

## **Les opacifiants polymériques**

Lorraine Claudel

*E.I.3 Option MiDiFAB*

*Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Av. Général Leclerc, 35700 Rennes*

*Soumis le 20.1.2005; accepté le 2.2.2005*

---

**Résumé :** Les opacifiants polymériques sont des latex qui, ajoutés à une formulation, lui confèrent de meilleures propriétés optiques (aspect dense et homogène). Ces latex sont fabriqués par polymérisation en émulsion en phase aqueuse et leur pouvoir opacifiant est lié à leur efficacité à diffuser efficacement la lumière. On les retrouve dans une grande variété de produits de grande consommation, tels que les cosmétiques, savons, gels douches, shampoings, produits vaisselles, détergence... Leur introduction dans une formule présente un enjeu important. En tant que colloïdes, les particules de latex doivent être parfaitement stabilisées au cours du temps tout en préservant les caractéristiques physiques requises du produit fini (efficacité, non toxicité). Leur stabilisation est d'origine stérique ou électrostatique (répulsions). Les latex les plus utilisés sont des copolymères à base de styrène. Ils peuvent être anioniques, non ioniques, ou encore cationiques, mais de leur nature dépendront leurs domaines d'application.

---

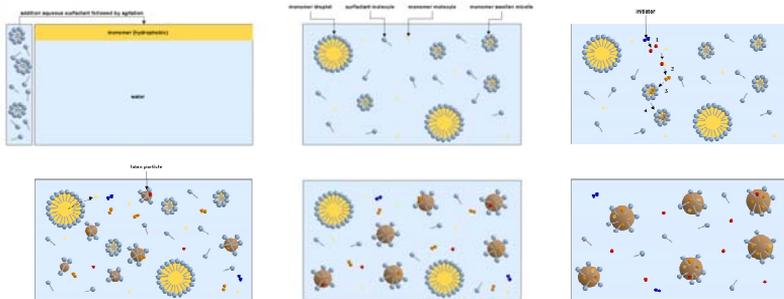
### **Rôle, applications et description des opacifiants**

De nombreux produits de grande consommation tels que les produits de soin corporel (shampoings, gels douches, soins pour cheveux...), les produits d'entretien (détergence, nettoyage des sols), ou encore les peintures industrielles (peintures, laques, vernis), contiennent des opacifiants [1]. Le rôle de ces opacifiants est essentiellement de donner à ces produits un aspect plus dense, plus crémeux et homogène. Ainsi, le consommateur aura le sentiment d'utiliser un produit plus concentré et éventuellement plus efficace.

Les opacifiants polymériques sont des latex synthétiques obtenus par polymérisation en émulsion en phase aqueuse (Figure 1 et cours Tanja Pott 2<sup>ème</sup> année). Leur dispersion dans une formule augmente de façon importante la turbidité du milieu. A l'extrême, le milieu devient opaque. Ils sont aujourd'hui très répandus et tendent à remplacer les opacifiants inorganiques tels que le dioxyde de titane, très cher. Efficaces à de très faibles proportions (0.1 à 1% ajoutés à une formule), les latex sont aujourd'hui les opacifiants les plus rentables, et inégalables d'un point de vue qualité/prix [2].

Leur formulation est simple. Ils sont directement dispersés à température ambiante sous agitation. Considérés comme additifs secondaires dans une formule, ils y sont toujours introduits en dernier lieu au même titre que les colorants et après ajustement du pH final et ne doivent en aucun cas affecter la stabilité et les propriétés de la formulation.

De plus, la polymérisation en émulsion permettant un bon contrôle sur la morphologie des latex, il est possible de fabriquer des opacifiants particulièrement efficaces. Il existe ainsi des latex dits



**Figure 1 : Présentation schématique de la formation des latex par polymérisation en émulsion. Reproduit avec permission du cours de T. Pott "Polymères colloïdaux" en E.I.2.**

"creux" ou encore "multicouches". Ils ont la particularité d'être constitués de "zones" d'air (Figure 2) qui jouent un rôle fondamental. En effet, lorsque les rayons lumineux passent à travers un matériau d'indice différent, ils sont diffusés. Or, ces latex ont l'avantage de posséder plusieurs interfaces séparant des couches d'indices de réfraction différents. Plus le nombre de d'interfaces sera grand, plus l'opacifiant sera efficace. Par exemple, dans la cas d'un latex creux, le rayon lumineux est susceptible de rencontrer 4 interfaces [3]. Il en est de même pour des latex "multicouches" constitués de couches concentriques d'air intercalées dans la matière polymérique [4]. Plus difficiles à fabriquer et donc plus chers, leurs applications seront plus restreintes.

## **Les opacifiants en formulation**

### **Les problèmes de compatibilité / stabilisation colloïdale**

Lorsque des particules solides sont dispersées dans un milieu liquide, deux phénomènes peuvent provoquer une agrégation des particules (floculation) susceptibles de mettre en péril l'état dispersé : lors des chocs, les particules peuvent rester en contact sous l'effet d'interactions attractives particule – particule ou en raison de l'effet lyophobic (mauvaise mouillabilité par la phase liquide).

Les latex sont des colloïdes thermodynamiquement instables en solution. De plus, il faut tenir compte de tous les ingrédients intervenants dans une formule, c'est-à-dire les différents tensioactifs, les sels, les charges etc... Il en résulte que le type d'électrolyte, la force ionique ou encore le pH sont autant de paramètres qui influencent la stabilité et donc l'efficacité des opacifiants. Or, la dispersion des latex ne doit pas perturber la stabilité dans le temps de la formulation (pas de sédimentation), et doit surtout apporter une force opacifiante satisfaisante et invariable. Il faut donc éviter les phénomènes d'agrégation, floculation et sédimentation, qui induiraient une perte de la force opacifiante.

La description de la stabilité des dispersions solides doit faire intervenir deux phénomènes concurrents : l'attraction (van des Waals par exemple) et le répulsion (de double couche ionique par exemple). Nous verrons ainsi 2 modes de stabilisation importants, la stabilisation électrostatique et la stabilisation stérique.

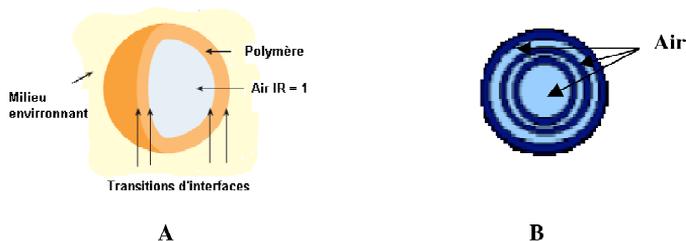


Figure 2 : Représentation schématique d'une particule de latex « creux » (A) et d'une particule de latex « multicouches » (B)

*La stabilisation électrostatique* (théorie DLVO) a lieu pour des particules de latex dont la surface est chargée. Les espèces ioniques en solution forment une double couche à la surface des sphères de latex. La pénétration des couches diffuses peut induire une répulsion telle que les particules ne peuvent pas s'approcher suffisamment pour développer des interactions attractives de van der Waals. L'énergie de répulsion de couches dépend d'une part de la charge de surface, et d'autre part de la longueur de Debye. Le potentiel d'interaction entre particules résulte d'une interaction attractive de type van der Waals et d'une interaction répulsive de type double couche ionique. Selon que l'une ou l'autre des interactions l'emporte, le système est soit protégé contre la floculation ( $vdW < \text{répulsion}$ ), soit capable d'une floculation réversible par agitation douce ( $vdW \sim \text{répulsion}$ ), soit instable car sujet à une floculation irréversible ( $vdW > \text{répulsion}$ ).

*La stabilisation stérique* : pour éviter la floculation, on peut modifier l'interface du latex en y "greffant" des chaînes polymériques. Il faut que ces chaînes soient solubles ou "aiment" le solvant. Elles seront préférentiellement non chargées pour encore une fois éviter les phénomènes de coagulation avec les autres espèces ioniques présentes. Pour greffer ces chaînes sur les particules de latex il faut que la surface soit fonctionnalisée par des groupements capables d'amorcer la polymérisation radicalaire. Le meilleur moyen de fonctionnaliser des particules de latex synthétique est l'utilisation de comonomères fonctionnels. Si les particules sont réticulées et seule leur surface est fonctionnalisée, l'amorçage d'un monomère hydrosoluble permet de préparer des particules à chevelure hydrophile d'épaisseur bien définie. Une autre technique consiste en l'adsorption de polymères amphiphiles à la surface. Plus ces chaînes lyophiles seront longues, plus les répulsions stériques seront importantes, et meilleure sera la protection contre la floculation. Toutefois, dans le cas de chaînes trop longues, il existe un risque de floculation par pontage (les cohésions latex – latex l'emportent sur les cohésions latex – solvant).

## Exemples d'opacifiants couramment utilisés : styrène/acrylate et styrène/acrylamide

L'utilisation d'homopolymères en bon solvant provoquerait un risque de floculation par déplétion alors que l'utilisation d'homopolymère en mauvais solvant provoquerait un risque de floculation par pontage. Utiliser des hétéropolymères présente un grand intérêt. En effet, le solvant peut permettre que l'un des monomères soit en bon solvant, alors que le second reste en mauvais solvant. Selon le même principe que pour la stabilité stérique, les portions de polymère restant en bon solvant adoptent pour

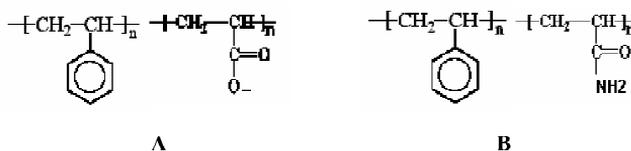


Figure 3 : Copolymères styrène / acrylate (A) et styrène / acrylamide pH non acide (B)

leur part une configuration visant à rendre maximum le contact polymère – solvant. Ce comportement partagé du polymère induit la formation de "cheveux" fixés à la surface de la particule de latex.

Les latex opacifiants styrène / acrylate et styrène / acrylamide sont des hétéropolymères utilisés dans de très nombreuses applications à la fois pour les soins personnels que pour le domaine de la détergence. Ils sont obtenus par polymérisation en émulsion en phase aqueuse également à partir de monomères styrènes et acrylates ou acrylamides (Figure 3). Ils peuvent être anioniques (acrylate / styrène), non ioniques (styrène / acrylamide à pH neutre) ou cationiques (styrène / acrylamide à pH acide) ce qui rendra leurs domaines d'application différents. Les monomères acrylate et acrylamide sont les parties les plus lyophiles (elles tendent à s'étendre dans l'eau).

Typiquement, les hétéropolymères styrène / acrylate seront utilisés dans des formules employant des tensioactifs anioniques, c'est-à-dire la grande majorité des produits de soin ou de nettoyage. Quant aux hétéropolymères styrènes / acrylamide, on les retrouvera dans des systèmes dotés de tensioactifs cationiques. Ils se retrouveront typiquement dans les produits de soin pour cheveux (après-shampoings). Il y a en effet moins de risque de coagulation avec les espèces anioniques [5] [6].

En définitive, l'enjeu le plus important dans l'utilisation des opacifiants repose sur la stabilité de la formulation. Malgré les différentes techniques possibles de stabilisation des latex, les recherches actuelles s'intéressent à des opacifiants tout aussi efficaces et dont les différents paramètres extérieurs (pH, salinité) n'auraient aucune influence sur la stabilité du système.

Remerciements : Je remercie Philippe Méléard et Tanja Pott pour leurs commentaires formateurs concernant ce projet

## Références

- [1] [http://www.cdnpaint.org/facts\\_f.html](http://www.cdnpaint.org/facts_f.html) (consulté octobre 2004)
- [2] <http://interpolymer.com/contentmgr/showdetails.php/id/81> (consulté novembre 2003)
- [3] [http://www.rhpersonalcare.com/pdf/SunSpheres\\_PersonalCare.pdf](http://www.rhpersonalcare.com/pdf/SunSpheres_PersonalCare.pdf)
- [4] [http://www.kcpc.usyd.edu.au/resources/IUPAC\\_polym\\_coll\\_terminology.pdf](http://www.kcpc.usyd.edu.au/resources/IUPAC_polym_coll_terminology.pdf) (Projet de Stanislas Slomkowsky intitulé : "Terminology of Polymerization Processes and Polymers in Dispersed Systems", 27 octobre 2003)
- [5] <http://interpolymer.com/products/opacifiers.php> (consulté octobre 2004)
- [6] <http://interpolymer.com/products/households.php> (consulté octobre 2004)