMEL<sup>1</sup>, Benoit MAXIT<sup>3</sup>, Lazhar BENYAHIA<sup>2</sup>, Sylvain BOJ<sup>3</sup>,  
Patrick SAULNIER<sup>1</sup>, Brice CALVIGNAC<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Micro et Nanomedecines Translationnelles, MINT, UNIV Angers, UMR INSERM 1066, UMR CNRS 6021, Angers, France

<sup>2</sup>Institut des Molécules et des Matériaux du Mans, Le Mans Université / CNRS UMR 6283, France

<sup>3</sup>Cordouan Technologies, France

[Pierre.legout@univ-angers.fr](mailto:Pierre.legout@univ-angers.fr)

## Résumé :

Le carbonate de calcium (CaCO<sub>3</sub>) est un matériau largement utilisé dans l'industrie comme adjuvant, agent de charge ou pigment... Il existe deux technologies de production du carbonate de calcium, soit par broyage (carbonate de calcium broyé : CCB) ou par précipitation (carbonate de calcium précipité : CCP). L'avantage du CCP est que sa morphologie, porosité ou taille peuvent être contrôlées via des procédés de fabrication spécifiques<sup>1,2</sup> en vue d'applications à haute valeur ajoutée comme l'encapsulation et le relargage de molécules d'intérêts. Aujourd'hui, ces procédés restent toutefois coûteux en raison des technologies utilisées, du nombre d'opérations unitaires plus élevé et de la gestion des déchets associés par rapport au simple procédé de broyage. Dans le cadre du projet Carbogreen (programme régional SPEED, Pays de Loire), nous proposons d'étudier un procédé de carbonatation<sup>3</sup> par émulsification en phase CO<sub>2</sub> supercritique pour l'élaboration de particules de CCP aux caractéristiques contrôlées (polymorphisme, taille et structure). Ce procédé repose sur la formulation d'une émulsion Eau/CO<sub>2</sub> (E/C) dont la stabilisation est assurée par l'utilisation d'un copolymère amphiphile. Dans la littérature, différents copolymères ont été utilisés pour stabiliser des émulsions E/C<sup>4</sup>. Les tensioactifs fluorés sont très performants<sup>5</sup> de par leur CO<sub>2</sub>-philie élevée mais sont toxiques. A l'inverse, les Pluronic® (copolymères à base de polyoxyde d'éthylène (POE) et de polyoxyde de propylène (POP)<sup>6</sup>) sont peu toxiques mais moins performants. Par ailleurs, des copolymères à blocs de type PDMS-b-POEGMA présentent également un intérêt de substitution qui est renforcé par le fort caractère CO<sub>2</sub>-phile du bloc PDMS. À ce stade du projet, nous nous sommes focalisés sur (i) la synthèse à façon des copolymères à blocs à base de PDMS et (ii) l'étude comparative de leur activité interfaciale E/C avec celles de copolymères commerciaux Pluronic® en vue de leur utilisation pour le contrôle de l'émulsion et de la stabilisation des gouttelettes aqueuses constituant le siège de la carbonatation. Le travail présenté est centré sur l'étude de copolymères de type PDMS<sub>14</sub>-b-POEGMA<sub>x</sub> (Fig.1) synthétisés par polymérisation radicalaire par désactivation réversible de centres actifs (PRDR) de type RAFT<sup>7</sup>. Ce type de copolymères est thermo-répondant, et cette fonctionnalité permet de les précipiter par chauffage (entre 55 et 60°C) à la fin de la réaction de carbonatation dans le but de les recycler. L'étude de leur comportement tensioactif<sup>8</sup> PDMS<sub>14</sub>-b-POEGMA<sub>x</sub> a été réalisée (Fig.2), et corrélée à l'effet de leur structure moléculaire, en étudiant l'interface E/C au moyen d'un tensiomètre à goutte pendante sous pression (développé au laboratoire MINT). En comparaison, une étude similaire sur des Pluronic® a été réalisée et la stabilité des émulsions a été étudiée à l'échelle macroscopique. Enfin, nous avons caractérisé distinctement les phases du système E/C par des mesures cinétiques de diffusion dynamique de lumière *in situ* (technique DLS Cordouan, modèle Vasco Kin). Ceci a permis de suivre le comportement et de caractériser les microémulsions C/E et/ou les auto-assemblages de copolymères en phase aqueuse sous forme de micelles à dynamique lente en fonction des conditions opératoires : concentration de copolymère, pression, température et fraction volumique de l'émulsion. Ce travail fondamental sera corrélé ultérieurement aux caractéristiques des particules de CaCO<sub>3</sub> obtenues par le procédé éco-responsable d'émulsification/précipitation réactive en milieu CO<sub>2</sub> supercritique.

**MOTS-CLES DU THEME « ENJEUX METHODOLOGIQUES ET DEVELOPPEMENTS ACTUELS EN GENIE DES PROCEDES » :** *Génie des interfaces, Formulation, Fluides supercritiques*

**MOTS-CLES LIBRES :** *Tensioactifs, CO<sub>2</sub> supercritique, Carbonate de Calcium, DLS, Émulsion.*

**FIGURES :**

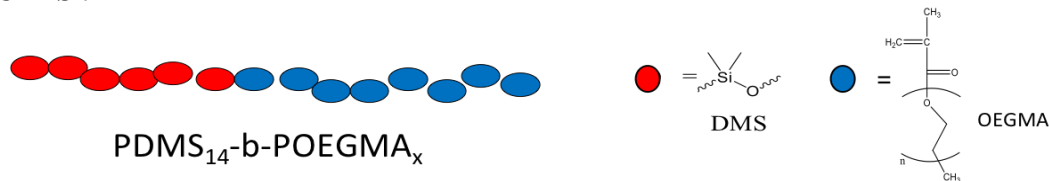


Fig. 1. Polymères diblocs amphiphiles de type PDMS<sub>14</sub>-b-POEGMA<sub>x</sub>

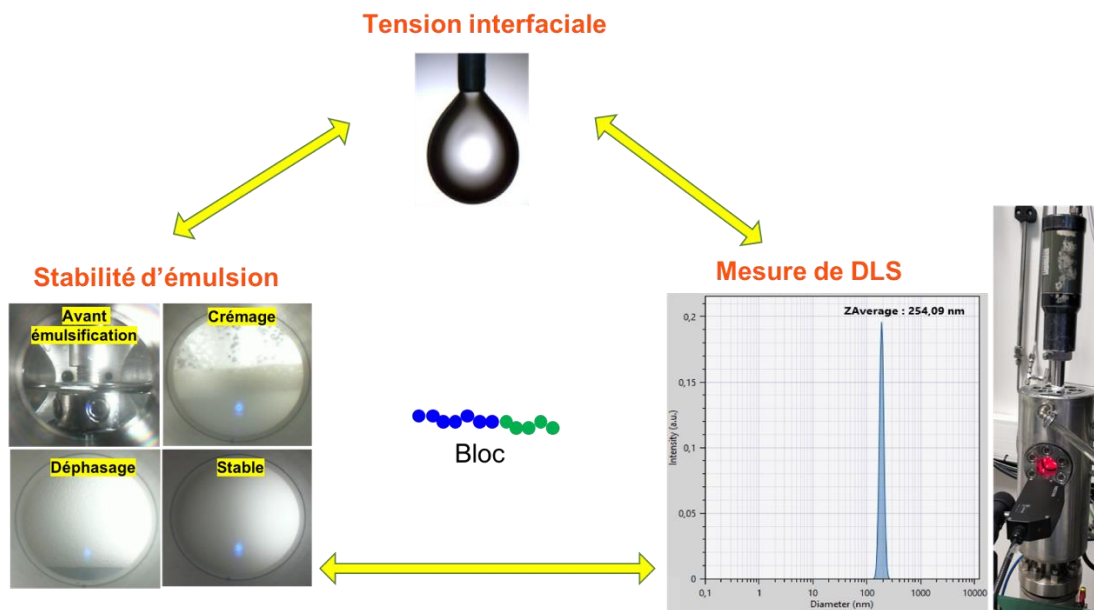


Fig. 2. Étude du comportement du système Eau/CO<sub>2</sub> en présence de copolymères à blocs amphiphiles

**RÉFÉRENCES:**

- 1) Han, Y. S.; Hadiko, G.; Fuji, M.; Takahashi, M. Effect of flow rate and CO<sub>2</sub> content on the phase and morphology of CaCO<sub>3</sub> prepared by bubbling method. *J. Cryst. Growth* **2005**, 276 (3–4), 541-548.
- 2) Basset, D.; Barralet, J. In *Control of Calcium Carbonate Crystallization by a Serum Protein*, OCCAM-Fields-MITACS Biomedical Problem Solving Workshop, **2009**
- 3) Beuvier, T.; Calvignac, B.; Jean-Robert Delcroix, G.; Kien Tran, M.; Kodjikian, S.; Delorme, N.; Bardeau, J.-F.; Gibaud, A.; Boury, F. Synthesis of hollow vaterite CaCO<sub>3</sub> microspheres in supercritical carbon dioxide medium. *Journal of Materials Chemistry* **2011**, 21 (26), 9757-9761
- 4) Harrison, K.; Goveas, J.; Johnston, K. P.; O'Rear, E. A. Water-in-Carbon Dioxide Microemulsions with a Fluorocarbon-Hydrocarbon Hybrid Surfactant. *Langmuir* **1994**, 10 (10), 3536-3541
- 5) Chen, X.; Adkins, S. S.; Nguyen, Q. P.; Sanders, A. W.; Johnston, K. P. Interfacial tension and the behavior of microemulsions and macroemulsions of water and carbon dioxide with a branched hydrocarbon nonionic surfactant. *The Journal of Supercritical Fluids* **2010**, 55 (2), 712-723
- 6) Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. Living Free-Radical Polymerisation by Reversible addition-Fragmentation Chain Transfert *Macromolecules*, **1998**, 31, 5559-5562,
- 7) Duong, T.H, Bressy, C, Well-defined diblock copolymers of poly(*tert*-butyldimethylsilylmethacrylate) and poly(dimethylsiloxane) synthesized by RAFT polymerization. *Polym*, **2014**, 55, 39-47,
- 8) Da Rocha, S. R. P., Harrison, K. L. & Johnston, K. P. Effect of Surfactants on the Interfacial Tension and Emulsion Formation between Water and Carbon Dioxide. *Langmuir*, **1999**, 15, 419–428.