

**THESE EN COTUTELLE**

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

et

devant l'UNIVERSITE DE LETTONIE - RIGA

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 30 mars 1992)

par

**Iveta UZULINA**

**SYNTHESE DE TENSIOACTIFS POLYMERISABLES.  
APPLICATION EN POLYMERISATION EN EMULSION ET  
EN POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE**

soutenue le 22 juin 2001 devant la commission d'examen

Jury : M. Chaumont (Président)  
Mme Charleux (Rapporteur)  
M. Mestach (Rapporteur)  
Mme Abele  
M. Claverie  
M. Guyot  
M. Zicmanis

# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON I

Président de l'Université	M. le Professeur DECHAVANNE
Vice-Président Fédération Santé	M. le Professeur J.DOURY
Vice-Président Fédération Sciences	M. le Professeur R.GARRONE
Vice-Président du Conseil Scientifique	M. le Professeur J.REMILLIEUX
Vice-Présidents Recherche	MM. les Professeurs J. CHEVALEYRE et D. REVEL
Vice-Président Etudes Doctorales	M. le Professeur J.F. MORNEX
Vice-Président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur D. DEBOUZIE
Secrétaire Général	M. J.P. BONHOTAL

## FEDERATION SANTE

### Composantes

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec	Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche	Directeur : M. le Professeur X. MARTIN
UFR de Médecine Lyon-Nord	Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE
UFR de Médecine Lyon-Sud	Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY
UFR d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur J.DOURY
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : M. le Professeur C.COLLOMBEL
Institut Techniques de Réadaptation	Directeur : Mme le Professeur D. BOISSON
Département de Formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. le Professeur J.F. MORNEX
Département de Formation à la Recherche et à l'Evaluation Pédagogiques	Directeur : M. le Professeur M.LAVILLE

## FEDERATION SCIENCES

### Composantes :

UFR de Physique	Directeur : M. le Professeur J.L. VIALLE
UFR de Biologie	Directeur : M. le Professeur G. BOSQUET
UFR de Mécanique	Directeur : M. le Professeur J.N. GENGE
UFR de Génie Electrique et des Procédés	Directeur : M. le Professeur G. GILLES
UFR Sciences de la Terre	Directeur : M. le Professeur S. ELMI
UFR de Mathématiques	Directeur : M. le Professeur Y. KERBRAT
UFR d'Informatique	Directeur : M. le Professeur D. VANDORPE
UFR de Chimie Biochimie	Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF
UFR STAPS	Directeur : M. P. THIRIET Maître de Conférences
Observatoire de Lyon	Directeur : M. le Professeur R. BACON
Institut des Sciences et des Techniques de l'Ingénieur de Lyon	Directeur : M. le Professeur J.P. PUAUX
Département de 1 <sup>er</sup> cycle Sciences	Directeur : M. J.C. DUPLAN
IUT A	Directeur : M. le Professeur M. ODIN
IUT B	Directeur : M. le Professeur G. MAREST
Institut de Science Financière et d'Assurances	Directeur : M. le Professeur D. SERANT

05/12/2000

# REMERCIEMENTS

Je remercie Monsieur Roger SPITZ, le directeur du Laboratoire de Chimie et des Procédés de Polymérisation, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire.

Je tiens tous mes remerciements aux directeurs de ma thèse Messieurs Alain GUYOT et Jérôme CLAVERIE à Lyon et Monsieur Andris ZICMANIS à Riga. Je les remercie donc de la confiance qu'ils m'a portée et de ses soutiens permanents pendant ces trois ans.

J'adresse tous mes remerciements à Madame Bernadette CHARLEAUX de l'Université Paris VI et à Monsieur Dirk MESTACH de la société AKZO NOBEL à Bergen op Zoom (Pays Bas) d'avoir accepté de juger ce travail ainsi qu'à Monsieur Philippe CHAUMONT de l'Université Claude Bernard Lyon I d'avoir présidé le jury.

Ce thèse a fait une partie d'un projet de recherche européen (Brite Euram Polysurf). J'ai pu assister aux réunions de ce projet dans toute l'Europe et rencontrer de nombreux personnes de plusieurs laboratoires universitaires et industriels. Je citerai Katinka SCHIPPER et Dirk MESTACH de la société AKZO NOBEL, Klaus TAUER du Max Plank Institute à Golm, Ann Charlotte HELLGREN de l'Institut de Surface de Stöckholm, Marianne JONSSON-HALL de la société SCA GRAPHICS, Catherine GAUTHIER du GEMPPM de l'INSA Lyon, Dorian PIERRE de la société VINAMUL, Michael MONTEIRO de l'Université Technique d'Eindhoven et Barry SHELMERDINE de la société ACROS.

Je tiens à remercier Marie France CADOT du Centre de RMN de l'école CPE pour les nombreux spectres RMN. Je tiens également à remercier Christian NOVAT pour les nombreux chromatogrammes de GPC et séances de microscopie et Christian GRAILLAT pour sa disponibilité et ses conseils pratiques.

Je remercie particulièrement Silvija pour son encouragement et son soutien permanent pendant ses trois années de ma thèse ainsi que pendant la rédaction.

La soutien de ma famille et de mes amis en Lettonie durant ces trois années passées très loin de chez moi a été inoubliable. Je les tous remercie chaleureusement.

Mes remerciements vont aussi à mes collègues du laboratoire, à Rémi, Kathy, Sophie, Catherine, Nicole, Claire, Benjamin, David, Darren, Saba (mes collègues du bureaux pendant ces trois années), à Montse, Keltoum, Rosario, Salima, Magda, Françoise et Solweig (pour son aide énorme à la fin de ma thèse), à Béa et Sylvie (pour toutes questions administratives), ainsi qu'à Alex (je souviendrai toujours le chanson qu'il m'a chanté), Djallel, Nida, Karine, Béa, Martine, Fernande et Christophe, Elodie, Sandrine, Sylvie, José-Luiz, Jean-Pierre, David, Vincent, Fred, Eric, Menno, Nicolas, Julien. Merci à Tous!

**TABLE DES MATIERES**

<b>INTRODUCTION GENERALE.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 REVUE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>5</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>7</b>
<b>I-1. POLYMERISATION EN EMULSION.....</b>	<b>7</b>
I-1.1. Caractéristiques générales de la polymérisation en émulsion.....	7
I-1.2. Principales étapes de la polymérisation en émulsion.....	8
I-1.2.1. La nucléation.....	9
a) La nucléation micellaire.....	9
b) La nucléation homogène.....	10
c) La nucléation coagulative.....	10
I-1.2.2. L'état stationnaire.....	11
I-1.2.3. L'étape terminale.....	11
<b>I-2. TENSIOACTIFS.....</b>	<b>12</b>
I-2.1. Définition et classification des tensioactifs.....	12
I-2.2. Propriétés des tensioactifs.....	13
I-2.3. Inconvénients des tensioactifs.....	14
<b>I-3. STABILISATION DES PARTICULES.....</b>	<b>15</b>
I-3.1. Stabilisation électrostatique.....	15
I-3.2. Stabilisation stérique.....	17
I-3.3. Stabilisation électrostérique.....	18
<b>I-4. TENSIOACTIFS REACTIFS.....</b>	<b>18</b>
I-4.1. Notions et classement de tensioactifs réactifs.....	18
I-4.2. Avantages des tensioactifs réactifs.....	19
<b>I-5. SURFMERS.....</b>	<b>20</b>
I-5.1. Surfmers ioniques.....	20
I-5.1.1. Anioniques.....	21
I-5.1.2. Cationiques et zwitterioniques.....	30
I-5.2. Surfmers non ioniques.....	34
I-5.3. Surfmers maléiques.....	41
I-5.3.1. Maléates ioniques.....	41
I-5.3.2. Maléates non ioniques.....	49
I-5.4. Conclusion.....	52
<b>I-6. SYNTHÈSE DES TENSIOACTIFS MALEIQUES, HISTORIQUE.....</b>	<b>54</b>
I-6.1. Esters de l'acide maléique.....	55
I-6.2. Esters sulfosucciniques.....	59
I-6.3. Conclusion.....	60
<b>I-7. MÉTHODES D'ACTIVATION DU GROUPE CARBOXYLIQUE.....</b>	<b>61</b>
I-7.1. La méthode des carbodiimides.....	62

I-7.2. Méthode des esters activés.....	64
I-7.2.1. Les esters phénoliques.....	64
I-7.2.2. Hydroxylamines substituées.....	66
I-7.2.3. Les réactions transestérification.....	67
I-7.3. Méthodes des anhydrides mixtes.....	68
I-7.3.1. Anhydrides mixtes.....	68
I-7.3.2. Anhydrides symétriques.....	69
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</b>	<b>71</b>
<b><u>CHAPITRE 2</u> SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DES TENSIOACTIFS REACTIFS.....</b>	<b>75</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>77</b>
<b>II-1. NOUVELLES SYNTHÈSES DE TENSIOACTIFS RÉACTIFS.....</b>	<b>78</b>
II-1.1. Tensioactifs anioniques.....	78
II-1.2. Tensioactifs non ioniques.....	85
II-1.2.1. Amidesters maléïques.....	85
a) Réactions d'activation du groupe carboxylique des hémiesters.....	86
b) Réactions du groupe carboxylique activé avec les amines.....	88
II-1.2.2. Diesters maléïques.....	90
<b>II-2. CARACTERISATION DE TENSIOACTIFS.....</b>	<b>92</b>
II-2.1. Analyse élémentaire.....	92
II-2.2. Détermination de la concentration micellaire critique.....	93
II-2.2.1. Tensioactifs anioniques.....	93
II-2.2.2. Tensioactifs non ioniques.....	95
<b>II-3. CONCLUSIONS.....</b>	<b>95</b>
Partie expérimentale.....	96
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>102</b>
<b><u>CHAPITRE 3</u> POLYMERISATION EN EMULSION. CARACTERISATION DES LATEX.....</b>	<b>103</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>105</b>
<b>III-1. POLYMERISATION RADICALAIRE EN EMULSION.....</b>	<b>105</b>
III-1.1. Caractérisation du système.....	105
III-1.1.1. Caractéristiques des monomères utilisés.....	106
III-1.1.2. Amorçage.....	107
<b>III-2. POLYMERISATION EN REACTEUR FERME.....</b>	<b>108</b>
III-2.1. Tensioactifs anioniques.....	108
III-2.1.1. Performance des tensioactifs anioniques.....	108
III-2.1.2. Influence de la quantité de tensioactif (MAEM).....	111

III-2.1.3. Influence de la quantité d'amorceur.....	111
III-2.2. Tensioactifs non ioniques.....	112
III-2.3. Conclusion.....	115
<b>III-3. POLYMERISATION ENSEMENCEE EN PROCEDE SEMICONTINU.....</b>	<b>115</b>
III-3.1. Description du procédé.....	115
III-3.2. Tensioactifs anioniques.....	116
III-3.3. Tensioactifs non ioniques.....	119
III-3.4. Conclusion.....	121
<b>III-4. CARACTERISATION DES LATEX ET DES POLYMERES.....</b>	<b>122</b>
III-4.1. Microscopie électronique à transmission.....	122
III-4.2. Dosage conductimétrique des groupes acides.....	125
III-4.2.1. Hydrolyse des latex.....	128
III-4.3. Mesure du taux de greffage par précipitation dans l'acétone.....	129
III-4.4. Analyses élémentaires des polymères.....	132
III-4.5. Tests de stabilité.....	134
III-4.5.1. Description des tests.....	134
a) Tests aux électrolytes.....	134
b) Cycle gel/dégel.....	135
c) Test à l'éthanol.....	135
III-4.5.2. Résultats des tests de latex préparés avec des tensioactifs anioniques.....	135
III-4.5.3. Résultats des tests de latex préparés avec des tensioactifs non ioniques.....	138
III-4.6. Masses molaires des polymères.....	140
III-4.7. Quantité de gel et densité de réticulation.....	142
III-4.8. Températures de transition vitreuse des polymères.....	145
III-4.9. Filmification observée par microscopie à force atomique.....	147
III-4.10. Spectroscopie électronique pour analyse chimique (ESCA).....	148
III-4.11. Conclusion.....	149
Partie expérimentale.....	151
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	153
<b>CHAPITRE 4 POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE.....</b>	<b>155</b>
<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>157</b>
<b>IV-1. POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE.....</b>	<b>157</b>
IV-1.1. Rappels bibliographiques.....	157
IV-1.1.1. Définition.....	157
IV-1.1.2. Différents procédés.....	158
IV-1.1.3. Caractéristiques d'une polymérisation vivante.....	158
IV-1.1.4. Polymérisations radicalaires contrôlées.....	160
<b>IV-2. TRANSFERT REVERSIBLE PAR ADDITION FRAGMENTATION (RAFT).162</b>	
IV-2.1. Description cinétique du procédé RAFT.....	163
IV-2.2. Détermination de la constante de transfert de chaîne $C_{tr}$ .....	164
IV-2.3. Agents de transfert de chaîne.....	165
IV-2.3.1. Dithioesters.....	165
IV-2.3.2. Xanthates.....	166

IV-2.3.3. Dithiocarbamates.....	167
IV-2.3.4. Trithiocarbonates.....	168
IV-2.4. Conclusions.....	169
<b>IV-3. POLYMERISATION EN PRESENCE D'UN AGENT DE TRANSFERT EN PROCEDE DU RAFT.....</b>	<b>170</b>
IV-3.1. RAFT en masse.....	170
IV-3.2. Polymérisation du RAFT en émulsion.....	173
IV-3.2.1. Polymérisation du styrène en présence du tensioactif classique (SDS).....	173
IV-3.2.2. Polymérisation du styrène en présence du tensioactif cationique (CTAB).....	174
IV-3.2.3. Préparation d'un autre agent de transfert <i>in situ</i> .....	175
IV-3.3. RAFT en miniémulsion.....	176
IV-3.3.1. Miniémulsion en présence de CTA1.....	177
IV-3.3.2. Miniémulsion en présence de prépolymère.....	178
IV-3.3.3. Polymérisation en présence des tensioactifs réactifs.....	179
IV-3.3.4. Polymérisation en miniémulsion en présence d'un autre agent de transfert.....	181
IV-3.4. Copolymères à blocs.....	184
IV-3.5. Conclusions.....	186
Partie expérimentale.....	186
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>189</b>
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>191</b>
<b>ANNEXES.....</b>	<b>197</b>
<b>ANNEXE AI : CARACTERISATIONS CHIMIQUES DE TENSIOACTIFS.....</b>	<b>199</b>
AI-1. Spectres RMN <sup>1</sup> H et <sup>13</sup> C.....	199
AI-2. Analyse Infra-Rouge (IR) .....	206
AI-3. Analyse élémentaire.....	209
<b>ANNEXE AII : POLYMERISATION EN EMULSION.....</b>	<b>211</b>
AII-1. Montage.....	211
AII-2. Différents procédés utilisés.....	211
AII-3. Préparation d'une semence du polystyrène (PS) .....	212
AII-4. Suivi de la polymérisation.....	213
<b>ANNEXE AIII : TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE LA CARACTERISATION DES POLYMERES.....</b>	<b>217</b>
AIII-1. Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL) .....	217
AIII-2. Microscopies électroniques.....	218
AIII-3. Dosage conductimétrique.....	219
AIII-4. Spectres RMN <sup>1</sup> H.....	221
AIII-5. Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC).....	223



## Table des matières

---

AIII-6. Analyse thermique différentielle (ATD).....	223
AIII-7. Microscopie à force atomique (AFM).....	224
AIII-8. Analyse Chimique par Electron Spectroscopie (ESCA).....	228

## LISTE DES ABREVIATIONS

(ordre alphabétique)

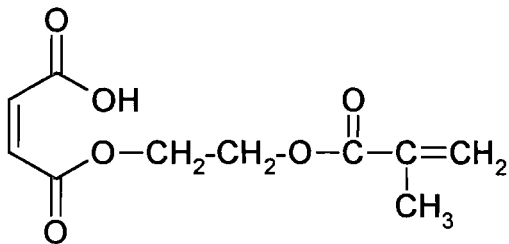
ABu	acrylate de butyle
AcV	acétate de vinyle
AFM	atom force microscopy
AIBN	2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile)
CMC	concentration micellaire critique
CTAB	bromure de cétyle triméthylammonium
D	taille des particules, en nm
DCC	dicyclohexylcarbodiimide
DDL	diffusion dynamique de la lumière
DMAP	4-diméthyl aminopyridine
HBA	acrylate d'hydroxybutyle
HEMA	méthacrylate d'hydroéthyle
HPMA	méthacrylate d'hydropropyle
HLB	balance hydrophile - lipophile
IR	spectre infra rouge
KPS	persulfate de potassium
MABu	méthacrylate de butyle
MAEM	2-(méthacroyloxy)éthyle maléate
MAES	2-(méthacroyloxy)éthyle succinate
MAESS	sulfosuccinate de sodium 2-(méthacroyloxy)éthyle
MET	microscopie électronique à transmission
PABu	polyacrylate de butyle
PDI	l'indice de la polydispersité
PMABu	polyméthacrylate de butyle
PF	point de fusion
PS	polystyrène
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer
RMN	résonance magnétique nucléaire
S	styrène
SDS	dodecylsulfate de sodium
SEC	chromatographie d'exclusion stérique
TA	tensioactif

T <sub>g</sub>	température de transition vitreuse
TMFF	température minimale de formation de film
TP	taux de polymère, %
TS	taux de solide, %
VA86	2,2'-azobis[2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyle) propionamide
VBA	vinyle benzyle alcoole
VBM	4-vinyl benzyle maléate
VBS	4-vinyl benzyle succinate
VBSS	4-vinyl benzyle sulfosuccinate
V50	hydrochlorure de 2,2'-azobis(2-amidinopropane)
V501	4,4'-azobis(4-cyanovalérique acide)

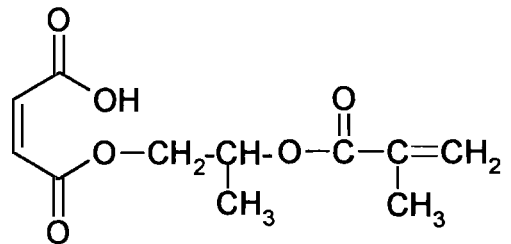
# LISTE DES TENSIOACTIFS

## A. TENSIOACTIFS ANIONIQUES

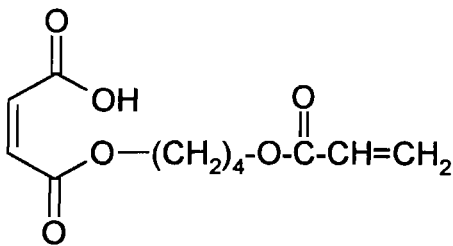
### A.1. MALEATES



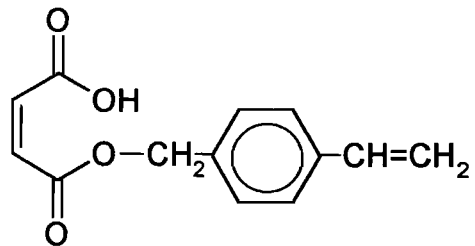
**MAEM, 2.3a**



**MAPM, 2.3b**

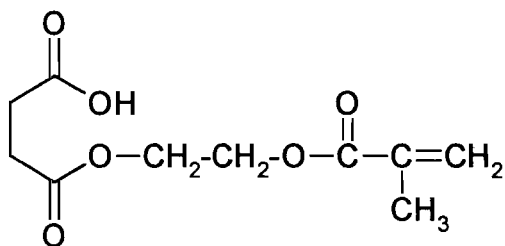


**ABM, 2.3c**

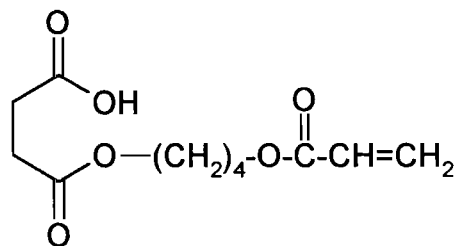


**VBM, 2.8**

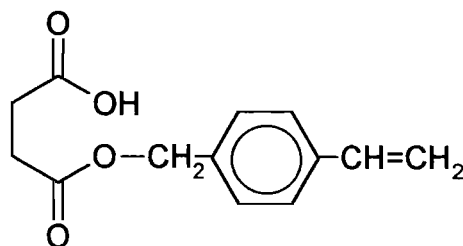
## A.2. SUCCINATES



MAES, 2.5a

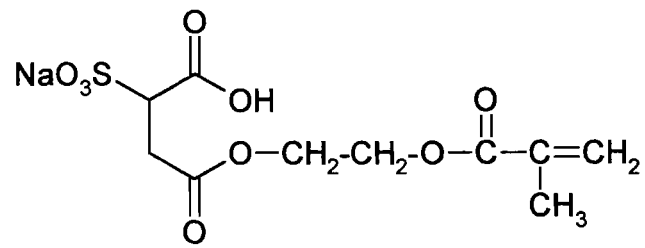


ABS, 2.5c



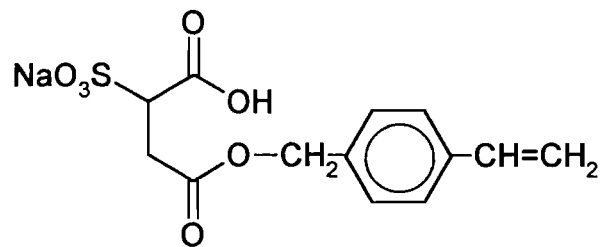
VBS, 2.9

### A.3. SULFOSUCCINATES



**MAESS, 2.15a**

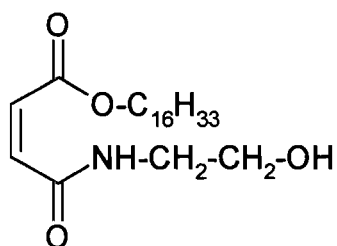
—  
—  
—



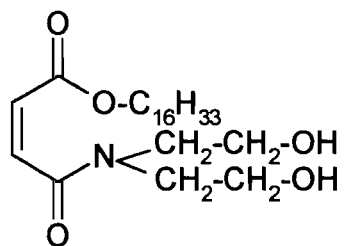
**VBSS, 2.17**

## B. TENSIOACTIFS NON IONIQUES

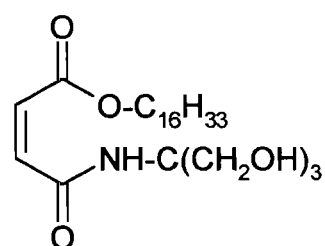
### B.1. AMIDESTERS MALEIQUES



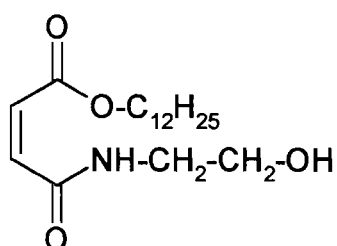
**16M, 2.29a**



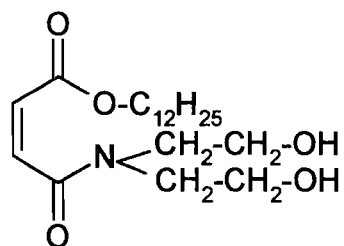
**16D, 2.29b**



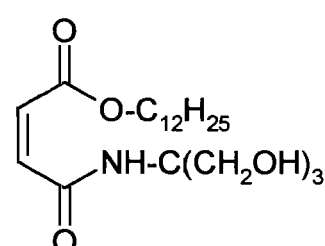
**16T, 2.29c**



**12M, 2.29d**

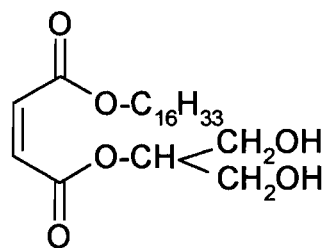


**12D, 2.29e**

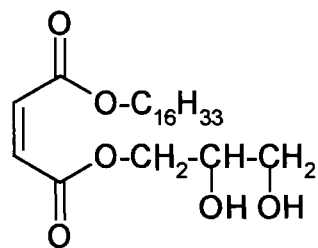


**12T, 2.29f**

## B.2. DIESTERS MALEIQUES



**16G1, 2.31**



**16G2, 2.32**



# LISTE DES LATEX

## A. LATEX AVEC TENSIOACTIFS ANIONIQUES

### amorceur utilisé - KPS

Latex		Tensioactifs
batch - PS	ensemencée – coeur PS écorce PMABu	
		<b>maléates</b>
b1 -	s1 s1a*	MAEM, <u>2.3a</u> MAEM, <u>2.3a</u>
b2	s2	ABM, <u>2.33</u>
b3	s3	MAPM, <u>2.3b</u>
b4	s4	VBM, <u>2.8</u>
		<b>succinates</b>
b5 -	s5 s5a*	MAES, <u>2.5a</u> MAES, <u>2.5a</u>
b6	s6	ABS, <u>2.5c</u>
b7	s7	VBS, <u>2.9</u>
		<b>sulfosuccinates</b>
b8a	s8	MAESS, <u>2.15a</u>
b9 b9**	s9 -	VBSS, <u>2.17</u> VBSS, <u>2.17</u>
		<b>référence</b>
-	s10	SDS

\* - coeur PS,écorce PS/PABu

\*\* - amorceur VA86

## B. LATEX AVEC TENSIOACTIFS NON IONIQUES

### B.1. EN REACTEUR FERME (EN BATCH)

#### amorceur utilisé - KPS

<b>Latex PS</b>	<b>Tensioactifs</b>
	<b>amidesters</b>
b12M-2	12M, <u>2.29d</u>
b12M-5	SDS + 12M, <u>2.29d</u>
b12D-1	SDS + 12D, <u>2.29e</u>
b12T-1	SDS + 12T, <u>2.29f</u>
b16M-1	SDS + 16M, <u>2.29a</u>
b16D-1	SDS + 16D, <u>2.29b</u>
b16T-1	SDS + 16T, <u>2.29c</u>
	<b>diesters</b>
b16G1	SDS + 16G1, <u>2.31</u>
b16G2	SDS + 16G2, <u>2.32</u>

### B.1. EN SEMICONTINU (ENSEMENCE)

#### amorceur utilisé - KPS

<b>Latex - coeur PS écorce PS/PABu</b>	<b>Tensioactifs</b>
	<b>amidesters</b>
s12M1	12M, <u>2.29d</u>
s12M2*	12M, <u>2.29d</u>
s12D	12D, <u>2.29e</u>
s12T	12T, <u>2.29f</u>
s16M	16M, <u>2.29a</u>
s16D	16D, <u>2.29b</u>
s16T	16T, <u>2.29c</u>
	<b>diesters</b>
s16G1	16G1, <u>2.31</u>
s16G2	16G2, <u>2.32</u>
	<b>référence</b>
sNP30	NP30

\* coeur PS, écorce PMABu

**INTRODUCTION GENERALE**

## INTRODUCTION GENERALE

La polymérisation en émulsion constitue aujourd'hui le procédé le plus souvent employé pour les polymérisations industrielles. La polymérisation en phase aqueuse offre de nombreux avantages comparés à la polymérisation en masse ou la polymérisation en solution :

- 1) procédé écologique - puisque l'eau est utilisée comme milieu réactionnel;
- 2) faible viscosité et transfert de chaleur facile - la phase aqueuse présente une valeur de viscosité faible et une capacité d'absorption de la chaleur réactionnelle plus importante que celle des autres solvants et monomères;
- 3) cinétiques rapides - les degrés de conversion en fin de réaction atteignent 100 %; la quantité de monomères résiduels est donc diminuée;
- 4) le produit final (latex) est sous forme de dispersion colloïdale dans l'eau et peut être mis en oeuvre (dans les peintures, les revêtements, les couchages du papier) lors de la réaction.

Le tensioactif utilisé lors de la polymérisation en émulsion a un rôle indésirable au cours des applications. Quand le polymère est précipité, le tensioactif, très peu biodégradable, reste dans la phase aqueuse, et il devient alors nécessaire de traiter les eaux avant de les rejeter, car les tensioactifs peuvent former des mousses ceux qui perturbent la vie animale et végétale aquatiques en formant un écran à la lumière et à l'oxygène. Dans le cas des latex filmogènes, le tensioactif va tout d'abord rester adsorbé à la surface des particules jusqu'à ce que l'eau soit évaporée. Ensuite, il se regroupe généralement sous forme d'îlots, formant des zones fragilité au sein du film. Les propriétés mécaniques, la résistance à l'eau et l'aspect visuel des matériaux sont alors défavorablement modifiés par la présence de ces zones.

Pour résoudre ces problèmes d'application liés à ces molécules, différents essais ont été menés pour formuler des latex sans tensioactif. Bien que les résultats aient été positifs, ce type de polymérisation ne s'applique qu'à un nombre restreint de couples monomère / amorceur, pour lesquels les conditions opératoires sont maintenant bien connues.

Une autre solution consiste à greffer chimiquement, par liaison covalente, les

molécules de stabilisant à la surface des particules pendant le procédé émulsion. Il s'agit de tensioactifs réactifs ou polymérisables qui ont été proposés récemment [1-3]. Ce nouveau type de tensioactifs est à l'étude depuis une dizaine d'années. Lors de toutes manipulations avec le latex final, le tensioactif doit rester lié chimiquement au polymère et ne peut pas désorber dans la phase aqueuse. D'autre part, lors de la filmification, ces tensioactifs ne peuvent pas migrer et former des domaines hydrophiles, et la reprise de l'eau par les films est réduite.

Dans ce cadre de cette problématique, nous allons étudier l'influence de tensioactifs copolymérisables sur certaines propriétés des latex, à l'état colloïdal et sous forme de films.

Tout d'abord, nous synthétiserons une série de nouveaux tensioactifs anioniques qui seront obtenus par réaction d'un alcool polymérisable possédant une fonction (méth)acrylique ou styrénique avec l'anhydride maléique, l'anhydride succinique ou encore l'anhydride sulfosuccinique pour obtenir des tensioactifs biréactifs ou monoréactifs.

Nous synthétiserons ensuite une deuxième série de tensioactifs non ioniques à partir des hémiesters maléiques et de différents aminoalcools ou le glycidol. La fonction polymérisable sera la double liaison maléique. De ce fait, les tensioactifs réactifs que nous utiliserons seront des surfmers.

Nos surfmers seront caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , par analyse IR, et nous déterminerons leurs concentrations micellaires critiques. Ils seront ensuite étudiés lors de la polymérisation en émulsion du styrène en procédé batch et en procédé semicontinu de méthacrylate de butyle ou d'un mélange styrène / acrylate de butyle à 20 % de taux de solide sur une semence de polystyrène. Cela nous permettra d'avoir les particules «coeur-écorce» où coeur est dur et écorce - molle.

Les latex obtenus seront caractérisés par différentes analyses. Le taux de greffage des tensioactifs en surface des particules sera déterminé par dosage conductimétrique et après précipitation dans l'acétone pour des tensioactifs anioniques et non ioniques, respectivement. La stabilité des colloïdes aux électrolytes et aux cycles gel/dégel sera étudiée. Par comparaison avec les propriétés des latex à base de tensioactifs non réactifs, nous soulignerons alors l'efficacité du surfmer.

Ensuite, les films issus des latex filmogènes seront préparés. Les propriétés

mécaniques aux grandes déformations seront évaluées par des essais de traction dans une enceinte thermostatée. Nous étudierons également la reprise en eau des films issus des latex pour déterminer l'influence du surfmer sur les propriétés des films en milieu humide.

L'étude des surfmers sera finalisée par l'application de surfmers dans la polymérisation radicalaire contrôlée. La technique du RAFT (Reversible Addition Fragmentation Transfert) [4] est choisie pour obtenir des polymères vivants. Dans cette polymérisation, il n'est pas nécessaire d'utiliser de monomères particulièrement purs et des conditions opératoires strictes vis-à-vis de la présence d'oxygène et d'eau dans le milieu réactionnel. En utilisant le système "radicalaire vivant" on peut synthétiser des polymères structurés avec une distribution de masses étroites et une architecture contrôlée. La polymérisation se poursuit jusqu'à consommation totale du monomère introduit et continue si on ajoute du monomère.

Les caractéristiques les plus significatives et les plus employées concernent l'évolution linéaire de la masse molaire en fonction de la conversion et une distribution étroite des masses molaires.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Guyot A., Tauer K., *Adv Polymer Sci*, **1994**, 111, 43
2. Guyot A., *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **1996**, 1, 580
3. Busfield W.K., Jenkins I.D. and Heiland K., *Eur Polym J*, **1994**, 30, N°11, 1259
4. Chiefari J., Chong Y.K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T.P.T., Mayadaunne R.T.A., Meijs G.F., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H., *Macromolecules*, **1998**, 31, 5559

**CHAPITRE 1**

**REVUE BIBLIOGRAPHIQUE**

## **INTRODUCTION**

La polymérisation en émulsion a été utilisée surtout durant la Seconde Guerre Mondiale lors de la synthèse de caoutchoucs synthétiques à base de butadiène et de styrène, destinés à remplacer les caoutchoucs naturels provenant normalement de Malaisie.

Un grand nombre des monomères sont actuellement polymérisés en émulsion sous forme d'homopolymères ou de copolymères : styrène, butadiène, chloroprène, esters acryliques et méthacryliques, chlorure de vinyle, acétate de vinyle, acrylonitrile [1].

Durant les dernières années, la polymérisation en émulsion a connu un essor important, surtout pour des motifs écologiques qui poussent de plus en plus au rejet de l'usage industriel et domestique des solvants organiques. Ceci a amené notamment le développement de peintures, d'encres d'imprimerie et d'adhésifs en émulsion.

## **I-1. POLYMERISATION EN EMULSION**

### **I-1.1. Caractéristiques générales de la polymérisation en émulsion**

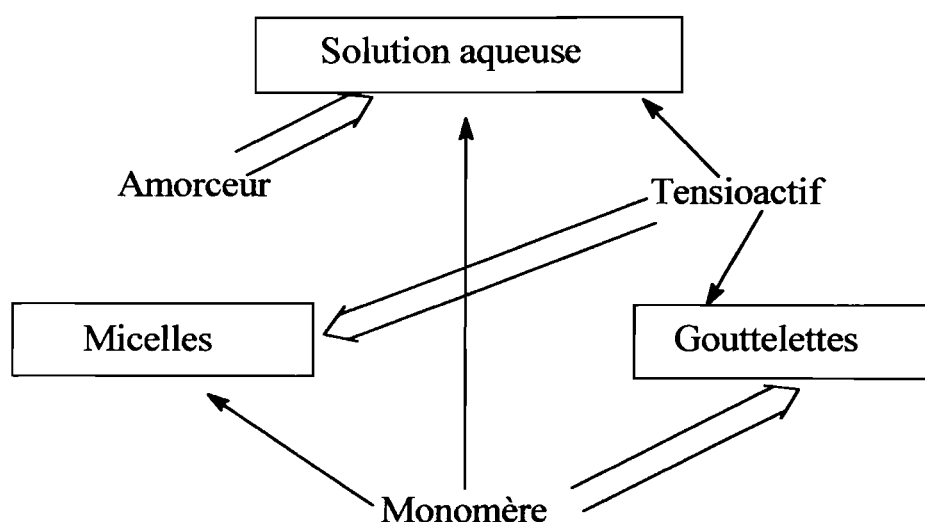
Dans une polymérisation en émulsion, le milieu initial comporte l'eau, le (ou les) monomère(s), l'émulsifiant (tensioactif) et le système générateur de radicaux libres, ces deux derniers étant solubles dans la phase aqueuse. On peut y ajouter un mercaptan (agent de transfert radicalaire pour le contrôle des masses molaires) et, dans certains cas, des tampons pH ou des électrolytes. Les divers constituants sont dispersés dans le milieu aqueux grâce à l'émulsifiant.

Les premiers développements théoriques sur la polymérisation en émulsion remontent à 1945 avec la théorie qualitative de Harkins [2] et la théorie quantitative de Smith et Ewart [3] de 1948.

Dans le milieu initial, si la concentration en émulsifiant est suffisante, ce dernier est localisé dans trois endroits : une faible partie reste dissoute dans l'eau à l'état moléculaire, une autre partie sert à stabiliser des gouttelettes de monomère, mais la plus grande partie forme de



micelles. Les micelles est une organisation spécifique des molécules du tensioactif (si sa concentration dans l'eau est supérieure à une certaine valeur) de la sorte que la partie hydrophobe (lipophile) est orientée à l'intérieur, mais la tête hydrophile - à l'extérieur des agrégats sphériques. Les micelles dissolvent une petite partie du monomère, mais la plus grande fraction du monomère (>95 %) se trouve sous forme dispersée dans les gouttelettes de monomère dont la taille dépend de la vitesse d'agitation. L'état du système est décrit schématiquement dans la Figure I-1.



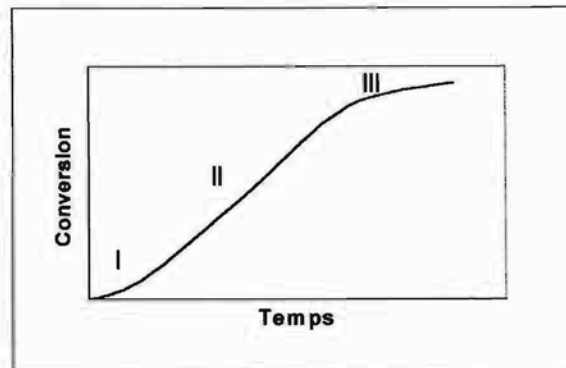
*Figure I-1. Représentation simplifiée d'un système de polymérisation en émulsion*

L'amorceur est soluble dans la phase aqueuse; c'est donc là que se forment les radicaux amorceurs, et que la polymérisation va commencer, d'autant plus facilement que la solubilité du monomère dans l'eau est plus grande. La surface totale des gouttelettes étant très inférieure à celle des micelles, elles ne peuvent pas entrer en compétition efficace avec ces derniers pour la capture des radicaux amorceurs.

### **I-1.2. Principales étapes de la polymérisation en émulsion**

La polymérisation en émulsion est généralement décrite, du point de vue macroscopique, comme un processus en trois étapes [1] (cf. Figure I-2.):

- 1) la nucléation
- 2) l'état stationnaire
- 3) l'étape terminale.



*Figure I-2. Étapes de la polymérisation en émulsion : période de nucléation (I), d'état stationnaire (II) et terminale (III)*

### **I-1.2.1. La nucléation**

C'est la période initiale où les particules de polymère se forment. Dans cette étape, le nombre de particules de polymère augmente et, avec elle, la vitesse de polymérisation. Compte tenu de l'hétérogénéité du système, trois mécanismes peuvent être envisagés dans le processus de formation des particules : la nucléation micellaire, la nucléation homogène et la nucléation coagulative.

#### **a) La nucléation micellaire**

Cette théorie s'applique plus particulièrement à des monomères peu solubles dans l'eau. Le milieu réactionnel au départ comporte un tensioactif dont la concentration est supérieure à sa concentration micellaire critique (CMC). Dans ce cas, dans le milieu on trouve des micelles de tensioactif. Les micelles atteintes par un radical deviennent alors le lieu principal de polymérisation. La réaction poursuit par diffusion du monomère au travers de la phase aqueuse. Les micelles non atteintes par un radical disparaissent et le tensioactif libéré assure la stabilité des particules de polymère en croissance. La période de nucléation continue jusqu'à ce

que ces dernières aient disparues. A partir de cet instant, le nombre de particules en croissance est fixé et reste constant pendant la polymérisation.

Cette théorie ne s'applique pas dans le cas des monomères polaires possédant une solubilité dans l'eau relativement importante comme, par exemple, acétate de vinyle [4], acrylonitrile [4-6].

### **b) La nucléation homogène**

Fitch et Tsai [7] ont proposé une nouvelle théorie dite de la nucléation homogène. Le milieu réactionnel comporte initialement un monomère dont une partie non négligeable est soluble dans l'eau. La concentration en tensioactif utilisée est inférieure à la concentration micellaire critique, de sorte qu'il n'y a pas de micelles présentes dans le milieu. Les oligomères obtenus par décomposition de l'amorceur continuent à croître dans la phase aqueuse et précipitent lorsqu'ils atteignent une taille de polymérisation critique et forment des particules primaires, qui selon les capacités de stabilisation du système, vont croître ou flocculer avec des particules existantes.

### **c) La nucléation coagulative**

Une extension de la nucléation homogène, la nucléation coagulative, a été proposée par Gilbert et Napper [8,9] en se basant sur l'analyse de la distribution des tailles de particules. La théorie considère que les oligoradicaux forment des particules peu actives, car la frontière entre la phase organique et la phase aqueuse est encore mal définie et les particules ne contiennent que très peu de monomère. Elles coagulent avec d'autres particules primaires ou particules actives de latex tant qu'elles ne sont pas stabilisées.

Les collaborations scientifiques de Fitch et Tsai [7] et de Ugelstadt et Hansen [10] sont à l'origine de la théorie dite théorie HUFT. Plus récemment, Tauer et al. [11,12] ont développé un modèle de nucléation homogène-coagulative à partir d'une approche thermodynamique des phénomènes.

L'importance relative de ces trois mécanismes de nucléation dépend de la solubilité du monomère dans l'eau et de la concentration en tensioactif. La nucléation homogène est favorisée par une plus forte solubilité du monomère dans l'eau (acétate de vinyle) et par une faible concentration en tensioactif. La nucléation micellaire est, au contraire, favorisée par une faible solubilité du monomère dans l'eau (styrène) et par une forte concentration en tensioactif.

### **I-1.2.2. L'état stationnaire**

Le nombre de particules est déjà fixé pendant l'étape de nucléation. Pendant cette seconde période, les particules croissent à partir des gouttelettes de monomère. La polymérisation se poursuit dans les particules gonflées de monomère, avec une vitesse de polymérisation constante. La taille des particules polymères augmente tandis que celle des gouttelettes de monomère diminue. L'intervalle II s'achève lorsque les gouttelettes de monomère ont disparu. Le monomère résiduel se trouve dans les particules et solubilisé dans l'eau en faible concentration. La passage de l'intervalle II à l'intervalle III s'effectue à un taux de conversion inférieur lorsque la solubilité du monomère dans l'eau est plus élevée, et que le gonflement des particules polymères par le monomère est plus grande [1].

### **I-1.2.3. L'étape terminale**

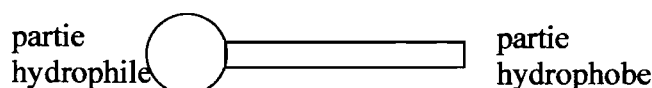
Le nombre de particules reste constant dans l'intervalle III, comme dans l'intervalle II, mais la concentration en monomère décroît avec le temps puisque les gouttelettes de monomère ont disparu. La décroissance du monomère dans l'eau est plus lente pour les monomères plus hydrosolubles, car le monomère en solution sert alors de réservoir. Ensuite, on observe souvent une accélération de la cinétique due à un effet de gel puis lorsque la viscosité interne des particules devient trop importante, la réaction de propagation devient contrôlée par la diffusion du monomère jusqu'au centre actif. Ensuite, la polymérisation se poursuit avec une vitesse continûment décroissante, déterminée par la diminution de la concentration en monomère dans les particules polymères.

## I-2. TENSIOACTIFS

### I-2.1. Définition et classification des tensioactifs

La stabilité d'une émulsion pendant la polymérisation est assurée par les tensioactifs.

Tensioactifs, émulsifiants, agents de surface, amphiphiles - tous ces termes désignent le même type des molécules qui possèdent à la fois une partie hydrophobe et une partie hydrophile comme schématisé ci-dessous.



Ces deux parties sont incompatibles mais ne peuvent se séparer, car elles sont liées par une liaison chimique covalente.

La partie hydrophobe peut être

- ◊ une chaîne hydrocarbonée d'alkyle linéaire saturée (12 à 18 carbones), ramifiée ou comportant des cycles aromatiques ou des insaturations;
- ◊ une chaîne polymère hydrophobe (polystyrène, polyisobutène, polybutadiène).

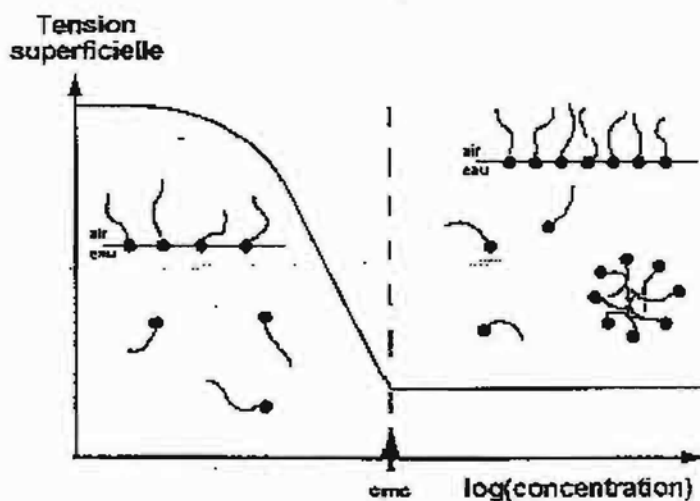
La partie hydrophile peut comporter des charges ou non. La classification des tensioactifs porte souvent sur la nature de la partie hydrophile [13]:

- ◊ **anioniques** - le groupe hydrophile est un groupe chargé négativement comme, par exemple, carboxylate, sulfate, sulfonate, phosphonate. Le système comporte un contre ion, généralement, un atome de métal alcalin. Les tensioactifs anioniques sont les tensioactifs les plus couramment employés dans la polymérisation en émulsion ;
- ◊ **cationiques** - le groupe hydrophile est un groupe ammonium quaternaire. Ces tensioactifs sont plus coûteux et moins efficaces pour la stabilisation des émulsions que les tensioactifs anioniques;
- ◊ **zwitterioniques** - les tensioactifs avec une tête hydrophile qui comporte à la fois un cation d'ammonium et un anion sulfonique, carboxylique ou phosphonique;
- ◊ **non ioniques** - le groupe hydrophile est, le plus souvent, une chaîne de poly(oxyde d'éthylène), poly(alcool vinylique). Ces tensioactifs sont parfois utilisés ensemble avec les tensioactifs anioniques.

## I-2.2. Propriétés des tensioactifs

Les molécules de tensioactif en solution aqueuse migrent préférentiellement vers l'interface eau-air et s'orientent de la sorte que la chaîne hydrocarbonée, insoluble dans l'eau, est dans l'air mais la partie hydrophile est dans l'eau. En conséquence, cette orientation de tensioactif provoque un abaissement de la tension superficielle  $\gamma$  de l'eau et permet la diminution de l'énergie libre de systèmes dispersés contenant une aire interfaciale élevée. La couche monomoléculaire de tensioactifs à l'interface eau-air est en équilibre avec les molécules en solution. Quand la surface est saturée, les molécules s'agglomèrent sous forme de micelles, objets sphériques dont les dimensions sont de 50 à 100 Å. Chaque micelle contient de 50 à 150 molécules du tensioactifs (le nombre d'agrégation). La forme et la taille des micelles dépendent de la nature et de la concentration en tensioactif. Dans une micelle, les molécules de tensioactifs sont disposées de telle sorte que leur partie hydrophobe soit dirigée vers l'intérieur de la micelle tandis que la partie hydrophile est orientée vers la phase aqueuse. Les micelles permettent de solubiliser des composés organiques en milieux aqueux.

La concentration correspondante à la saturation de l'interface eau-air, au delà de laquelle les micelles se forment s'appelle : la concentration micellaire critique (CMC) [1]. Elle se détermine par un changement de pente sur la courbe de la tension superficielle en fonction de la concentration en tensioactifs ( $\gamma=f(\log(\text{conc}))$ ) (cf. Figure I-3.).



*Figure I-3. Représentation schématique de la répartition du tensioactif en fonction de sa concentration et son effet sur la tension superficielle*

Si les molécules de tensioactif sont très hydrophobes, elles ont tendance à former des micelles plus rapidement. Donc, la CMC peut être utilisée pour comparer des tensioactifs, pour les classer sur une échelle d'hydrophobilité (ou hydrophilité).

Les tensioactifs sont utilisés dans différentes formulations, par exemple, détergents, soins corporels (cosmétiques et pharmacie), textiles et cuirs, matières plastiques etc. [13]. Les tensioactifs favorisent la polymérisation de monomères : meilleur contrôle de l'exothermicité, viscosité réduite. Ils permettent en outre d'obtenir directement un produit prêt à l'emploi pour certaines applications : peintures, colles, papiers.

Au cours de la polymérisation le tensioactif détermine à la fois la nucléation et la croissance des particules, stabilise l'émulsion de départ, également il stabilise le latex final.

Grâce à ces différents tensioactifs leur gamme d'application est très large. Par exemple, une grande stabilité chimique est nécessaire pour les tensioactifs pour les utiliser en milieux agressifs (acides, basiques, température élevée). Les tensioactifs biodégradables sont développés pour préserver l'environnement.

### **I-2.3. Inconvénients des tensioactifs**

La phase aqueuse, appelée sérum, contient des tensioactifs difficilement biodégradables. Les données que l'on trouve dans la littérature au sujet de la toxicité des tensioactifs sont parfois contradictoires [14]. Cependant, les résultats de Tsomides et al. [15] suggèrent que beaucoup de tensioactifs sont toxiques vis à vis des micro-organismes digestifs des hydrocarbures aromatiques polycycliques. L'autre forme de pollution de ces molécules est due à sa propriété d'abaissement de la tension superficielle et sa capacité à former des mousses qui asphyxient la vie sous l'eau.

L'équilibre d'adsorption-désorption des tensioactifs peut être déplacé par certaines contraintes dans le sens de la désorption. Par exemple, un taux de cisaillement élevé ou l'ajout de solvants organiques au sérum peuvent provoquer la floculation du latex par désorption d'une partie des stabilisants.

Dû encore à l'existence de l'équilibre d'adsorption-désorption, les tensioactifs dans les applications de revêtement migrent vers l'interfaces au cours de la formation du film. D'après

Holmberg [16], pour un latex avec 1 % de tensioactif, les calculs à partir de spectres ESCA montrent que 50 % du tensioactif se trouve à l'interface polymère-air avec sa partie hydrophobe rejetée vers l'air. Cette forte concentration à l'interface peut dégrader ses propriétés d'étanchéité, d'adhésion et ses propriétés mécaniques [17].

### I-3. STABILISATION DES PARTICULES

En présence de la concentration suffisante de tensioactifs, un latex est stable, s'il ne sédimente pas, et si ces particules restent individuellement séparées sans que l'on puisse observer le phénomène de coalescence (agglomération des plusieurs particules). La sédimentation est essentiellement une question de taille des particules et de densité de polymère. Il est extrêmement difficile de conserver longtemps un latex de très grosses particules (> 1 micron). Les latex de PVC ( $d = 1.40$ ) ont une forte tendance à la sédimentation.

En fonction de la nature du tensioactif utilisé comme stabilisant dans la polymérisation en émulsion différents mécanismes de stabilisation sont possibles - la stabilisation électrostatique et la stabilisation stérique, et bien, la combinaison des deux - stabilisation électrostérique.

#### I-3.1. Stabilisation électrostatique

La stabilisation électrostatique est le mode de stabilisation du latex lorsque le tensioactif ionique est utilisé. Dans ce cas, les particules sont recouvertes d'une couche électronique. Dans les années 1940, Derjagin et Landau [18] d'une part, et Verwey et Overbeek [19] d'autre part ont proposé une théorie, appelée théorie DLVO, selon laquelle la répulsion électrostatique due à la présence de charges électriques à la surface des particules équilibre l'énergie attractive due aux forces intermoléculaires de van der Waals.

La stabilité des particules colloïdales stabilisées électrostatiquement a été expliquée en utilisant le concept d'un diagramme d'énergie potentielle combinant ensemble les énergies potentielles de l'attraction,  $V_A$ , et de la répulsion,  $V_R$ , pour donner une énergie totale de

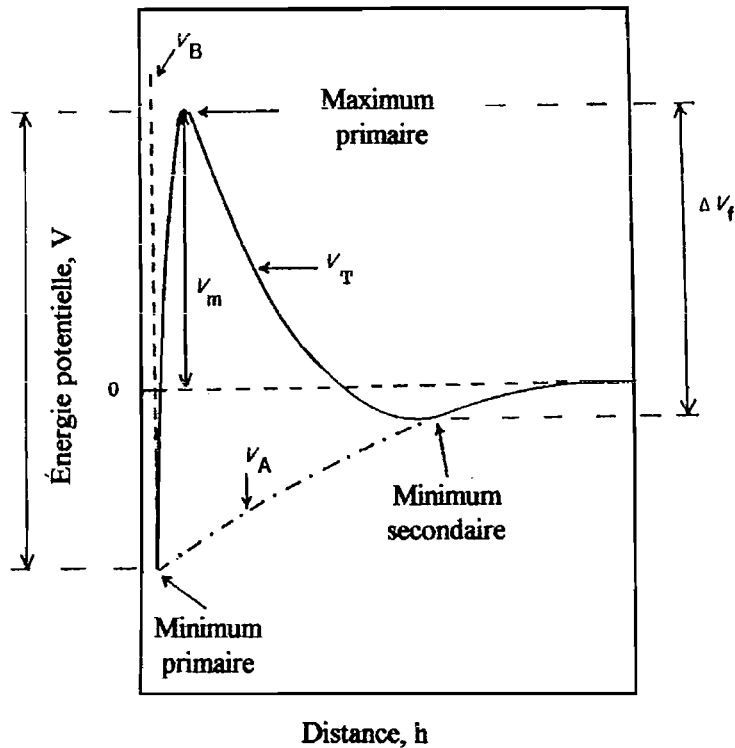


répulsion. En tenant compte de la répulsion de Born,  $V_B$ , nous pouvons donc écrire toute l'énergie potentielle d'interaction par l'équation suivante :

$$V_T = V_R + V_A + V_B$$

où  $V_T$  est la fonction de la distance  $h$  entre deux particules.

La forme de cette courbe est illustrée schématiquement dans la Figure I-4.



**Figure I-4.** Diagramme d'énergie totale d'interaction entre deux particules stabilisées électrostatiquement [20]

Dans le diagramme de l'énergie potentielle totale il y a deux minima et un maximum. Ceci peut s'expliquer par les différentes distances  $h$  possibles entre les particules :

a) Aux petites distances, dans la courbe d'énergie potentielle, on voit un premier minimum; qu'on appelle le minimum primaire ( $V_m$ ) et qui détermine la distance minimale de rapprochement des particules  $h_0$ . Pour la dispersion dans cette situation la floculation ou la coagulation sont irréversibles. Les particules sont à l'équilibre thermodynamique.

b) Aux distances intermédiaires, la répulsion électrostatique peut être plus grande que les forces attractives de Van der Waals et ici on voit le maximum dans la courbe. Il caractérise la barrière électrostatique.

c) Suit un minimum secondaire, résultat de la décroissance exponentielle de la

répulsion électrostatique. Il reflète une attraction interparticulaire à longues distances caractéristique d'une floculation. Ce point, qui n'est pas celui de plus basse énergie, signifie que l'état est métastable et donc la floculation est réversible. Les particules conservent leur individualité.

d) L'énergie d'activation nécessaire pour amener 2 particules en contact est  $\Delta V_f/kT$ . Accroître la stabilité d'une dispersion consiste à augmenter cette énergie d'activation pour diminuer la probabilité de passage au minimum primaire.

Un latex stabilisé électrostatiquement est sensible à l'ajout d'électrolytes et aux cycles gel-dégel. Si dans le milieu est ajouté un électrolyte, la conductivité de la phase aqueuse augmente, la double couche électronique se rétracte et la portée de la répulsion électrostatique est diminuée et, en conséquence, la stabilité du latex est diminuée. Et pendant le cycle gel/dégel, lors de la cristallisation de l'eau, les électrolytes sont exclus de la phase cristalline en croissance, et l'augmentation de la concentration en électrolytes provoque la floculation du latex.

### I-3.2. Stabilisation stérique

Les macromolécules amphiphiles non ioniques attachées ou adsorbées sur les particules de polymère protègent la coagulation de latex par la stabilisation stérique. La répulsion entre les particules est fournie par répulsion stérique des matériaux amphiphiles adsorbés ou attachés ou est obtenue par épaissement des chaînes solubles de polymère de phase continue entre les particules en contact [21]. Les bons stabilisants stériques sont les copolymères à blocs et greffés. Une partie de la molécule de copolymère doit être soluble dans le milieu de dispersion et l'autre partie doit être compatible chimiquement avec la phase dispersée.

La variation de l'énergie potentielle totale (somme des énergies d'attraction et de répulsion), en fonction de la distance entre les particules, prouve que l'énergie est toujours répulsive et augmente rapidement lorsque les particules s'approchent.

Les systèmes stabilisés stériquement sont beaucoup moins sensibles aux fluctuations et aux augmentations de concentrations en électrolyte, sont effectifs aussi bien à haut qu'à bas

taux de solide, et stabilisent bien les dispersions aqueuses et non aqueuses [22]. Une des caractéristiques remarquables des dispersions colloïdales stabilisées stériquement est leur sensibilité aux changements de température. La floculation peut se produire lors du refroidissement ou du chauffage, ou tous les deux, et elle est souvent réversible.

### **I-3.3. Stabilisation électrostatérique**

Une combinaison de la stabilisation électrostatique et stérique, appelée la stabilisation électrostatérique, fournit une répulsion très efficace entre les particules. Deux voies possibles pour une telle stabilisation sont les suivants: 1) par la combinaison dans le même molécule d'un groupement de tensioactif anionique et d'un groupement non ionique surface active, 2) l'utilisation des polyélectrolytes, où la répulsion effective est fournie par les forces électrostatiques le long de la surface de la chaîne polymère active. Un mélange du tensioactif qui porte une charge avec un tensioactif qui a des parties hydrosolubles devrait fournir une combinaison des effets stériques et électrostatiques de stabilisation. Cependant, il a été montré que cet effet combinatoire n'existe pas. Plutôt, un des deux mécanismes de stabilisation prédomine, selon les conditions [23]. Mathai et Ottewill [24, 25] ont observé si les particules de la dispersion sont stabilisées avec un mélange de tensioactifs ioniques et non ioniques, la répulsion électrostatique diminue si la longueur stérique du tensioactif non ionique augmente et, en fin de compte, c'est la stabilisation stérique qui est dominante.

## **I-4. TENSIOACTIFS REACTIFS**

### **I-4.1. Notions et classement de tensioactifs réactifs**

Ces dernières années, l'intérêt envers les tensioactifs réactifs est devenu de plus en plus grand.

Les tensioactifs réactifs sont des molécules amphiphiles ayant une CMC et un groupe chimique leur permettant participer aux réactions de la polymérisation radicalaire. Ce groupe peut se trouver en extrémité de la tête hydrophile ou de la partie hydrophobe, ou encore entre

les deux.

Dans des polymérisations radicalaires, les tensioactifs réactifs peuvent agir de trois manières différentes :

1) pendant l'amorçage - les tensioactifs possèdent une fonction génératrice de radicaux, sont appelés « inisurfs » [26-28],

2) pendant les réactions de transfert - les tensioactifs agents de transfert (par exemple, avec une fonction thiol), sont appelés « transurfs » [29,30],

3) pendant la propagation - les tensioactifs possédant une double liaison C=C qui leur permet d'agir comme comonomères, sont nommés « surfmers » [16]. Par rapport aux « transurfs » et « inisurfs », les « surfmers » ont un avantage - leur incorporation dans les chaînes de polymère n'influence pas la masse molaire ou le degré de la polymérisation. Donc, l'avantage de la polymérisation d'émulsion (obtention des masses molaires élevées et le degré de polymérisation élevé) n'est pas affecté.

#### **I-4.2. Avantages des tensioactifs réactifs**

Dans la polymérisation en émulsion conventionnelle, les tensioactifs sont, en général, physiquement adsorbés sur la surface des particules, en équilibre thermodynamique avec la phase aqueuse. Ils ne sont pas liés de manière covalente aux particules de polymère. Dans des conditions spécifiques (cisaillement, congélation) ils peuvent être désorbés et leurs propriétés stabilisantes disparaissent.

En utilisant des tensioactifs réactifs, liés de manière covalente à la surface des particules, on s'attend à ce que l'utilisation de ces derniers mène à un certain nombre d'avantages en polymérisation en émulsion [31-33] :

1) une amélioration de la stabilité de latex,

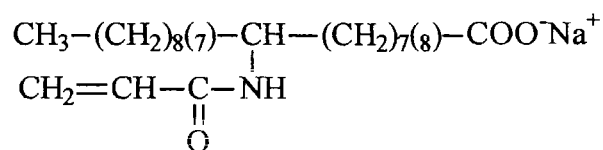
2) dans la formation des films issus des latex, par exemple, dans l'usage en peintures, traitements de textile, couches de papier ou adhésifs. Les tensioactifs non réactifs peuvent partiellement gêner la coalescence et peuvent migrer vers la surface du film s'ils ne sont pas attachés à la particule. Deuxièmement, si le film est exposé aux niveaux élevés d'humidité, la diffusion de l'eau dans le film de polymère vers ces domaines de tensioactifs cause le



Pour la plupart des structures présentées dans ce paragraphe, nous verrons que le choix le plus judicieux consiste à placer la fonction réactive en bout de segment hydrophobe [35,36]. De par sa structure amphiphile, un tensioactif va se placer aux interfaces, avec la partie hydrophobe orientée vers la phase organique, c'est-à-dire le cœur des micelles ou des particules de polymère. Une fonction réactive placée en fin de chaînon hydrophobe sera ainsi en contact direct avec les radicaux en croissance, et favorisera la formation de queues hydrophiles plutôt que de boucles en surface des particules.

### I-5.1.1. Anioniques

Greene et al. [37-39] publient en 1970 une étude complète sur la préparation et la stabilité de copolymères à base de styrène et de butadiène, stabilisés par un surfmer carboxylique porteur d'une fonction réactive acrylamide, le NaAAS (cf. Structure I-2.).



*Structure I-2. 9 - (et 10) – acrylamidostéarate de sodium (NaAAS)*

Les auteurs préparent dans un premier temps une série de latex monodisperses stabilisés par une faible quantité de surfmer (0.2 % par rapport au monomère). Plusieurs expériences sont ensuite menées en rajoutant à ces différents latex des quantités variables de NaAAS et en polymérisant ce dernier *in situ* par addition de persulfate de sodium. Les taux de couverture surfacique des particules par le surfmer varient entre 20% et 100%.

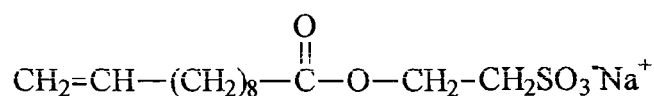
La technique utilisée pour déterminer le taux de greffage du surfmer consiste à laver les latex sur résines échangeuses d'ions jusqu'à ce que la tension superficielle du latex soit proche de la valeur de l'eau pure. On considère alors que le surfmer libre en phase aqueuse et le surfmer simplement adsorbé ont été éliminés. La quantité de surfmer présente en surface des particules est évaluée par dosages conductimétriques des charges carboxyliques de surface.

Greene et al. montrent que le taux de greffage varie en sens inverse du taux de couverture surfacique. S'il est possible d'atteindre un taux de greffage de 100% en visant un

taux de couverture inférieur à 60%, cette valeur chute à 70% lorsque l'on fixe un taux de couverture plus important. Au-delà de 60% de couverture surfacique, l'apparition d'interférences entre les chaînes de surfmer polymérisées gêne l'accès aux sites encore libres. Pour des concentrations élevées en surfmer, ce phénomène favorise l'homopolymérisation du tensioactif en phase aqueuse et la formation de polymères hydrosolubles.

Les auteurs soulignent que l'emploi d'un surfmer carboxylique et son greffage à la surface des particules de polymère permettent d'améliorer sensiblement la stabilité des latex au cisaillement ainsi qu'aux électrolytes.

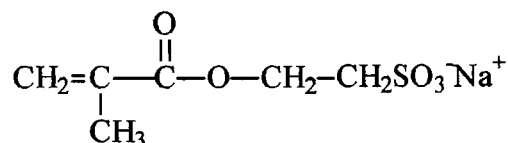
Chen et Chang [40] figurent parmi les premiers à avoir utilisé un surfmer porteur d'une fonction allylique. Leurs travaux traitent de la polymérisation du styrène en présence d'un tensioactif allylique sulfoné, le NaUI (cf. Structure I-3.).



*Structure I-3. Sel de sodium de l'isethionate undécylénique (NaUI)*

Les auteurs montrent dans un premier temps l'influence de la force ionique sur la concentration micellaire critique du surfmer, d'autant plus faible que la force ionique est élevée : CMC à 33°C =  $1,04 \cdot 10^{-2}$  g/ml pour une force ionique égale à  $3,3 \cdot 10^{-2}$  mole/l et CMC à 33°C =  $0,33 \cdot 10^{-2}$  g/ml pour une force ionique égale à  $4,22 \cdot 10^{-2}$  mole/l.

Pour une concentration en surfmer inférieure à sa CMC, la nucléation se produit exclusivement en phase aqueuse, selon un mécanisme homogène. Lorsque la force ionique augmente, la concentration en surfmer devient supérieure à sa CMC. Les mécanismes de nucléation homogène et micellaire coexistent et concourent à augmenter le nombre de particules formées. Le nombre de particules ( $N_p$ ) et le degré de polymérisation varient comme concentration du  $[\text{NaUI}]^1$  et  $[\text{KPS}]^{0.5}$  et varient avec la force ionique. Ces résultats sont différents par rapport à la théorie de Smith et Ewart [2], où  $N_p$  est proportionnel à la concentration de tensioactif en puissance 0.6 et la concentration d'amorceur en puissance 0.4. Cette différence peut être attribuée au mécanisme différent de nucléation des particules dû à la réactivité et à l'hydrosolubilité élevée du comonomère.

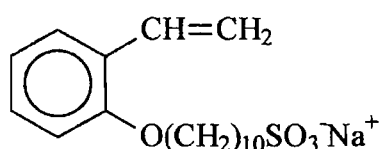


*Structure I-4. Sel de sodium du 2-sulfoéthyl méthacrylate (NaSEM)*

La structure est similaire à NaUI (cf. Structure I-3.) mais la chaîne alkyle est plus courte et pour cela il est trop hydrophile pour être tensioactif. Le NaSEM ne présente pas de CMC et ne permet donc qu'un mécanisme de nucléation homogène. Pour une force ionique élevée, les charges stabilisantes du NaSEM sont partiellement écrantées. Les particules ont alors tendance à flocculer pour augmenter leur densité de charge et donc leur stabilité. Dans ce cas, nous voyons que l'augmentation de la force ionique se traduit par une diminution du nombre de particules.

Le nombre de particules est proportionnel à la  $[\text{NaSEM}]^2$  et  $[\text{KPS}]^1$ , ce que signifie que le mécanisme de nucléation est différent par rapport au NaUI.

Tsaur et Fitch [42] ont développé une méthode de synthèse du tensioactif styrénique - éther du styrène et decylsulfonate de sodium (SSDSE, cf. Structure I-5.).



*Structure I-5. Ether du styrène et decylsulfonate de sodium (SSDSE)*

La présence d'une charge sulfonate permet d'apporter une stabilisation électrostatique sur l'ensemble du domaine de pH, le degré d'ionisation se trouvant être indépendant de ce paramètre. La fonction styrénique présente divers avantages parmi lesquels sa résistance à l'oxydation et sa stabilité à l'hydrolyse. En revanche, c'est une structure difficile à incorporer au sein d'une structure tensioactive et qui donne généralement lieu à des synthèses complexes.

Ce surfimer a été utilisé pour préparer des latex de polystyrène en batch ou en polymérisation ensemencée.

Le taux de greffage du SSDSE est évalué par un protocole de centrifugation - redispersion. Le latex est précipité par centrifugation puis le polymère redispersé dans l'eau

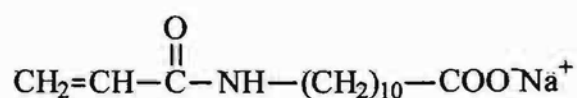


après que la phase surnageante ait été récupérée. Cette opération est répétée trois fois afin d'éliminer la totalité des espèces présentes en phase aqueuse ou susceptibles de désorber sous l'effet de la force centrifuge. La densité de charge surfacique des latex lavés est ensuite évaluée par dosage conductimétrique, après une ultime redispersion du polymère sédimenté.

En polymérisation ensemencée du styrène, les auteurs montrent l'influence majeure de l'amorceur et de son lieu de décomposition sur l'incorporation du surfmer. Ainsi, un amorceur hydrosoluble (KPS, biacetyl) permet d'atteindre un taux de greffage plus élevé qu'un amorceur organosoluble (benzoylperoxide, laurylperoxide). Les auteurs voient là un moyen pour contrôler l'incorporation du surfmer et, à travers elle, la densité de charge des particules indépendamment de leur taille. Les meilleurs taux de greffage peuvent atteindre 60%, ce qui est remarquable.

Pour une concentration en SSDSE supérieure à sa CMC, les auteurs mettent en évidence la formation d'homopolymères hydrosolubles, qui témoignent de la polymérisation du surfmer en phase aqueuse, dans les micelles.

Un tensioactif carboxylique - acrylamido undécanoate de sodium (AUNa, cf. Structure I-6) a été étudié par Guillaume et al. [41,42] dans la copolymérisation d'un mélange de styrène et de l'acrylate de butyle dans le but de fixer à la surface des particules des groupements carboxyliques.



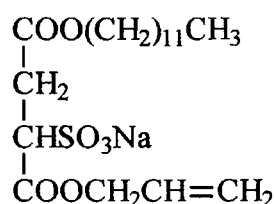
*Structure I-6. Sel de sodium de l'acrylamido undécanoate (AUNa)*

L'emploi du surfmer AUNa permet de préparer des latex fonctionnalisés par des groupes carboxyliques et stables jusqu'à 40% de taux de solide. Les auteurs constatent que les rapports de réactivité de l'AUNa avec les deux monomères principaux sont défavorables à la copolymérisation du surfmer. Cela entraîne la formation de polymères hydrosolubles riches en AUNa, qui stabilisent les particules en croissance par simple adsorption. Dans ce cas, l'emploi d'un surfmer n'est d'aucune utilité en terme de stabilité colloïdale. AUNa a des propriétés de surface moins bonnes par rapport au SDS ou au comonomère sulfonaté (SSDSE) [42].

Les auteurs constatent la floculation des latex lors de leur passage sur résines

échangeuses d'ions en raison d'une densité de charge surfacique insuffisante. Ce résultat apporte la preuve que les molécules d'AUNa ne sont pas chimiquement liées à la surface des particules, mais simplement adsorbées. Pour une concentration en AUNa élevée, la formation massive de polymères hydrosolubles est par ailleurs favorable à la déstabilisation du latex par pontage interparticulaire.

Le tensioactif commercialisé par la société Henkel - le dodécylallyl sulfosuccinate de sodium (TREML LF-40, cf. Structure I-7.) ont été étudié par Urquiola et al. [45,46] dans la polymérisation en procédé batch de l'acétate de vinyle à 60 °C amorcée par persulfate de sodium.



*Structure I-7. Dodécyl allyl sulfosuccinate de sodium TREML LF-40*

Les auteurs s'attachent à comparer le TREML LF-40 avec son homologue hydrogéné et donc non polymérisable, le TREML-H.

Comme c'est le cas pour tout tensioactif conventionnel, l'augmentation de la concentration en TREML-H entraîne une diminution de la taille des particules et une augmentation du nombre de particules, responsable de l'augmentation de la vitesse de polymérisation.

Il en est tout autrement en présence de TREML LF-40, pour lequel l'augmentation de concentration en tensioactif se traduit par une diminution de la vitesse de polymérisation, en dépit d'une augmentation du nombre de particules. Deux explications sont proposées. Les auteurs montrent que la copolymérisation de l'acétate de vinyle et du TREML LF-40 est favorisée par rapport à l'homopolymérisation de l'acétate de vinyle, mais que sa cinétique de réaction est plus lente. De plus, la présence d'un proton allylique labile confère au TREML LF-40 des propriétés d'agent de transfert. Le transfert du radical porté par une chaîne en croissance sur une molécule de TREML LF-40 conduit à la formation d'un nouveau radical de plus petite taille, plus hydrosoluble et par conséquent davantage susceptible de sortir de la particule. Ce phénomène de désorption est à l'origine d'une diminution du nombre moyen de

radicaux par particule et donc de la vitesse de polymérisation.

Les auteurs s'intéressent parallèlement au taux de greffage du TREM LF-40 et mettent en œuvre deux techniques de lavage des latex combinées. Ils procèdent dans un premier temps à un remplacement de sérum par de l'eau pure, de sorte à éliminer les espèces libres en phase aqueuse ou adsorbées en surface des particules. Le latex est ensuite précipité par centrifugation, puis redispersé dans l'eau. Les charges de surface apportées par le TREM LF-40 sont alors dosées par conductimétrie. La spectroscopie infra-rouge permet une analyse qualitative des espèces présentes dans le sérum.

En présence de TREM-H, les auteurs ne décèlent en phase aqueuse aucune trace de polyacétate de vinyle. Avec le TREM LF-40, ils constatent la formation d'oligomères mixtes de TREM LF-40 et d'acétate de vinyle et concluent à la copolymérisation en phase aqueuse du surfmer allylique et de l'acétate de vinyle. La concentration de ces oligomères hydrosolubles est d'autant plus élevée que la concentration initiale en surfmer est importante, ce dernier étant alors d'autant plus disponible en phase aqueuse pour copolymériser.

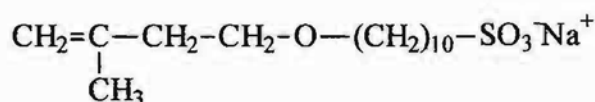
Ce même surfmer a également été utilisé par Chern et Chen [47,48] en polymérisation ensemencée semi-continue de l'acrylate de butyle. Les auteurs montrent que la concentration initiale en surfmer permet de contrôler le nombre de particules, jusqu'à une valeur donnée de la concentration pour laquelle la force ionique devient trop élevée. La portée des forces de répulsion coulombiques est alors réduite et conduit à une augmentation des tailles de particules par un phénomène de floculation limitée. Le surfmer ajouté en continu assure la stabilisation des particules en croissance, sans provoquer de nucléation secondaire.

Les latex finaux sont dialysés 2 jours dans l'eau pure à travers une membrane de seuil de coupure 12000 – 14000 g/mole afin d'éliminer le surfmer libre en phase aqueuse. Les auteurs réalisent ensuite des dosages selon la méthode de Maron [49] pour déterminer l'aire occupée par une molécule de surfmer à la surface des particules. Cette méthode permet d'apprécier indirectement la quantité de surfmer chimiquement lié aux particules. Plus cette quantité est élevée, moins les molécules s'ordonnent pour occuper au maximum la surface. Certaines zones restent inaccessibles, ce qui amène des valeurs d'aire par molécule élevées. Par cette méthode, les auteurs constatent que la quantité de surfmer chimiquement liée augmente avec la concentration initiale en surfmer.

La stabilité colloïdale des latex face aux électrolytes augmente avec la densité de charge des particules, c'est-à-dire avec la concentration initiale en surfmer. Les auteurs ne

mettent pas en évidence de différence majeure entre les latex stabilisés par le surfmer et des latex de référence stabilisés par un tensioactif conventionnel (dodécyl sulfate de sodium, SDS). Ceci s'explique par l'enterrement d'une fraction du surfmer à l'intérieur de particules et la diminution du nombre de charges disponibles en surface pour la stabilisation.

Très récemment, un surfmer à base d'isobutényle oxyde (10-(3-méthylbut-3-enyl)oxy decylsulfonate de sodium, PF186, cf. Structure I-8.) a été utilisé dans la polymérisation en émulsion des monomères acryliques par Favresse et al. [50]. Le latex préparé avec le SDS a été utilisé comme référence.



*Structure I-8. Surfmer isobutylénique (PF186) préparé par Favresse et al.*

Les auteurs ont dans un premier temps montré le faible rendement de la réaction d'homopolymérisation de ce surfmer en conditions micellaires, quelle que soit la nature et le lieu de décomposition de l'amorceur.

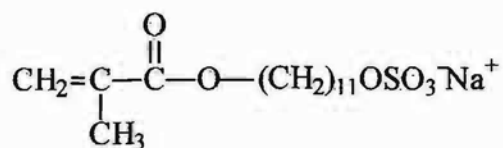
Ils ont ensuite engagé ce surfmer dans un procédé semi-continu de polymérisation d'un mélange de monomères acryliques. La semence est un copolymère de styrène et de méthacrylate de méthyle stabilisé par le dodécyl sulfate de sodium. La polymérisation procède par l'envoi continu du mélange de monomères et d'une phase aqueuse comprenant le surfmer et l'amorceur. Les auteurs suivent la conversion du surfmer à différents temps de polymérisation après remplacement du sérum par ultrafiltration tangentielle et dosage de la phase aqueuse.

La conversion du surfmer n'excède pas 50%. Les auteurs incriminent la trop grande solubilité du surfmer en phase aqueuse ( $\text{CMC}_{\text{PF186}}=2 \text{ g/l}$ ). Cette hypothèse est confirmée par les résultats obtenus par Schoonbrood et al. [51] pour la polymérisation du styrène en procédé batch avec deux surfmers à base d'acide maléique (dodécyl sulfopropyl maléate de sodium, M12,  $\text{CMC}=0.5 \text{ g/l}$ , et tétradécyl sulfopropyl maléate de sodium, M14,  $\text{CMC}=0.12 \text{ g/l}$ ). Ils ont constaté que M14 copolymérise rapidement avec le styrène tandis que le M12 étant plus hydrosoluble a présenté une conversion sensiblement inférieure. D'autre part, PF186 se caractérise par une incorporation inférieure à M12 et M14. La différence est due à la plus

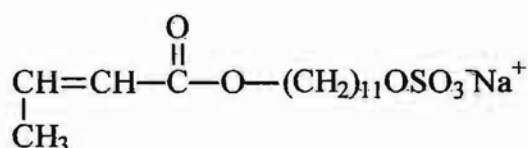
grande solubilité dans l'eau de PF186. Ils proposent de remédier à cela en conservant la même fonction réactive mais en allongeant le segment hydrophobe, de sorte à modifier la répartition du surfmer entre les deux phases et à favoriser son contact avec les monomères principaux ainsi qu'avec les radicaux en croissance dans les particules.

En dépit de ce faible taux d'incorporation, la présence du surfmer améliore la stabilité mécanique des latex, en les soumettant au cisaillement élevé (14 000 t/mn), par comparaison avec un latex de référence stabilisé par un tensioactif conventionnel non polymérisable. Il a été constaté que le latex obtenu avec le surfmer était stable pour la durée de l'essai (15 mn), ce qui n'était pas le cas pour le latex stabilisé par SDS puisque l'écume se produit après 6 minutes.

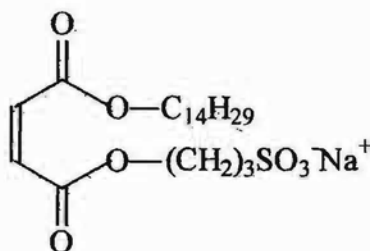
Unzué et al. [52,53] ont utilisé trois tensioactifs réactifs qui diffèrent par la réactivité de la double liaison dans la copolymérisation *ab initio* et en procédé semicontinu du styrène, de l'acrylate de butyle et de l'acide acrylique aux hauts taux de solide (50-55 %). Les surfmers utilisés étaient le 11-méthacryloyl undecane sulfate de sodium (MET, cf. Structure I-9.), le 11-crotonoyl-undecan-1-yl-sulfate de sodium (CRO, cf. Structure I-10.) et le sulfopropyl tetradecyle maléate de sodium (M14, cf. Structure I-11.). Le dérivé méthacrylique est un exemple de surfmer très réactif, le dérivé crotonique est un exemple de surfmer non réactif, mais la réactivité pour le dérivé maléique est intermédiaire entre les deux tensioactifs précédents. Il faut remarquer que les maléates n'homopolymérisent pas dans la phase aqueuse. Les résultats ont été comparé avec le SDS dans la polymérisation.



*Structure I-9. MET*



*Structure I-10. CRO*



*Structure I-11. M14*

Une fraction du mélange de monomères et de la quantité totale de surfmer est

initialement introduite dans le réacteur. Le reste des réactifs est ajouté en continu de sorte à maintenir la conversion instantanée des monomères principaux à une valeur supérieure à 80%. Ce procédé permet d'éviter la dérive de composition propre aux différences de réactivité des différents monomères. La concentration totale en surfmer est fixée à 1% en poids du mélange de monomères.

Les auteurs notent une déstabilisation massive du latex, qu'ils attribuent à un excès de réactivité de la fonction méthacrylate en présence des monomères étudiés. Deux hypothèses sont avancées : l'homopolymérisation du surfmer en phase aqueuse et la formation de polymères hydrosolubles susceptibles de réaliser des pontages interparticulaires ou bien l'enterrement d'une quantité importante de surfmer au cœur des particules en début de réaction. Quel que soit le mécanisme réellement mis en jeu, ces deux phénomènes concourent à abaisser la densité de charge surfacique des particules, provoquant ainsi leur floculation.

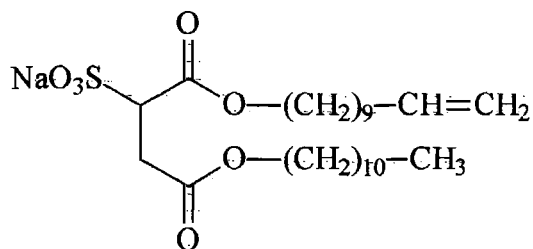
Les auteurs mettent en évidence un taux d'incorporation médiocre du surfmer CRO, sans doute dû à la très faible réactivité de la fonction crotonique avec les monomères principaux. En l'absence de copolymérisation, le surfmer se comporte comme un tensioactif conventionnel et ne présente donc aucun intérêt. Pour cette raison, cette fonction réactive n'a fait l'objet d'aucun autre travail.

Il est à noter que le manque de réactivité de la fonction crotonique est indissociable des monomères étudiés, à savoir le styrène et les monomères acryliques. Les auteurs précisent que le comportement de la fonction crotonique est tout autre en copolymérisation d'esters vinyliques, pour laquelle la conversion du surfmer crotonique dépasse celles des monomères principaux.

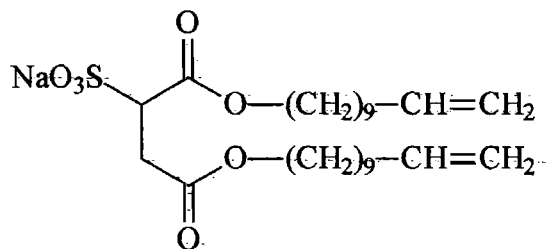
Unzué et al. présentent la fonction maléique comme une fonction de réactivité "intermédiaire" très intéressante. Moins réactive que la fonction méthacrylique et incapable d'homopolymériser, elle évite l'enterrement du surfmer dès de faibles conversions et la formation de polymères hydrosolubles susceptibles de provoquer la floculation par pontage interparticulaire. Plus réactive que la fonction crotonique, elle permet un ancrage partiel des charges stabilisantes à la surface des particules, une amélioration de la stabilité colloïdale des latex et, dans une moindre mesure, de la reprise en eau des films de latex.

Nagai et ses collègues [54,55] ont décrit les synthèses et les polymérisations des tensioactifs anioniques réactifs de type sulfosuccinique, n-undecyl 10-undecenylsulfosuccinate de sodium (MUSS, cf. Structure I-12.) et di(10-undecenyl)sulphosuccinate de sodium (DUSS,

cf. Structure I-13).



*Structure I-12. MUSS*



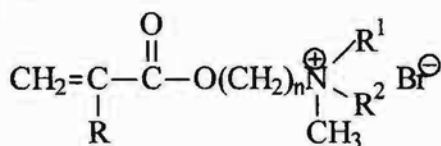
*Structure I-13. DUSS*

La polymérisation de ces monomères a été faite dans les différents solvants - l'eau, le n-hexane et le dioxane. Pour la polymérisation en émulsion du styrène et du méthacrylate de méthyle, le DUSS a été examiné comme tensioactif polymérisable. Le DUSS a été copolymérisé également avec des monomères pauvres en électrons, notamment le diéthyle fumarate (EF), le fumaronitrile (FN) et l'anhydride maléique (MA).

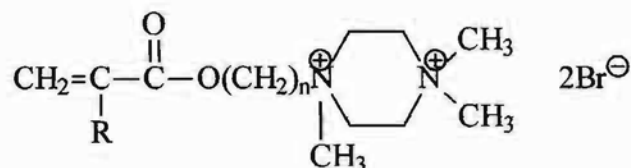
Le rendement de copolymère pour la copolymérisation du DUSS et MUSS avec le EF dans l'eau est plus élevée dans le cas de DUSS. La copolymérisation de DUSS avec le styrène ou avec le méthacrylate de méthyle dans l'eau donne les conversions plus basses (15-67 %) que dans le cas de copolymérisation avec du EF (67-80 %), mais les latex obtenus sont stables. Les rendements de copolymères dans la copolymérisation en émulsion ont été comparés en utilisant AOE (di(2-diéthylhexyl)sulphosuccinate de sodium) à la place de DUSS. Ainsi, DUSS semble exercer un effet de retardement sur la polymérisation en émulsion, qui est probablement lié à un transfert de chaînes dégradant [1] des groupes allyliques de DUSS.

### I-5.1.2. Cationiques et zwitterioniques

Les tensioactifs polymérisables cationiques d'ammonium quaternaire (cf. Structure I-14. et Structure I-15.) ont été synthétisés et appliqués dans la polymérisation en émulsion en procédé batch du styrène ou du méthacrylate de méthyle par Joynes et Sherington [56,57].



**Structure I-14.** *Tensioactifs cationiques monovalent ammonium quaternaire*



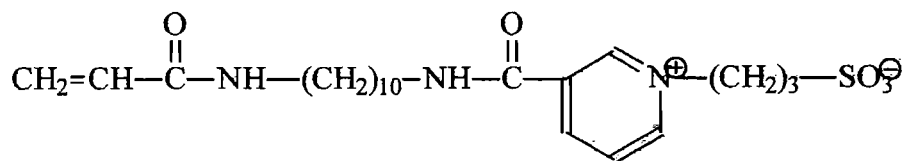
**Structure I-15.** *Tensioactifs cationiques bivalent ammonium quaternaire*

Ces tensioactifs ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$ , par l'analyse élémentaire, leur solubilité dans les différents solvants, leur CMC et par l'homopolymérisation de ces monomères dans l'eau amorcée soit par l'AIBN (amorçeur thermique), soit par le 2,2-diméthoxy-2-phenyl acétophénone (DMPAP) (photoamorçeur). Ils ont trouvé que tous les surfmers étudiés, avec ces deux différents amorçeurs, polymérisent facilement et le taux de conversion d'homopolymère obtenu, déterminé par RMN  $^1\text{H}$ , varie de 82 à 99 %.

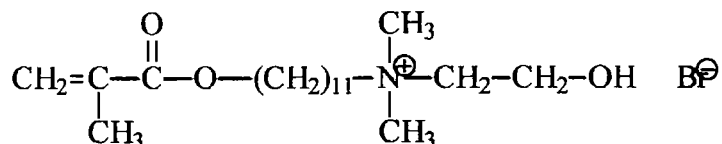
Dans la polymérisation en émulsion, la phase aqueuse contient 3 % des surfmers et le rapport monomère : eau est de 1 :10. Tous latex obtenus sont stables et sont directement utilisés pour les tests de stabilité aux électrolytes ou au cycle gel/dégel. Les latex préparés avec les tensioactifs non réactifs dicationiques donnent les émulsions plus stables que leurs analogues monocationiques. Dans le cas de tensioactifs polymérisables, les résultats sont plutôt contraires car les latex préparés avec des tensioactifs monocationiques sont plus stables que ceux préparés avec les tensioactifs bivalents. Ceci soulève une question importante au sujet des limites sur la structure moléculaire de l'espèce capable de fonctionner comme stabilisant efficace dans la polymérisation en émulsion, et suggère que les résultats présents ont besoin d'une étude plus approfondie.

Laschewsky et Zerbe ont synthétisé et caractérisé différents tensioactifs zwitterioniques polymères [58,59], dits polysavons, possédant une tête hydrophile ionique et un double liaison (méth)acrylique, qui se trouve dans la partie hydrophobe de la molécule. Les auteurs ont comparé les tensioactifs zwitterioniques (cf. Structure I-16.) avec ses analogues cationiques (cf. Structure I-17.).





*Structure I-16. Tensioactif zwitterionique*



*Structure I-17. Tensioactif cationique*

Grâce à hydrophilie élevée des groupes ioniques, et à la neutralité de la molécule, due au nombre équivalent de groupes anioniques et cationiques, les polysavons zwitterioniques peuvent combiner les avantages des systèmes ioniques et non ioniques des polysavons.

Les tensioactifs cationiques (méth)acryliques d'ammonium quaternaire ont été étudiés par Hamid et Sherrington [60] et un groupe japonais [61]. La double liaison polymérisable se trouve dans la partie hydrophile de la molécule.

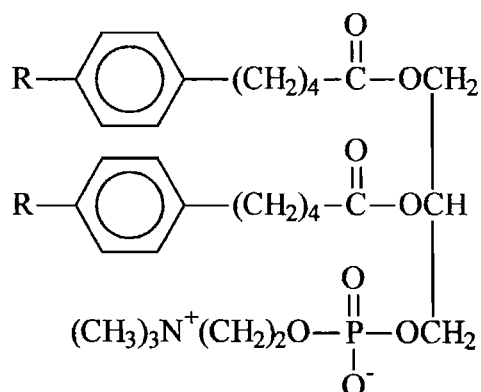
Les polyoléfines partiellement sulphonées [62] représentent des bons tensioactifs réactifs utilisés première fois dans la polymérisation en émulsion du styrène, du méthacrylate de méthyle et de l'acrylate de butyle. La polymérisation en batch a été amorcée soit par l'amorceur anionique, KPS, soit par l'amorceur non ionique, VA86. Dans la polymérisation en émulsion, l'efficacité des oléfines partiellement sulphonées est plus élevée que celle de SDS. Toutefois, la stabilité des latex à l'addition des électrolytes et du cycle gel/dégel pour ces deux types de tensioactifs utilisés sont similaires. Tous les latex ont coagulés après le deuxième cycle gel/dégel. La taille des particules reste non changée après l'addition de 0.2 M NaCl, ce qui est très typique pour les latex stabilisés électrostatiquement. Ces résultats mènent à la conclusion que les chaînes des polyoléfines partiellement sulphonées se trouvent presque à plat sur la surface de particules.

Afin de trouver les preuves supplémentaires pour l'incorporation de surfmer dans les densités de charge extérieure, quelques latex de polystyrène ont été lavés par ultrafiltration. La valeur conductimétrique a été mesurée avant ( $4.64 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) et après ( $5.45 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ ) passage. Ces valeurs augmentent après ultrafiltration ce qui indique qu'en effet quelques charges sont

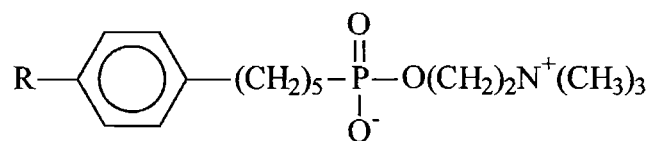
enterrés à l'intérieur des particules pendant la polymérisation, et qui se répandent lentement sur la surface à cause de remises en ordre pendant l'ultrafiltration. D'autre part, ces résultats prouvent que la liaison covalente des polyoléfines en partie sulfonées est incorporé polystyrène. Un latex stabilisé avec le SDS se comporte d'une façon complètement différente car la densité de charge extérieure diminue de 8,08 à 2,31  $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ .

On suppose que la liaison covalente (greffée) de polyoléfines aux particules pendant la polymérisation est la raison de l'efficacité stabilisante élevée dans la polymérisation en émulsion.

En utilisant des tensioactifs polymérisables du type de phospholipides avec deux (cf. Structure I-18) ou une (cf. Structure I-19) double liaisons et leurs analogues non polymérisables [63,64] dans la polymérisation en émulsion du styrène, il est possible d'obtenir des latex avec une distribution étroite des tailles des particules.



**Structure I-18.** *Phospholipide polymérisable avec deux double liaisons*



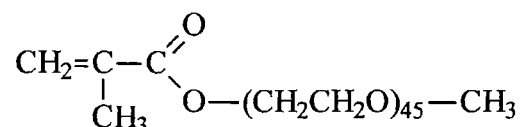
R= -CH=CH<sub>2</sub> ou -CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>

**Structure I-19.** *Phospholipide polymérisable avec une double liaison*

La quantité de phosphore dans les latex finaux a été déterminé à partir des latex traités avec les différentes méthodes - après leur dialyse avec de l'eau, précipitation dans le méthanol, hydrolyse avec l'acide. La quantité du tensioactif fixé à la surface des particules dépend de la combinaison de tensioactif avec l'amorceur. Selon les résultats de ces analyses, les phospholipides réactifs sont fixés chimiquement à la surface des latex alors que les analogues non réactifs sont adsorbés physiquement à la surface des latex.

## I-5.2 Surfmers non ioniques

L'intérêt pour les surfmers non ioniques n'est apparu que très récemment. Les premiers résultats concernant des macromonomères méthacryliques dérivés du poly(éthylène glycol) méthyle éther (MeOPEGMA, cf. Structure I-20.) ont été publiés en 1987 par Ottewill et Satgurunathan [65-67].



*Structure I-20. MeOPEGMA*

Par opposition aux tensioactifs réactifs, les macromonomères ne possèdent pas de propriétés tensioactives avant leur polymérisation. Le tensioactif est, dans ce cas, généré in-situ, par copolymérisation d'un monomère hydrophobe avec le MeOPEGMA; la macromolécule ainsi formée est en forme de peigne avec un squelette hydrophobe et des bras hydrophiles.

Ils ont préparé deux séries de latex de polystyrène. La première étant amorcée par du persulfate de potassium (KPS) à 80°C en présence des co-tensioactifs classiques (ioniques ou non ioniques) et des latex chargés ont été obtenus. La deuxième série de latex non chargés a été préparé à 60°C en utilisant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/acide ascorbique comme générateurs des radicaux. Les tensioactifs utilisés sont de la nature non ionique. Les résultats concernant le taille des particules sont réunis dans le Tableau I-1.

L'emploi d'un mélange de tensioactif anionique non réactif et de macromonomère résulte en forte augmentation de la taille des particules et montre la tendance à la renucléation (cf. Tableau I-1.). Le macromonomère (MeOPEGMA), lorsqu'il est polymérisé, forme des polymères hydrosolubles qui fonctionnent comme agent de pontage entre les particules et non comme tensioactif.

Dans la deuxième série, des latex de petite taille et de faible indice de polydispersité ont été obtenus. Cependant, seul latex contenant du macromonomère est stable après la dialyse.

L'étude de la température de transition vitreuse des polymères, T<sub>g</sub>, après la dialyse des

latex permet de tirer des conclusions intéressantes. Le PEO est un solvant du polystyrène, ce qui se traduit par une chute de Tg. Le Tableau I-1. nous indique que la dialyse à l'eau ne suffit pas pour éliminer tout l'excès de tensioactif non greffé. Par contre, un mélange eau/éthanol semble être plus efficace.

**Tableau I-1. Résultats principaux d'Ottewill en 1987**

Amorceur, mol/l*10 <sup>3</sup>	Tensioactif	Quantité, mol/l*10 <sup>3</sup>	Taille des particules	Tg (°C) après la dialyse	
				à l'eau	eau/éthanol
K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> (5.38)	anionique <sup>a)</sup>	21.2	190	104	103
	NP20 <sup>b)</sup>	2.88	212	94	99
	MeOPEGMA+	4.68	600+10	98	98
	anionique	21.2			
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3.56) + acide ascorbique (1.12)	NP20	6.5	120	70	84
	MeOPEGMA	4.1	160	92	90
	MeOPEGMA+	4.1	110	77	79
	NP20	6.5			

<sup>a)</sup> Maxonal MA (di(méthyl-amy) sulphosuccinate de sodium)

<sup>b)</sup> Levelan P208 (éthylène glycole de nonyl phénol à 20 chaînons éthylène glycol)

De plus, en présence de NP20, la Tg du polymère est diminuée. Lorsque le MeOPEGMA est utilisé seul, cette chute de la Tg est moindre. Les auteurs concluent que le NP20 est en partie enterré dans les particules, alors que le MeOPEGMA polymérise plus facilement à la surface des particules. Ainsi, il semble que lorsqu'un mélange surfmer/NP20 est utilisé, le NP20 stabilise l'émulsion au début de la réaction, puis il se fait enterrer petit à petit, tandis que le MeOPEGMA se greffe en surface et stabilise les particules finales.

Par ailleurs, Ottewill note que la température de polymérisation joue un rôle capital sur l'incorporation du tensioactif réactif non ionique. Il s'avère que plus la température de polymérisation est élevée, plus l'incorporation est faible, certainement car la différence entre la température de réaction et le point de trouble du surfmer est faible.

Lorsque le MeOPEGMA est utilisé comme seul tensioactif, la résistance aux sels des latex est excellente [66], ce qui n'est pas le cas avec le tensioactif conventionnel (Maxonal MA).

La résistance des latex aux cycles gel/dégel a été également examinée [67]. Un latex de la première série préparé seulement avec le tensioactif anionique (Maxonal MA) et un latex de la seconde série préparé avec le MeOPEGMA ont été comparés après le test. Selon les résultats, on peut conclure que le tensioactif réactif stérique greffé en surface protège effectivement les particules contre la floculation.

Ottewill et al. ont complété ce travail par une étude publiée en 1995 [68] sur les effets de modification du procédé en présence de macromonomère (MeOPEGMA). L'addition de macromonomère dans les premiers instants de la polymérisation en émulsion donne une distribution bimodale des tailles des particules, alors que son addition en fin de polymérisation donne de petites particules stabilisées stériquement avec une distribution des tailles très étroite. Du fait de la couverture stérique des particules, le latex est stable aux fortes concentrations des électrolytes et même après le cycle gel/dégel.

La compagnie anglaise ICI a développé deux procédés industriels - polymérisation en dispersion (Aquersymer) [69,70] et en émulsion (NIAD - Non Ionic Aqueous Dispersion) [71]. Dans la polymérisation en émulsion, des surfmers poly(oxyde de butylène)-bloc-poly(oxyde d'éthylène) fonctionnalisés par un méthacrylate ou par un dérivé allylique ont été utilisés pour polymériser des monomères peu hydrosolubles. Ainsi, la synthèse de latex de PMMA s'avère impossible sans éviter la formation de grandes quantités de coagulum. De plus, du fait de la faible réactivité de la fonction allylique vis à vis du styrène, les latex de polystyrène ne peuvent pas être synthétisés avec le surfmer allylique. De bonnes propriétés des latex ont été obtenues s'il y a suffisamment de tensioactif (plus de 3 % par rapport aux monomères). Ceci dit, les latex sont alors stables non seulement au cours de la polymérisation, mais aussi au cours de cycles gel/dégel.

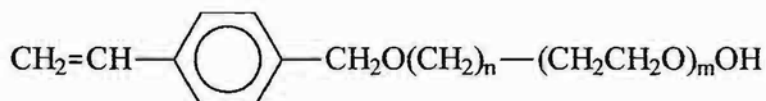
Les macromonomères styréniques poly(oxyde d'éthylène)-bloc-poly(oxyde de propylène) avec le groupe polymérisable à la fin de la partie hydrophobe ont été préparés et utilisés dans la polymérisation en émulsion du styrène par Schechtman [72].

L'étude intéressante sur le taux de greffage du surfmer à partir de différents lavages est rapporté dans ce travail. Schechtman a conclu que ces lavages pouvaient grandement modifier des valeurs d'incorporation qui sont déterminés par RMN  $^1\text{H}$ . Les latex sont lavés successivement par ultrafiltration avec de l'eau déionisée, puis par ultrafiltration avec une solution aqueuse d'éthanol à 30 % et, enfin, par centrifugation en présence d'éthanol.

Schechtman a aussi montré que l'ultrafiltration était aussi efficace que la centrifugation. Les résultats des analyses des taux de greffage permettent à Schechtman de conclure que la présence de la fonction polymérisable lie façon covalente une partie du stabilisant aux particules. Il précise toutefois qu'il est délicat de parler de liaison covalente lorsque les surfmers ont des masses assez élevées et qu'ils peuvent s'adsorber fortement par plusieurs points.

Cette publication se termine sur une étude de la stabilité colloïdale. Pour des amorceurs non ioniques, une bonne stabilité des latex contre l'addition des électrolytes et, même, de l'éthanol, a été observée. Ce n'est pas le cas lorsque la polymérisation est amorcée par le KPS.

La polymérisation en émulsion en présence des tensioactifs polymérisables non ioniques a été effectuée au laboratoire LCPP par A. Filet. [73,74]. Le tensioactif choisi a été un tensioactif styrénique de poly(oxyde d'éthylène)  $S_{n,m}$  où  $n = 6$  ou  $12$  et  $m$  varie de  $23$  à  $48$  (cf. Structure I-21.).



*Structure I-21. Surfmer styrénique éthoxylé,  $S_{n,m}$*

D'abord, la synthèse de latex a été réalisée en procédé batch avec 10-26 % de surfmer par rapport au styrène avec un amorceur non ionique type azo (2-2'-azobis (2-méthyl-N-(2-hydroxyéthyle)-propionamide, VA86). Le choix de cet amorceur et des surfmers tous non ioniques ne fait intervenir que le mode de stabilisation stérique. A la fin de la polymérisation la quantité de floc plus grande a été observée pour les latex avec surfmers où la partie hydrophile

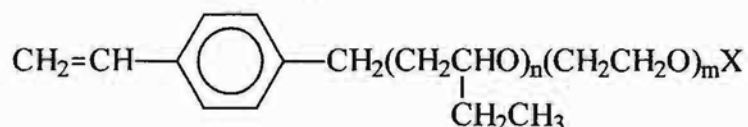
était plus courte. Par contre, seulement 1 % du floc a été obtenu en cas du  $n=6$  et  $m=48$ . Avec ce surfmer l'incorporation en surface, déterminée par RMN, varie entre 28 et 42 %. La taille des particules diminue lorsque la quantité du surfmer et la longueur de la partie hydrophile dans la molécule augmentent.

Les mêmes surfmers ont été utilisés dans le copolymérisation du styrène et de

l'acrylate de butyle ou du méthacrylate de méthyle à 60°C en présence de VA86 comme amorceur. La présence de monomère plus polaire n'a pas l'influence sur la meilleure incorporation du tensioactif. Pour distinguer la quantité du tensioactif greffée à la surface ou enterrée dans les particules, les latex lavés ont été traités avec le poly(acide méthacrylique). Après la complexation avec les segments de PEO, l'acide reste attaché au latex et sa séparation est possible après centrifugation. Les résultats estimés d'après cette méthode sont que 7 à 35 % de surfmer sont greffés à la surface du polymère, tandis que 2 à 18 % sont enterrés dans les particules. La plus grande partie du surfmer (58-88 %) se trouve dans la phase aqueuse sous la forme d'oligomères avec un petit nombre d'unités styrène.

En utilisant ces tensioactifs polymérisables on peut avoir une bonne stabilité des latex en présence d'électrolytes, et aussi aux tests gel/dégel.

Les surfmers styréniques ont été de nouveau étudiés au laboratoire LCPP pendant la thèse de O.Soula [75]. Cette nouvelle structure est inspirée des surfmers de Schechtmann [72]. Le surfmer préparé contient une partie hydrophobe oxyde de butylène (au lieu d'oxyde de propylène) et une partie hydrophile oxyde d'éthylène (cf. Structure I-22.). Les tensioactifs équivalents non réactifs ont été synthétisés en utilisant de l'alcool de méthyl benzyle à la place de l'alcool de vinyl benzyle.



avec X : -OH (VB<sub>n,m</sub>-OH, surfmer non ionique)

et X : <sup>-</sup>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>K<sup>+</sup> (VB<sub>n,m</sub>-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>K<sup>+</sup>, surfmer électrostrérique)

**Structure I-22. Surfmer styrénique non ionique et électrostrérique préparé par O. Soula**

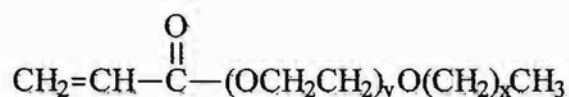
Ces surfmers ont été utilisés dans la polymérisation en émulsion des monomères acryliques en procédé semicontinu à partir d'une semence de poly(méthacrylate de méthyle. Un mélange équimassique de méthacrylate de méthyle et d'acrylate de butyle a été utilisé.

Les latex obtenus sont soumis à des tests (électrolytes, éthanol, gel/dégel et cisaillement) pour éprouver leur stabilité. Ces surfmers se sont révélés être de bons stabilisants, et dans certains cas, meilleurs que leurs homologues non réactifs. La dilution du latex dans un même volume d'éthanol provoque, en général, sur les latex à base de tensioactifs non réactifs, sa floculation, alors que les latex à base de surfmers sont stables à ce test. Ceci

montre qu'une adsorption du stabilisant est beaucoup plus forte dans le cas de l'utilisation de surfmers. Le gel suivi du dégel du latex s'accompagne, pour tous les latex à base de tensioactifs non réactifs, de sa floculation. Le latex préparé avec le surfmer VB7,34-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>K<sup>+</sup> est resté stable au gel/dégel jusqu'à 40 % d'extrait sec. De même, le latex préparé avec le VB7,34-OH à 25 % d'extrait sec a résisté à ce test. A chaque test et, en particulier, sous la contrainte de cisaillement mécanique, la stabilisation électrostatique est apparue plus efficace que la stabilisation stérique.

L'analyse des latex bruts par RMN du proton a montré que la proportion de surfmers dans l'eau n'est que de 5 % contre 95 % à la surface des particules, alors que la perte dans l'eau d'un tensioactif non réactif est supérieure à 10 %. La grandeur OE<sub>mobile</sub> (longueur moyenne de la chaîne poly(oxyde d'éthylène) mobile) varie peu, même si la longueur de la partie hydrophile du surfmer varie beaucoup. Cela voudrait dire qu'il n'est pas nécessaire d'avoir une chaîne de poly(oxyde d'éthylène) très longue.

Des surfmers non ioniques acryliques d'alkyl éthoxylate (AEO<sub>y</sub>C<sub>x</sub>, cf. Structure I-23.) avec une hydrophobie variable ont été préparés, caractérisés et utilisés par Ferguson et al. [36] dans la polymérisation en émulsion du styrène, du méthacrylate de méthyle ou de l'acétate de vinyle amorcée par le système de photoamorceurs.



*Structure I-23. Surfmer non ionique acrylique d'alkyl éthoxylate*

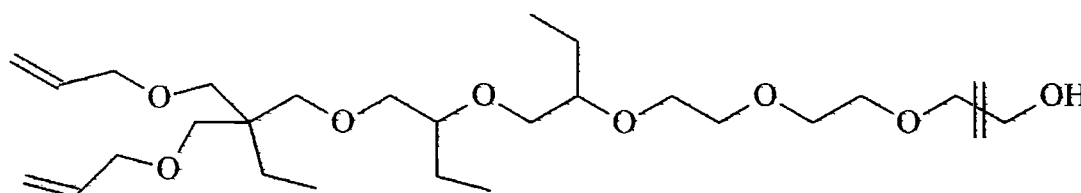
Au cours de ce travail les auteurs ont comparé le comportement du tensioactif conventionnel d'alkyl éthoxylate (EO<sub>y</sub>C<sub>x</sub>) avec son analogue acrylique (AEO<sub>y</sub>C<sub>x</sub>) dans la polymérisation en émulsion. Pour les systèmes de méthacrylate de méthyle ou d'acétate de vinyle, les tensioactifs non polymérisables assurent une peu plus grande stabilité que leurs analogues réactifs. La situation pour la polymérisation du styrène est tout à fait différente. Les tensioactifs avec une HLB basse, EO<sub>12</sub>C<sub>12-14</sub> et AEO<sub>12</sub>C<sub>12-14</sub>, montrent le même comportement qu'avec le MMA et AcV; cependant ceux avec une HLB haute, EO<sub>30</sub>C<sub>12-14</sub> et AEO<sub>30</sub>C<sub>12-14</sub>, donnent des émulsions très stables. En présence d'électrolytes (1-5 M NaCl, 1-5 M CaCl<sub>2</sub>, 1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1M AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O), dans une semaine les latex avec les TA polymérisables étaient



précipités, mais les latex avec tensioactifs non réactifs n'avaient qu'une petite quantité de coagulum. Des résultats similaires ont été obtenus avec le test gel/dégel.

Les auteurs concluent que les tensioactifs non réactifs sont plus effectifs dans la polymérisation en émulsion du styrène que leurs analogues polymérisables. Les chercheurs pensent que le manque d'efficacité du surfmer vient du fait que la double liaison (C=C) est située en fin de partie hydrophile du tensioactif. Donc, l'incorporation de la double liaison à la surface des particules exigerait que la chaîne hydrophile se replie sur elle-même de sorte que la chaîne alkyle hydrophobe puisse s'adsorber également sur la surface des particules. Selon ces résultats, une structure différente du tensioactif pourrait être envisagée où le groupe polymérisable est situé à l'extrémité hydrophobe de la molécule.

Le procédé de polymérisation utilisé par Dulux Australia [76], a permis d'obtenir un latex où chaque particule contient un mélange de deux polymères ou plus. Ces particules sont stériquement stabilisées par une nouvelle classe des tensioactifs réactifs non ioniques de type allyloxy (cf. Structure I-24.).



**Structure I-24.** Surfmer non ionique de type allyloxy

Le procédé se compose dissoudre un ou plusieurs polymères préformés dans un monomère ou un mélange des monomères choisi, émulsionnant cette solution dans l'eau en présence d'un tensioactif réactif non ionique, et polymérisant le monomère *in situ*.

Les monomères utilisés sont de type (méth)acrylate, d'acétate vinyle, d'époxy e urea-formaldehyde. Les latex obtenus ont une très bonne stabilité colloïdale. La distribution de taille des particules a été analysée avant, pendant et après la polymérisation à l'aide de microscopie électronique. La qualité de ces latex a été démontré par l'acceptation commerciale d'une peinture soutenue par eau, basée sur le nouveau latex, comme remplacement pour une peinture soutenue solvante organique.

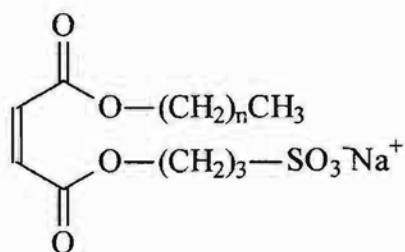
### I-5.3. Surfmers maléiques

Les surfmers avec des groupes polymérisables acryliques et méthacryliques, acrylamido ou styréniques utilisés dans la polymérisation en émulsion sont capables de produire des polymères hydrosolubles (si les tensioactifs sont utilisés au-dessus de leur concentration micellaire critique) ce qui contribue à la coagulation du latex. Des fonctionnalités moins réactives telles que l'allylique et l'allyloxy ont été également utilisées dans la polymérisation en émulsion. Cependant on a constaté que les surfmers de type allylique diminuent la vitesse de polymérisation du monomère principal. Ceci a été attribué aux réactions de transfert de chaîne de la fonction allylique.

Les études précédentes [52,53] dans lesquelles différentes fonctions polymérisables de tensioactifs ont été testées et examinées pour démontrer le meilleur compromis entre la réactivité globale et l'homopolymérisation, ont identifié la fonction de maléate comme groupe très prometteur, car les dérivés d'acide maléique ont un avantage important - ils ne peuvent pas s'homopolymériser [77]. Pendant les dernières années, les dérivés de l'acide maléique ont été largement étudiés grâce à leur synthèse relativement simple [78-80].

#### I-5.3.1. Maléates ioniques

L'une des premières études sur les surfmers maléiques date de 1990. Tauer et al. [26,81] se sont intéressés aux alkyl sulfopropyl maléates (cf. Structure I-25.) comme tensioactifs réactifs.



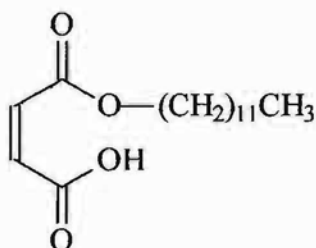
*Structure I-25. Alkyl sulfopropyl maléate*

Les auteurs comparent les valeurs de tension superficielle des latex finaux obtenus en présence de SDS (dodécyl sulfate de sodium, non polymérisable) ou du surfmer maléique. Il

ressort que l'emploi du surfmer permet de réduire dans une large mesure la formation de polymères hydrosolubles tensioactifs. Les auteurs vérifient ainsi l'absence d'homopolymérisation de la fonction réactive maléique. Le surfmer n'est pas présent en phase aqueuse, mais copolymérisé ou fortement adsorbé sur les particules.

Les copolymères préparés avec ce surfmer possèdent une meilleure stabilité mécanique et thermique si comparés aux produits synthétisés avec le tensioactif non réactif.

Guyot et Goux [82] ont étudié le dodécyl hémiester de l'anhydride maléique (MDM, cf. Structure I-26.) dans la polymérisation en émulsion du styrène en procédé batch à 10 et 30 % de taux de solide.



*Structure I-26. Monodécyl maléate (MDM)*

Les latex finaux sont dilués puis lavés sur résines échangeuses d'ions, jusqu'à une valeur de conductivité constante et inférieure à 10 – 20  $\mu\text{S} / \text{cm}$ . Le dosage des acides faibles de surface par conductimétrie donne accès au taux de greffage du surfmer.

Le MDM apparaît comme un tensioactif performant de la polymérisation du styrène et permet la nucléation d'un grand nombre de particules. A 10 % de taux de solide le rendement final de tensioactif greffé à la surface des particules s'est avéré dépendant de la quantité de MDM engagé. Ce rendement tend à augmenter (jusqu'au 70 %) quand la quantité de MDM a été diminuée. A 30% de taux de solide, le taux de greffage est estimé à près de 40%, tandis que la teneur en phase aqueuse est inférieure à 10%.

Les auteurs abordent la question de l'hydrolyse de la fonction maléique. Après 24h à 80°C en présence d'hydrogénocarbonate de sodium, ils déterminent par RMN  $^1\text{H}$  un taux d'hydrolyse de 43%.

Les premiers résultats dans la polymérisation en émulsion en utilisant des dérivés cationiques et zwitterioniques des hémiesters maléiques ont été obtenus par Abele et al. [80,83]. Dans la copolymérisation du styrène des tailles de particules étaient autour de 30

nm avec une distribution des tailles très étroite. En utilisant le méthacrylate de méthyle à la place du styrène, les tailles de particules sont les mêmes, mais avec une distribution des tailles plus large, expliqué par la plus grande hydrophilie du monomère. .

Pour déterminer des conditions optimales de polymérisation, Schoonbrood et Asua [84] ont appliqué deux surfmers anioniques de type du maléate - sulfopropyl tetradecyl maléate de sodium (M14, cf. Structure I-11.) [52,53] et sulfopropyl dodecyl maléate de sodium (M12) [51] dans les différents systèmes de polymérisation en émulsion.

Pour le surfmer M14 les taux de réactivité avec différents monomères sont donnés dans le Tableau I-2.

*Tableau I-2. Taux de réactivité du M14 avec des différents monomères*

Surfmer ou monomère	styrène $r_S, r_{M14}$	acrylate de butyle $r_{ABu}, r_{M14}$	acétate de vinyle $r_{AcV}, r_{M14}$	méthacrylate de méthyle $r_{MMA}, r_{M14}$
M14	8-10, 0	>>10, 0	0.04, 0.17	354, 0

Les auteurs s'intéressent dans un premier temps à la cinétique de conversion du surfmer en polymérisation en batch d'un mélange styrène / acrylate de butyle / acide acrylique (49,5/49,5/1). Ils suivent la conversion des monomères principaux par gravimétrie et chromatographie en phase gazeuse. Pour chaque prélèvement, la conversion du surfmer est estimée par différence, après remplacement du sérum par de l'eau pure et dosage colorimétrique du surfmer libre en phase aqueuse. Il ressort que la réactivité du surfmer est en relation directe avec la nature des monomères principaux. Tant qu'il reste du styrène, le surfmer copolymérise vite. En revanche, sa conversion plafonne lorsqu'il ne reste plus que les monomères acryliques. En étudiant le comportement du surfmer avec chacun des monomères pris séparément, les auteurs constatent que le M14 réagit convenablement avec le styrène, lentement avec l'acide acrylique et pas du tout avec l'acrylate de butyle.

Dans un second temps, l'équipe d'Unzué et Schoonbrood engage le surfmer M14 dans un procédé de polymérisation en semi-continu à 30% de taux de solide. La conversion instantanée du surfmer est maintenue constante entre 85% et 95%. Le dosage conductimétrique des charges de surface des latex, après remplacement du sérum par de l'eau pure, montre que près de 40% du surfmer sont incorporés à la surface des particules. La conversion instantanée élevée du surfmer et son incapacité à homopolymériser amènent à la conclusion que 60% du surfmer se trouvent enterrés dans les particules. Il ressort que la

conversion instantanée élevée du surfmer sur l'ensemble de la polymérisation est défavorable à sa présence en surface des particules. Le contrôle de la taille des particules et donc du rapport surface sur volume apparaît comme un moyen efficace de limiter la conversion instantanée du surfmer, c'est-à-dire sa tendance à l'enterrement.

Ils ont constaté que la réactivité du surfmer avec des monomères joue un rôle important dans l'incorporation du surfmer sur la surface des particules. Quand le surfmer copolymérise facilement avec les monomères, une partie significative du surfmer est enterrée dans l'intérieur de particules.

En conclusion à cette étude, Schoonbrood et Asua [84] définissent le comportement idéal d'un tensioactif polymérisable : *une faible conversion sur la majeure partie de la polymérisation pour stabiliser les particules tout en évitant l'enterrement du surfmer et une conversion qui augmente en fin de réaction lorsque les particules ont quasiment atteint leur taille finale, pour permettre l'ancrage du surfmer et accéder à un taux de couverture important.* Il s'agit de trouver le bon compromis entre la réactivité du surfmer en copolymérisation avec le monomère principal, indispensable à son incorporation, et sa conversion instantanée en cours de polymérisation, plus ou moins favorable à l'enterrement. En termes de taux de réactivité, ils ont conclu que les combinaisons appropriées des comonomères et les surfmers sont celles avec  $0.5 < r_{\text{comonomère}} < 10$  et  $r_{\text{surfmer}} \rightarrow 0$ . Quelques combinaisons préférables des groupes de surfmer et des comonomères réactifs en termes de taux de réactivité ont été suggérées (cf. Tableau I-3.).

**Tableau I-3.** *Combinaisons possibles pour les comonomères avec des groupes réactives de surfmers [84]*

Comonomère	Groupes réactives de surfmers.	$r_{\text{comonomère}}$	$r_{\text{surfmer}}$
esters vinyliques	alkyl vinyle éther	3-4	0
esters vinyliques	crotonate	0.3	0.01
styrène (+acryliques)	crotonate	26	0.01
styrène (+acryliques)	maléate	8-10	0
styrène (+acryliques)	fumarate	0.4	0.055
acryliques	esters vinyliques	5-10	<0.1
acryliques	fumarates	2	0.09

Les auteurs suggèrent une stratégie basée sur la modification de la réactivité du

surfmer ou du monomère principal pour des valeurs de conversion élevées. Dans le cas d'une addition continue du monomère et du surfmer, les conditions deviennent beaucoup plus favorables à la copolymérisation du surfmer, de réactivité moindre, lorsque le monomère principal vient à manquer. On peut également envisager l'addition, en fin de réaction, d'une nouvelle population de particules gonflées de monomère pour augmenter la surface de contact entre le surfmer et le monomère principal et favoriser ainsi la copolymérisation.

Afin d'éviter la perte d'une fraction importante des fonctions stabilisantes en phase aqueuse, il est recommandé de choisir un surfmer modérément hydrosoluble et dont la constante de vitesse d'homopolymérisation est faible, voire nulle.

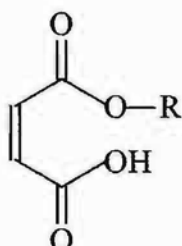
Dans le cadre de sa thèse, Sindt [85] a utilisé le même tensioactif maléique que Goux [82] - dodecyl hémiester de l'anhydride maléique (MDM, cf. Structure I-26.) - dans la polymérisation en émulsion ensemencée en procédé semicontinu d'un mélange de styrène, d'acrylate de butyle et d'acide acrylique (49/49/2) à 10% de taux de solide. Le cœur des particules en homopolystyrène était synthétisé au préalable. Le latex de référence a été préparé avec le tensioactif classique (SDS).

En fin de polymérisation, les latex sont lavés sur résines échangeuses d'ions à plusieurs reprises pour éliminer le surfmer libre en phase aqueuse ou simplement adsorbé sur les particules. Sindt effectue ensuite un dosage conductimétrique par le SDS (sodium dodécyl sulfate) selon la méthode de Maron. Connaissant les aires occupées par une molécule de SDS et par une molécule de MDM à la surface des particules, il déduit le taux de greffage du surfmer. L'auteur suppose que l'aire d'adsorption du surfmer reste la même après copolymérisation, ce qui paraît abusif.

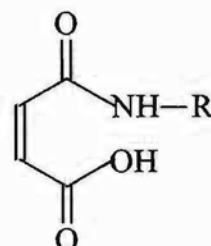
Sindt démontre que le taux de greffage du surfmer MDM peut atteindre 75%. Il montre que les latex stabilisés dans ces conditions sont stables à l'addition d'éthanol, contrairement aux latex stabilisés par le SDS, non polymérisable. En revanche, ni la stabilité aux électrolytes, ni la stabilité au gel – dégel ne sont améliorées.

Abele dans sa thèse [86] et dans les publications [87-89] a décrit la synthèse des plusieurs groupes de tensioactifs maléiques anioniques du type d'hémiesters (cf. Structure I-27.) et d'hémiamides (cf. Structure I-28.); cationiques (cf. Structure I-29.) et zwitterioniques (cf. Structure I-30.) - dialkyl maléates avec différentes longueurs de chaînes hydrophobes (R) et différents contre ions (I, Br, HSO<sub>4</sub>). Quelques analogues non réactifs ont été synthétisés à partir de l'anhydride succinique. Le SDS a été utilisé comme référence. Les tensioactifs ont

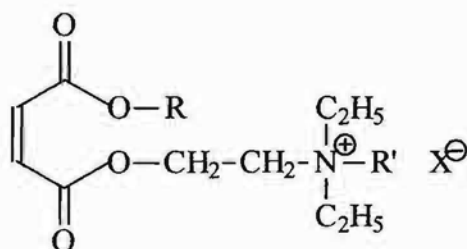
été appliqués dans la polymérisation en émulsion ensemencée en procédé semicontinu à 10 % de taux de solide pour le système de styrène/acrylate de butyle équimassique.



*Structure I-27. Hémiesters HE<sub>R</sub>*

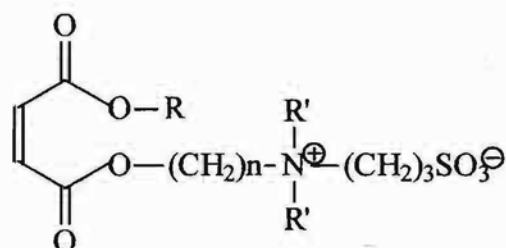


*Structure I-28. Hémiamides HA<sub>R</sub>*



R=C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> ou C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>  
 R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> ou -CH<sub>2</sub>-CH=CH<sub>2</sub>  
 X= I, Br ou HSO<sub>4</sub>

*Structure I-29. Surfmers cationiques*



R=C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> ou C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>  
 R'=CH<sub>3</sub> ou C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>  
 n=2 ou 3

*Structure I-30. Surfmers zwitterioniques*

Les résultats de polymérisation montrent qu'il n'y a pas de différence dans la stabilité des latex entre les maléates et succinates utilisés. Les latex sont stables, monodisperses et les conversions sont assez élevées (87-99 %).

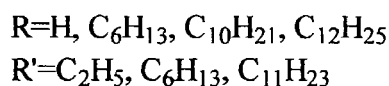
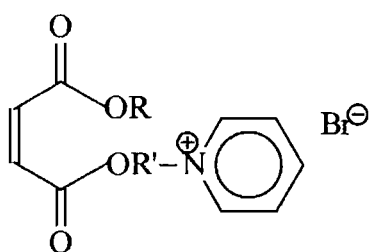
Pour répondre à la question du greffage des tensioactifs réactifs, plusieurs analyses ont été effectuées (dosage conductimétrique, analyse élémentaire des polymères, RMN du proton des latex dans l'eau, RMN du proton des polymères, tests mécaniques sur les films et la reprise en eau). A partir des résultats obtenus, les auteurs ne peuvent pas tirer les conclusions strictes à propos du greffage des tensioactifs maléiques. Les résultats de dosage des charges à la surface montre que 34 à 68 % des tensioactifs maléiques et 33 à 52 % des tensioactifs succiniques utilisés en polymérisation ont été retrouvés à la surface du polymère qui peut tirer plutôt la conclusion contraire - que les particules sont stabilisés par les tensioactifs adsorbés à

la surface. Les résultats d'autres chercheurs sur les tensioactifs maléiques greffés citent des pourcentages plus élevés - de 45 % [52] à 70 % [85].

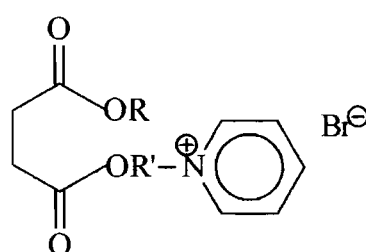
Les études de stabilité colloïdale aux électrolytes ont montré qu'après l'ajout de NaCl (0.1 M) tous latex sont stables, mais ils ne résistent pas aux concentrations plus élevées du sel monovalent ainsi que de sel divalent (0.1 M MgSO<sub>4</sub>). Les latex cationiques entre tous les autres ont une meilleure résistance à 0.1 M MgSO<sub>4</sub>. Aucun latex ne résiste au test gel/dégel. Ceci indique que les tensioactifs réactifs par rapport d'un tensioactif conventionnel (SDS) n'apportent pas une meilleure stabilité des colloïdes.

Seuls les tests mécaniques sur les films et la reprise en eau ont montré une différence claire entre les tensioactifs réactifs et non réactifs. L'utilisation des tensioactifs réactifs apporte une amélioration de la sensibilité des polymères à l'eau.

Une autre série de tensioactifs diesters maléiques (cf. Structure I-31.) ou succiniques (cf. Structure I-32.) cationiques a été préparée par Montoya-Goñi et al. [90,91]. Il s'agit de tensioactifs maléiques d'alkyl pyridinium et de ses analogues non réactifs - succiniques.



*Structure I-31. Surfmer maléique*



*Structure I-32. Tensioactif succinique*

Ces tensioactifs ont été utilisés dans la polymérisation en émulsion en procédé batch du styrène. La tension superficielle des latex mesurée après la polymérisation est assez élevée (60-72 mN/m) ce qui indique que la concentration du tensioactif dans la phase aqueuse est faible. La concentration résiduelle du tensioactif dans le latex dans le cas des succinates devrait être plus élevée, mais la tension superficielle finale reste tout de même assez élevée. Probablement, les succinates sont chimiquement liés par l'intermédiaire de la réaction de transfert, cela veut dire qu'ils fonctionnent comme transurfs. Un site probable pour l'abstraction de l'atome d'hydrogène est un carbone d'énolate du succinate, puisque le radical formé serait stabilisé par le groupe adjacent carboxylique. De plus, ces tensioactifs peuvent



être fortement adsorbés sur la surface des particules de latex. Tous ces tensioactifs succiniques étudiés par rapport aux maléates ont la tendance à retarder la polymérisation du styrène ce qui pourrait s'expliquer aussi par les réactions possibles de transfert.

Les auteurs s'intéressent parallèlement à la conversion du tensioactif. Les latex aux hautes conversions du monomère ont été lavés par ultracentrifugation tandis qu'un remplacement de sérum par de l'eau pure a été utilisé pour les analyses aux basses conversions du monomère, car à cause de concentration élevée du monomère, la précipitation du polymère par ultracentrifugation est difficile et, deuxièmement, la désorption des oligomères empêche la détermination de la concentration du surfmer. La conversion du surfmer à la fin de la polymérisation dans tous le cas a été trouvée de 90 % et même à la conversion de 20 % de monomère.

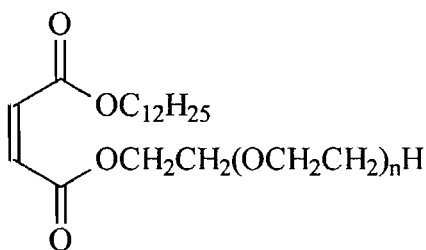
Pour la stabilité colloïdale, il est intéressant de voir que les latex formés avec des surfmers maléiques sont généralement moins stables à l'ajout des sels par rapport aux tensioactifs non réactives succiniques. Cela s'explique par la probabilité que la majorité de surfmer est polymérisé au début de la polymérisation et il est enterré dans les particules, ce qui diminue les charges de surface.

Dans le cadre d'un projet entre le Mexique et la France, Ramirez et al. [92] a synthétisé trois hémiesters maléiques ( $R=C_4H_9$ ,  $C_{12}H_{25}$ ,  $C_{16}H_{33}$ , cf. Structure 1-27.) et les a utilisé dans la polymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle (AcV). Les résultats obtenus montrent que la quantité de monoalkyl maléates (MAM) dans les copolymères poly(AcV-co-MAM), déterminée par des analyses de RMN  $^1H$ , est très proche de la quantité initiale. Apparemment, les monoalkyl maléates réagissent et sont incorporés dans le copolymère puisqu'ils ne peuvent pas s'homopolymériser.

Les masses molaires des copolymères sont différentes par rapport au poly(AcV) pur. Plus la quantité d'hémiester dans les copolymères est élevée, plus les masses molaires sont petites. Cette diminution des masses molaires peut être attribuée à la formation des polymères hydrosolubles dans la phase aqueuse. Pour donner plus des idées sur l'incorporation des maléates, le latex de poly(AcV-co-MAM) a été centrifugé, puis le sérum et les particules de polymère ont été analysées séparément par des analyses de RMN  $^1H$ . Les auteurs montrent que le sérum contient plus de MAM (28 wt %) que dans les particules (7 wt%). Ce sont des preuves que le sérum contient des copolymères riches en maléates tandis que les particules de latex sont formées du poly(AcV) avec une quantité de MAM plus petite.

### I-5.3.2. Maléates non ioniques

Les premières synthèses des maléates éthoxylés ( $C_{12}M-POE_n-OH$ , cf. Structure I-33.) ont été faites dans le laboratoire LCPP par Hamaide et Zicmanis [79].



*Structure I-33. Surfmer maléique éthoxylé*

Ce tensioactif a été engagé dans la polymérisation en émulsion du styrène en procédé batch. La taille des particules du latex qui en résulte dépend de la longueur des unités d'éthylène (200 nm pour  $n=32$  et 300 nm pour  $n=41$ ).

L'étude plus approfondie de ce surfmer ( $C_{12}M-POE_n-OH$ ) a été reprise par O. Sindt au cours de sa thèse [85]. Il a synthétisé un autre surfmer avec une structure similaire au  $C_{12}M-POE_n-OH$  mais terminé par un groupe méthylène au bout de la chaîne hydrophile ( $C_{12}M-POE_n-CH_3$ ).

Tous les latex étudiés sont issus de la polymérisationensemencée d'un terpolymère : styrène, acrylate de butyle, acide acrylique avec le rapport des monomères 49/50/1, respectivement. Au cours de cette étude, O. Sindt a observé, que plus le surfmer se trouve près du site de polymérisation principal (surface des particules), plus son incorporation est grande. Ainsi, les conditions optimales pour greffer le plus de surfmer sont les suivantes :

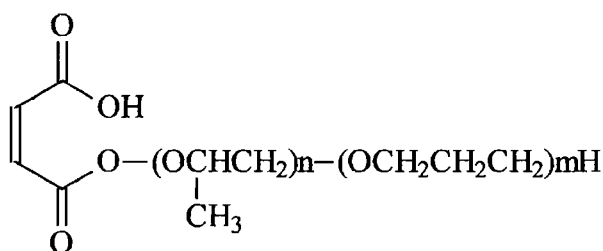
- 1) travailler à fort taux de solide pour «forcer» l'adsorption du surfmer à l'interface polymère/eau;
- 2) utiliser un surfmer plutôt hydrophobe, car il ira préférentiellement s'adsorber sur les particules et
- 3) la présence d'une faible quantité de monomère hydrophile (acide acrylique) favorise l'incorporation du surfmer, probablement en réagissant avec le surfmer présent dans la phase aqueuse lors de la polymérisation.

La modification de l'hydrophilie du surfmer peut intervenir de deux manières : en réduisant la taille du segment POE (ce qui peut être dramatique pour la stabilité du colloïde) ou en augmentant la taille du segment hydrophobe. De fait, le taux de greffage

diminue fortement (48 % du surfmer greffé comprenant 32 chaînons POE et 35 % du surfmer greffé pour 41 chaînons POE) avec le nombre d'unités POE contenues dans le surfmer. L'incorporation du surfmer C<sub>12</sub>M-POE<sub>45</sub>-CH<sub>3</sub> qui a d'une part la chaîne POE plus longue et, d'autre part, le CH<sub>3</sub> terminal qui donne une hydrophobie supplémentaire à ce surfmer, atteint 70 %, et la stabilité de ce latex est surprenante : le latex peut subir des cycle gel/dégel ou être mis en présence d'une forte concentration de sel divalent (1 M MgSO<sub>4</sub>) sans que le diamètre des particules soit modifié.

Les conclusions finales de cette étude sont telles que lorsque des surfmers sont engagés dans la polymérisation en émulsion, leur double rôle (tensioactif et comonomère) impose une parfaite maîtrise des conditions opératoires (vitesse d'ajout du surfmer, quantité du surfmer, type d'amorceur, contrôle de la force ionique). C'est uniquement sous cette condition que le colloïde sera stable durant (et après) la polymérisation, et que le surfmer sera majoritairement greffé.

M. Dufour dans sa thèse [93] a synthétisé des copolymères à blocs polyoxyde d'éthylène co polyoxyde de propylène par polymérisation anionique classique avec les degrés de polymérisation en oxyde d'éthylène et oxyde de propylène de 35 et 10, respectivement. L'alcoolate résultant est fonctionnalisé par divers réactifs chlorés (isobutanoyl (non réactif), méthacrylique, maléique, allylique et éther vinylique). Le surfmer maléique est présenté dans la Structure I-34.



**Structure I-34.** Le surfmer maléique

Ces différents tensioactifs ont ensuite été étudiés lors des polymérisations en émulsion en semi-continue d'un mélange styrène/acrylate de butyle sur une semence de polystyrène. Lors du procédé, le nombre de particules (N<sub>p</sub>) de latex a été suivi au cours de temps. Ce suivi de N<sub>p</sub> permet de déterminer la quantité nécessaire et suffisante de tensioactif à utiliser. Si cette quantité est trop faible, N<sub>p</sub> diminue (aggrégation irréversible des particules). Par contre, si

cette quantité est trop importante, le tensioactif sature la surface des particules et provoque une nucléation secondaire.

Des latex stables à 35 % de taux de solide avec des tailles de particules d'environ 240 nm et avec une distribution des tailles de particules étroite ( $I_{DDL} < 0.1$ ) ont été obtenus.

Plusieurs tests (l'ajout acétone, cycle gel/dégel) ont été effectués sur ces latex pour étudier leur stabilité colloïdale. Le greffage des différents tensioactifs copolymérisables a été déterminé par RMN  $^1\text{H}$  et CES après précipitation et extraction dans l'acétone ainsi que par ultrafiltration tangentielle. Cette étude donne les résultats suivants : le TA réactif maléique n'est pas greffé à la particule du latex; les surfmers allylique et éther vinylique réagissent (à 69 et 76 %, respectivement) principalement par réactions de transfert ; le surfmer méthacrylique copolymérise avec les monomères utilisés dans le procédé de polymérisation en émulsion.

L'étude des tensioactifs a été finalisée par une analyse de leurs effets sur les propriétés des films coalescés. La comparaison du comportement mécanique aux grandes et aux petites déformations des deux films (non réactif et méthacrylique) n'a pas fait apparaître de différence.

### **I-5.4. Conclusion**

Afin de répondre aux exigences d'un procédé colloïdal en présence de tensioactif réactif, il est important que les tensioactifs réactifs soient situés et greffés à la surface du colloïde à la fin de la polymérisation. Ceci signifie qu'il ne peut pas être détruit dans le sérum et qu'également il ne doit pas simplement être adsorbé sur les particules ou être enterré à l'intérieur des particules.

Deux conclusions importantes suivent. D'abord, la réactivité du tensioactif devrait être bien adaptée à la réactivité des autres monomères engagés. Elle ne doit pas être trop réactive, parce que dans ce cas le tensioactif pourrait réagir trop rapidement dans la phase aqueuse et restera dans le sérum pour la plupart. Probablement, le tensioactif formera des homopolymères qui peuvent être la cause de la floculation des colloïdes. D'autre part, si un tensioactif fortement réactif réagit dans les particules ou juste à la surface du polymère, il y a une probabilité élevée qu'il devienne enterré à l'intérieur des particules. Le besoin d'une moindre réactivité est une règle générale pour un tensioactif optimal.

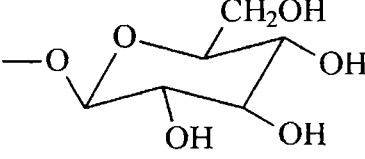
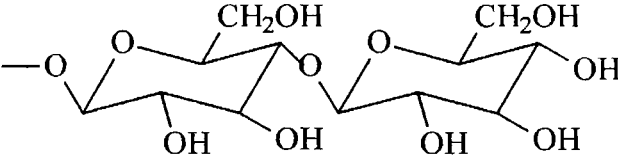
La deuxième conclusion est liée au processus utilisé. Il est clair qu'une stratégie de polymérisation ensemencée en procédé semicontinu (coeur-écorce) sera meilleure qu'une polymérisation *ab initio* en batch, lorsqu'on souhaite obtenir des latex avec des taux de solide élevés. C'est également la condition pour protéger la surface quand elle croît. Un certain pourcentage du tensioactif est nécessaire pour la stabilisation des particules. Il est important qu'une quantité suffisante de tensioactif soit greffé sur la surface de manière permanente.

En conclusion, les tensioactifs polymérisables ioniques ont été largement étudiés tandis que les travaux sur les surfmers non ioniques sont très récents. D'abord, on peut citer le problème de la fonction réactive de ces molécules amphiphiles. Par exemple, les études de différentes fonctions réactives faites par Shoonbrood et al. [52,53] ont montré que la fonction méthacrylate est trop réactive et les latex sont instables; la fonction crotonate n'est pas assez réactive. Il reste la fonction maléate (situé entre la chaîne hydrophobe et la tête hydrophile) qui permet d'atteindre des conversions élevées et de garder le latex stable. Ensuite, le choix du procédé de polymérisation en émulsion est un facteur important pour synthétiser des particules de latex monodisperses en taille, assez stables durant la polymérisation (possibilité de limiter la formation de coagulum).

D'une manière très générale, les tensioactifs ioniques apportent une meilleure stabilisation durant la polymérisation, mais ne sont plus efficaces lorsque le latex est neutralisé par ajout d'électrolytes, ou lorsqu'il subit des cycles gel/dégel. Ces raisons expliquent l'intérêt croissant qui est porté aux tensioactifs non ioniques, qui stabilisent les particules par un effet de répulsion stérique.

Nous avons regroupé dans la Tableau I-4. les différentes doubles liaisons réactives et les groupes hydrophiles étudiés dans le cadre de l'utilisation de tensioactifs copolymérisables dans la polymérisation en émulsion [94].

**Tableau I-4.** Différents groupes polymérisables et les groupes hydrophiles étudiés lors de la polymérisation en émulsion [94]

Groupe polymérisable	Groupe hydrophilique de tête	
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$ $\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{COO}- \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{R} \qquad \text{R}' \\   \qquad   \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CO}-\text{N}- \end{array}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-$ $\begin{array}{c} \text{HC}=\text{CH} \\ / \quad \backslash \\ -\text{OOC} \quad \text{COO}- \end{array}$	<p><b>Anioniques</b></p> $-\text{COO}^-\text{Na}^+$ $-\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ $-\text{OSO}_3^-\text{Na}^+$ <p><b>Cationiques</b></p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{Br}^- \\   \\ -\text{N}^+-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{N}^+-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \text{Br}^-$ $-\text{N}^+(\text{C}_6\text{H}_5) \quad \text{Br}^-$	<p><b>Zwitterioniques</b></p> $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{N}^+(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3^- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+(\text{CH}_2)_3-\text{SO}_3^-$ <p><b>Nonioniques</b></p> $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$  
<p>R=H, CH<sub>3</sub> ; R'=H, alkyl, alkylène</p>		

## I-6. SYNTHÈSE DES TENSIOACTIFS MALEIQUES, HISTORIQUE

Les dérivés de l'acide maléique ne peuvent pas s'homopolymériser à cause de leur réactivité assez faible [77]. Cette propriété des maléates peut être un avantage s'ils sont utilisés dans les réactions de polymérisation. D'abord, ils formeront seulement des copolymères avec d'autres monomères présents dans le milieu réactionnel. Deuxièmement, les maléates ne seront pas capables de former des oligomères hydrosolubles qui peuvent diminuer la stabilité du latex.

Les dérivés de l'acide maléique sont faciles à obtenir à partir de l'anhydride maléique. L'anhydride maléique et l'acide maléique sont très largement étudiés en chimie organique (des réactions Diels-Alder, copolymérisation). La chimie de l'anhydride maléique et les

réactions d'acylation sont largement décrites dans la monographie publiée en 1982 [95].

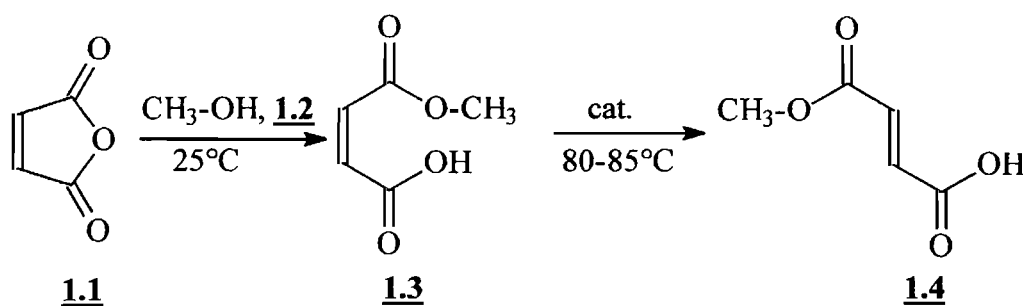
L'anhydride maléique (AM) est obtenu par l'oxydation de benzène, butène ou butane. AM est un composé très réactif - puisqu'il est à la fois anhydride carboxylique et qu'il contient une double liaison activée.

L'AM peut acyler facilement les alcools, les amines et d'autres composés capables d'acylation. L'acylation est possible dans les solvants organiques (éther, benzène, dichlorométhane) ou à l'état fondu [78, 96-98].

Une acylation avec des alcools gras permet d'introduire uniquement la partie hydrophobe dans la molécule de l'anhydride maléique. Ensuite, pour synthétiser un tensioactif réactif maléique, on doit procéder à une alkylation pour introduire la partie hydrophile.

### I.-6.1. Esters de l'acide maléique

En 1983, Dumicky s'est intéressé à l'amélioration du mode opératoire (plus économique et pratique) de préparation de monoéthyl fumarate [96] car ce produit avait un intérêt pratique dans la conservation de la viande. Il est proposé préparer le monométhyl fumarate (**1.4**) en isomérisant le monométhylmaléate (**1.3**), qui, à son tour, est préparé à partir de l'anhydride maléique (AM, **1.1**) et de méthanol (**1.2**) à l'état fondu (cf. Schéma I-1.).



*Schéma I-1. Préparation du monométhyl maléate et fumarate par Dumicky en 1983*

Dumicky a essayé plusieurs catalyseurs parmi lesquels les meilleurs sont l'ester monométhyl monochlorure fumarique ou le chlorure de fumaryle. Ils permettent d'obtenir le monométhyl fumarate avec une haute pureté (99-99.5 %).

Deux ans plus tard, Dumicky et Buchan [78] ont appliqué cette méthode (cf. Schéma I-





La première étape consiste à préparer le monoalkyl maléate (**1.6**) à partir l'anhydride maléique (**1.1**) et d'un alcool gras (**1.5**). Le rendement de la réaction est environ 85%. Dans la deuxième étape on neutralise le produit avec de la soude (**1.7**) pour former un sel de sodium du maléate (**1.8**) pour que la réaction avec la 1,3-propane sultone (**1.9**) en dernière étape se produise plus facilement. Cette procédure de préparation a été reprise du brevet de Kanegafuchi et al. [99].

Les tensioactifs maléiques du type non ionique (cf. Structure I-33.) ont été synthétisés par Hamaide et al. [79] en deux étapes. D'abord, ils ont fait la réaction d'un alcool gras avec l'anhydride maléique pour obtenir l'hémiester, puis cet hémiester a été engagé dans la polymérisation de l'oxyde d'éthylène pour obtenir la partie hydrophile du tensioactif avec plus de 30 unités d'oxyde d'éthylène.

Une série d'hémiesters maléiques et quelques analogues succiniques ont été synthétisée par Abele [86,97]. Dans tous les cas, la première étape consiste à ouvrir l'anhydride maléique (**1.1**) par un alcool gras (**1.5**) pour obtenir l'hémiester (HE, **1.6**).

Dans le milieu basique HE perd facilement un proton, ensuite l'anion carboxylate formé peut être alkylé par des halogénures de  $\omega$ -dialkylaminoalkyles (**1.11**) soit en milieu polaire aprotique, soit en utilisant le mélange eau / solvant organique en présence d'un catalyseur de transfert de phase, 18-crown-6, par exemple, conduisant aux  $\omega$ -dialkylamino alkylmaléates (**1.12**, cf. Schéma I-3.)

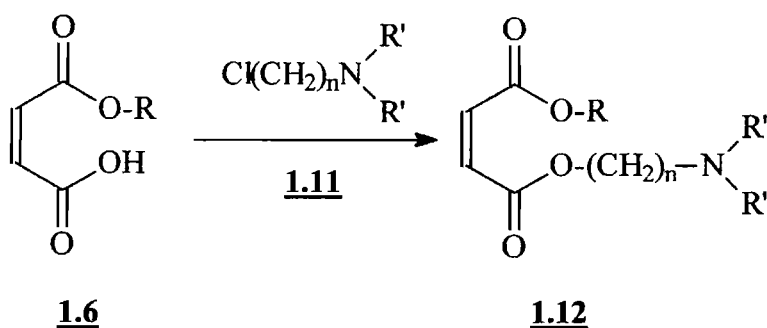
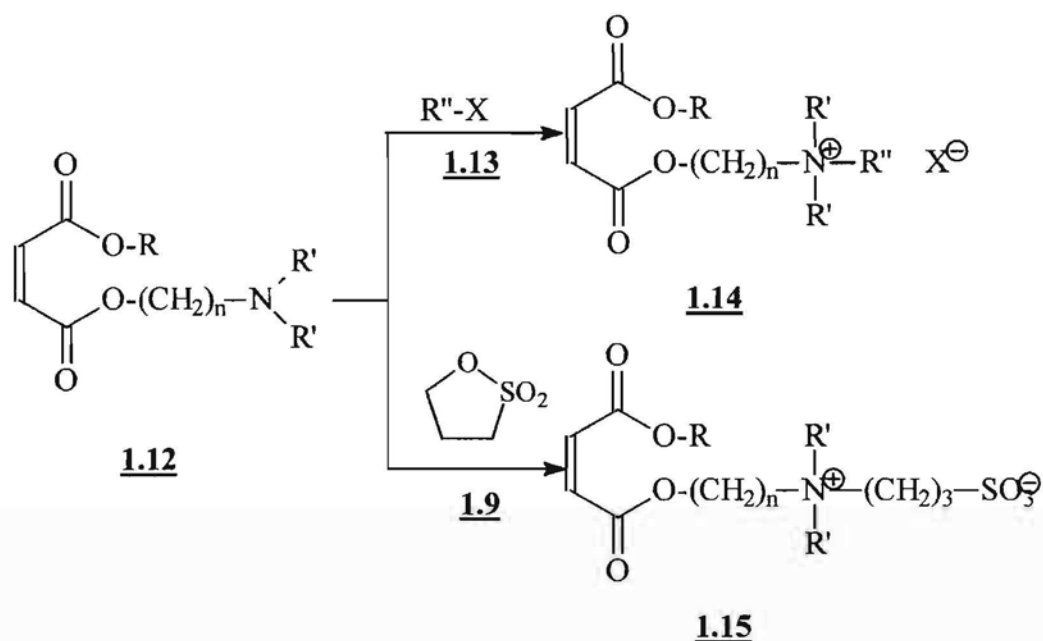


Schéma I-3. Synthèse des  $\omega$ -dialkylamino alkylmaléates

Ces maléates non ioniques (**1.12**) peuvent être engagés dans les réactions de N-acylation avec des halogénures d'alkyle (**1.13**) ou avec la 1,3-propane sultone (**1.9**) [80,88].

Les réactions de quaternarisation des dialkyl maléates (**1.12**) avec des halogénures d'alkyle (iodure d'éthyle, bromure d'éthyle, le diéthyl sulfate, ou avec le bromure d'allyle, **1.13**) permettent d'obtenir des tensioactifs cationiques (**1.14**) contenant l'ammonium quaternaire et un halogène ou l'hydrogène sulfate comme contre ion. La réaction des dialkylmaléates avec la 1,3-propane sultone résulte en la formation d'un TA zwitterioniques (**1.15**) (cf. Schéma I-4).



**Schéma I-4.** Synthèse des tensioactifs maléiques cationiques et zwitterioniques

Une difficulté dans l'obtention de ces dérivés maléiques est leur isomérisation facile en fumarates. D'après Dumicky [96], cela se passe aux températures élevées ou en présence d'acides forts. Abele et al. [88] ont trouvé que le taux d'isomère *trans* dans le produit dépend de la durée de l'alkylation finale (Tableau I-5.). Les températures de fusion pour les fumarates sont plus élevées que pour les maléates. Donc, on peut facilement détecter la présence des fumarates par l'augmentation de la température de fusion des maléates.

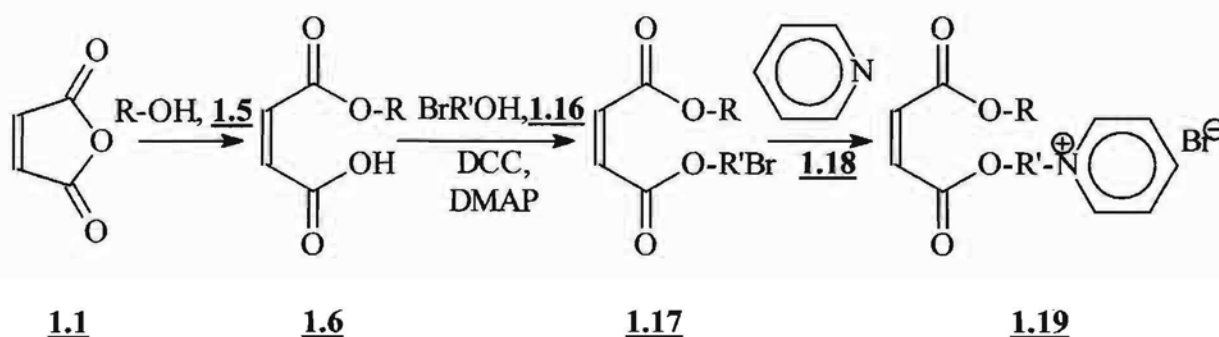
**Tableau I-5.** Quantité d'isomère *trans* (%) en fonction de la durée de l'alkylation finale (Abele et al. [88])

Temps, h	Isomère <i>trans</i> , %	PF, °C
24	3	60
68	80	85
96	100	96

Pour éviter ce problème, les réactions ont été faites à une température ne dépassant pas 70°C.

Les N-alkylation de maléates non ioniques avec la 1,3-propane sultone (**1.9**) permet d'obtenir des sulfobétaines, tensioactifs zwitterioniques (**1.15**, cf. Schéma I-4.) [88]. Comme dans le cas des tensioactifs cationiques, il y a un risque d'isomérisation. Pour l'éviter, il faut contrôler la température et la durée de la réaction.

Deux nouvelles séries des tensioactifs cationiques - dialkyl maléates et succinates - ont été synthétisées et caractérisées par Montoya-Goñi et Sherrington [90]. Il s'agit de tensioactifs cationiques du bromure de pyridinium (**1.19**).

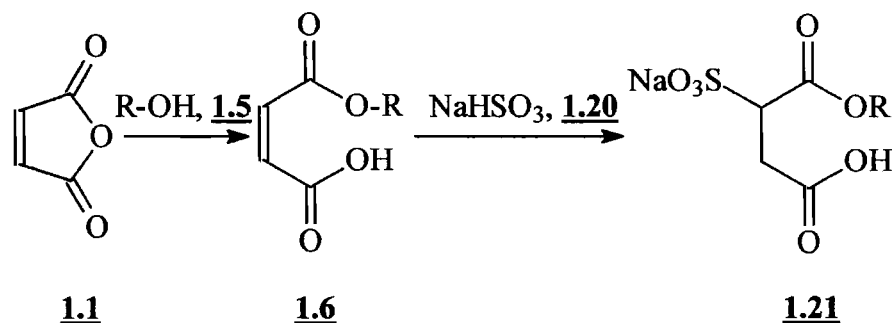


*Schéma I-5. Synthèse des tensioactifs cationiques - dialkyl maléates par Montoya-Goñi et Sherrington*

D'abord, la partie hydrophobe du TA a été introduite dans la molécule de l'AM puis la partie hydrophile (cf. Schéma I-5.). Après la première estérification avec des alcools gras une deuxième estérification avec du BrR'OH (**1.16**) a été effectuée en utilisant le dicyclohexylcardodiimide (DCC) comme déshydratant. Pendant cette réaction la dicyclohexylurée est formée sous forme de précipité. Dans la dernière étape de la synthèse, la pyridine (**1.18**) est quaternisée par le bromure de maléate (**1.17**) ou de succinate.

## I-6.2. Esters sulfosucciniques

Les sulphosuccinates (**1.21**) sont obtenus par réaction de l'anhydride maléique (**1.1**) avec un alcool (**1.5**), et le produit obtenu est ensuite sulfoné avec NaHSO<sub>3</sub> (**1.20**) ou Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (cf. Schéma I-6.).



*Schéma I-6. Sulfonation de l'hémiester maléique*

Les diesters sulfosucciniques peuvent être préparés de la même façon. Les esters sulfosucciniques ont une solubilité dans l'eau beaucoup plus haute que leurs homologues non sulfonés. La sulfonation se produit facilement en phase aqueuse à 70°C pendant 3 heures [100].

Milne [100] a publié un revue sur applications différentes des tensioactifs sulfosucciniques (récupération d'huile, agrochimie, procédé textile, produits cosmétiques, polymérisation en émulsion).

Nagai et al. [54] ont étudié la synthèse de deux tensioactifs sulfosucciniques - di(10-undecenyl)sulfosuccinate de sodium (DUSS, cf. Structure I-13.) avec deux double liaisons polymérisables et undecyl 10-undecenylsulfosuccinate de sodium (MUSS, cf. Structure I-12.) avec une double liaison polymérisable. La sulfonation de diesters maléiques a été faite dans l'eau à 100°C pendant 24 heures. Le MUSS est composé des deux isomères.

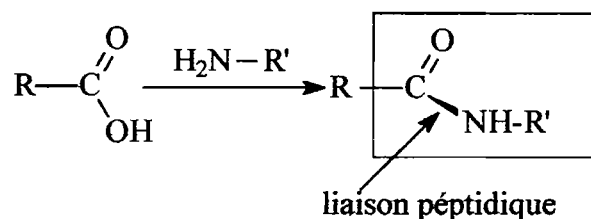
### I-6.3. Conclusion

Les dérivés de l'anhydride maléique sont des produits largement étudiés et utilisés dans différents domaines. En faisant le bilan de l'information mentionnée précédemment, on peut conclure que les hémiesters semblent être des produits facilement préparables. Les conditions différentes ont été proposées. Le problème le plus important au cours de la synthèse des tensioactifs maléiques est d'éviter l'isomérisation facile des produits maléiques en isomères *trans*.

## I-7. MÉTHODES D'ACTIVATION DU GROUPE CARBOXYLIQUE

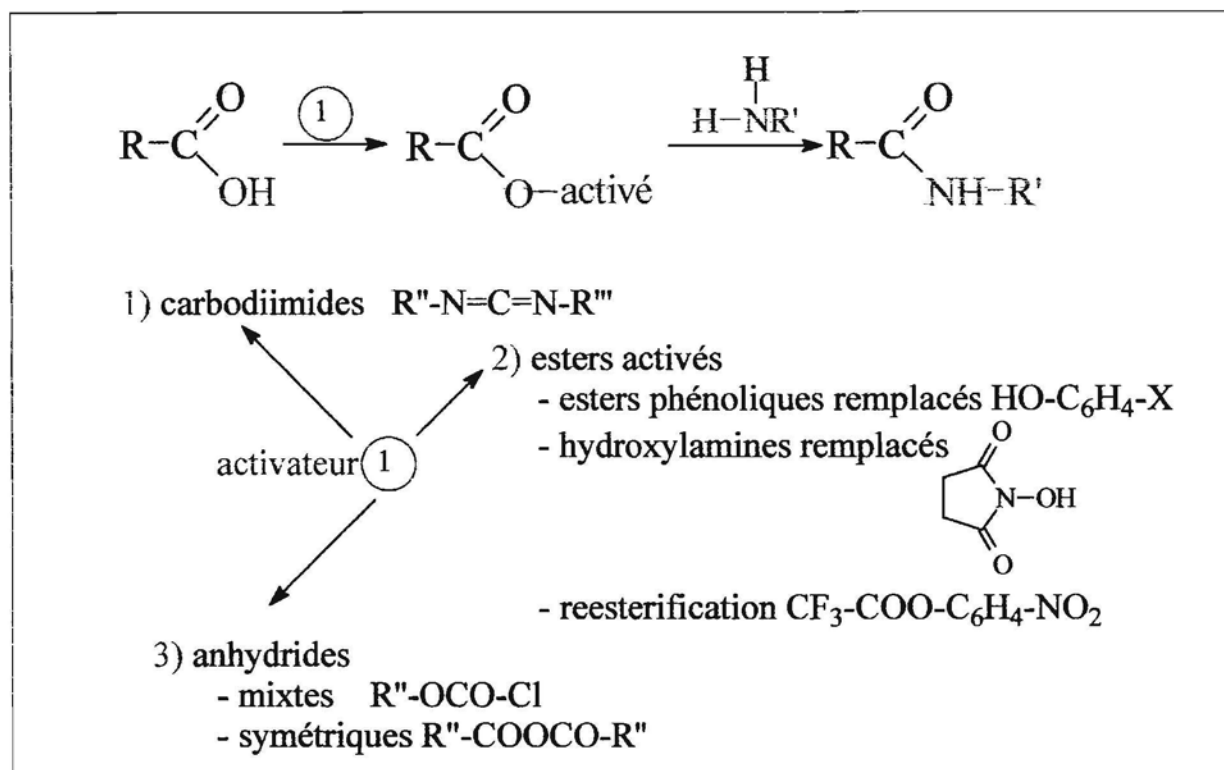
Pour préparer des diesters de l'acide maléique et de l'acide succinique à partir d'anhydride maléique ou succinique, on rencontre des difficultés dans la transformation totale du deuxième groupe carboxylique en un ester. Habituellement, le mélange réactionnel contient certaine quantité d'hémiester (0.5 - 5 %), qui nous est difficile d'éliminer par simple purification. Afin d'améliorer la conversion du 2<sup>e</sup> groupement carboxylique on active celui-ci à l'aide d'un activateur pour former ainsi un ester activé. Celui-ci peut facilement réagir avec un alcool pour donner un ester ou une amine pour donner un amide.

Les réactions de transformation d'hémiesters maléiques en amidoesters maléiques correspondants sont semblables à la formation d'une liaison peptidique (cf Schéma I-7.) dans la synthèse des peptides - dans les deux cas, le groupe carboxylique d'acide carbonique est transformé en amide.



*Schéma I-7. Formation d'une liaison peptidique*

Pour la formation de la liaison peptidique plusieurs méthodes peuvent être utilisées: 1) réaction avec carbodiimide, 2) méthode des esters activés, 3) méthode des anhydrides mixtes et autres (cf Schéma I-8.).

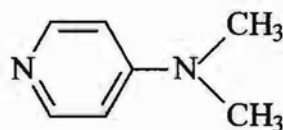


*Schéma I-8. Différents méthodes pour obtenir une liaison peptidique*

### I-7.1. La méthode des carbodiimides

La méthode du carbodiimide est la voie la plus souvent utilisée pour obtenir des esters activés.

En utilisant la méthode des carbodiimides, on ajoute souvent au mélange réactionnel des catalyseurs d'acylation : le plus populaire, parmi tous, est le 4-diméthylaminopyridine (DMAP, cf Structure I-35.), qui est un bon catalyseur pour augmenter le rendement des amides obtenus.



*Structure I-35. 4-Diméthylaminopyridine (DMAP)*

Les carbodiimides - les composés de formule générale (1.23), réagissent facilement



D'autres carbodiimides plus solubles dans l'eau, comme par exemple, la 1-cyclohexyl-3-(2-morpholino)-(4)-ethylcarbodiimide, peuvent être utilisés à la place du DCC, car la récupération des produits finaux est plus facile puisque on peut laver l'urée apparue avec de l'eau.

Pour la synthèse en phase solide à côté de la DCC, on utilise la N,N'-diisopropylcarbodiimide ou des carbodiimides non symétriques [103], afin d'obtenir des urées bien solubles dans les solvants organiques.

Par rapport à la méthode de carbodiimide les autres méthodes (ketenimine, les dérivés de cyanamide, les dérivés d'acétylène) sont beaucoup moins populaires et elles ne s'utilisent pratiquement plus à présent [102].

## **I-7.2. Méthode des esters activés**

Au début des années 50, il a été proposée d'activer les acides carboxyliques par des alcools électro-défficients pour former des esters activés.

### **I-7.2.1. Les esters phénoliques.**

Les esters phénoliques substitués, par exemple, le p-nitrophenylester [104], sont largement utilisés puisqu'ils sont très réactifs et ne se dégradent pas pendant le stockage. L'obtention des longs peptides est devenue possible en utilisant les p-nitrophenylesters [102].

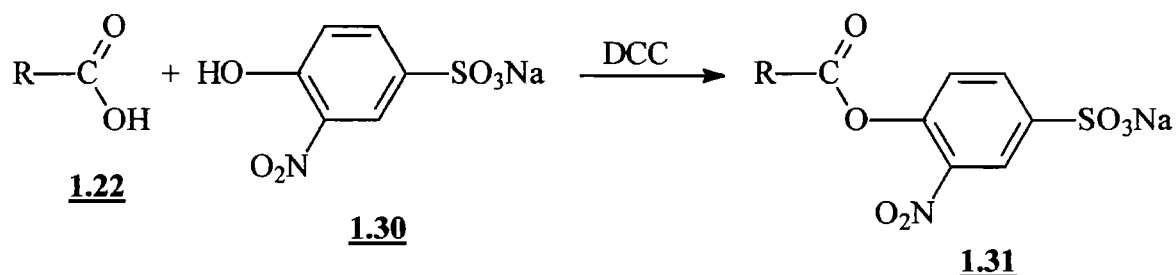
La réactivité des p-nitrophenylesters augmente en présence de catalyseurs d'acylation, le plus souvent du type de 1,2,4-triazole. Selon les recherches de dix dernières années, le 1-hydroxybenzotriazole dans le diméthylformamide (DMF) est considéré comme meilleur catalyseur [102].

Les p-nitrophenylesters (**1.29**) sont obtenus par la réaction entre les aminoacides protégés (**1.22**) et les phénols correspondants (**1.28**), en présence de DCC qui sert aussi de piège de l'eau formée. Comme la majorité des esters activés, les p-nitrophenylesters (**1.29**) réagissent facilement avec les amines (**1.22**) pour former des amides (**1.26**) correspondants (cf Schéma I-10).





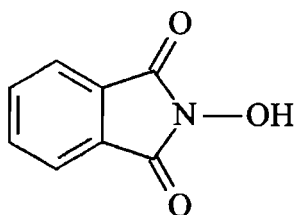
2-nitro-4-sulfophenylester activé (**1.31**) qui est soluble dans l'eau et dans les solvants organiques a été obtenu en utilisant cette méthode, (cf Schéma I-11.) [102]. Donc, on peut utiliser ces esters pour former une liaison peptidique en milieu aqueux.



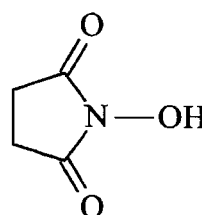
*Schéma I-11. Préparation du 2-nitro-4-sulfophenylester activé*

#### I-7.2.2. Hydroxylamines substituées

Les premiers esters activés sur la base des hydroxylamines substituées, basés sur les esters de N-hydroxyphthalimide (cf Structure I-40.), ont été obtenus au début des années 60 par Nefkens et Tesser [106]. De nos jours les esters de la N-hydroxysuccinimide (cf Structure I-41.), [102] sont les plus utilisés.



*Structure I-40. N-hydroxyphthalimide*

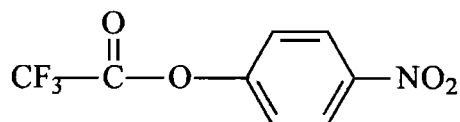


*Structure I-41. N-hydroxysuccinimide*

Les esters de N-hydroxysuccinimides peuvent être obtenus facilement sous forme cristalline. Ils sont très réactifs et solubles dans l'eau, ce qui les rend très populaires comme réactifs dans la formation de la liaison peptidique.

### I-7.2.3. Les réactions transestérification

Dans le but d'activer le groupe carboxylique, la transestérification peut être utilisée. Pour atteindre cet objectif, dans la pratique quotidienne du laboratoire, les arylesters d'acides organiques forts sont utilisés. Le premier et le plus largement étudié parmi les réactifs de transestérification dans la synthèse des esters activés est le p-nitrophenyltrifluoroacétate (cf Structure I-42).

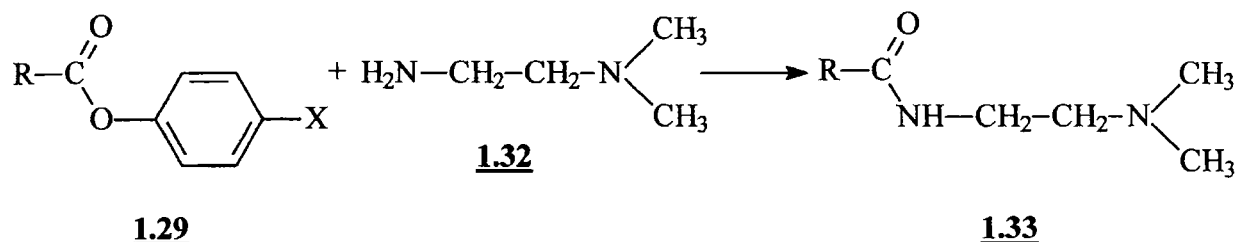


*Structure I-42. p-Nitrophenyltrifluoroacétate*

Les esters trifluoroacétiques et trichloroacétiques de la N-hydroxyphthalimide (cf. Structure I-40.), de la N-hydroxysuccinimide (cf. Structure I-41.), du pentachlorophénol ou du pentafluorophénole ont été étudiés. De tels esters sont faciles à synthétiser, ils sont stables au stockage et, contrairement à la DCC, ils ne sont pas considérablement toxiques. Ces réactifs sont des composés commodes pour la synthèse des esters activés.

En pratique, dans la synthèse des peptides, les esters activés sont le plus souvent des substances stables, cristallines, faciles à conserver et à doser.

Pour atteindre le meilleur rendement final, les esters activés sont utilisés en excès molaire. Cet excès est habituellement éliminé en ajoutant du N,N-diméthyléthylènediamine (**1.32**) ou un autre réactif similaire, qui réagit avec l'ester non réagi, en formant un dérivé de la N"-acyléthylènediamine (**1.33**) (cf Schéma I-12.). Ces derniers sont bien solubles dans les acides, donc, on peut les séparer facilement, en lavant le mélange réactionnel avec des solutions acides [102].



*Schéma I-12. Elimination d'excès de l'ester activé*

Il a été trouvé que l'addition du triazole, d'imidazole ou d'acide acétique en quantités catalytiques accélèrent des réactions des esters activés [102].

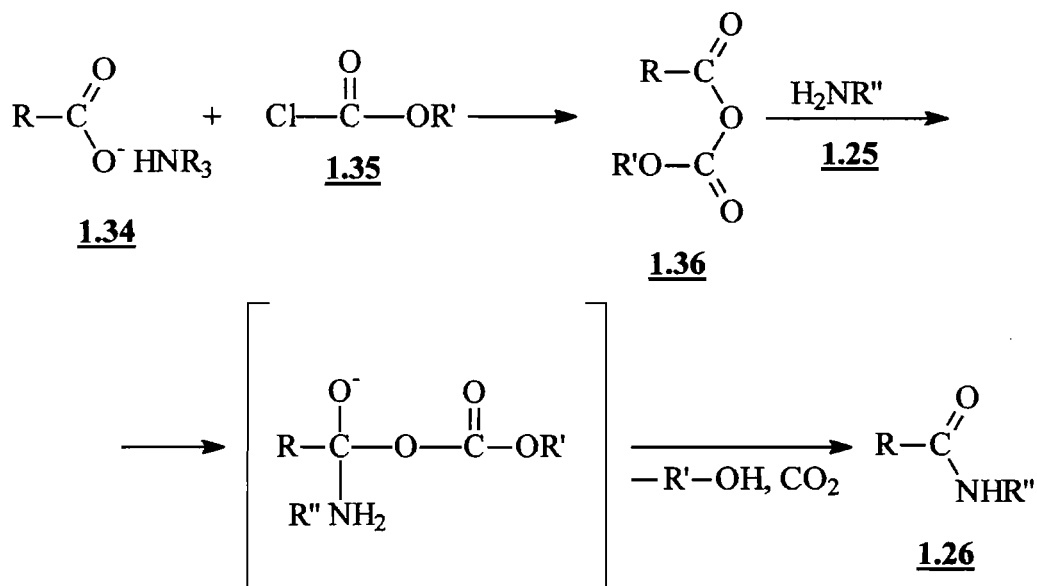
### I-7.3. Méthodes des anhydrides mixtes

La méthode des anhydrides mixtes pour la formation de la liaison amide est relativement nouvelle. Pour obtenir des anhydrides mixtes des acides carboxyliques qui vont être transformés en amides les méthodes suivantes peuvent être utilisées : 1) chloranhydrides des esters d'acide carboxylique, 2) des anhydrides symétriques d'acide pirocarbonique et d'autres.

#### I-7.3.1. Anhydrides mixtes

Cette méthode a été proposée en 1951 par plusieurs groupes scientifiques simultanément : Wieland [107], Boissonnas [108] et Vaughan [109]. Les avantages de cette méthode sont : la simplicité de réalisation, la grande vitesse de la réaction et la pureté des produits.

En traitant les sels de trialkylammonium de l'acide aminé protégé (**1.34**) avec un ester de l'acide chloroformique (**1.35**), un anhydride mixte (**1.36**) obtenu est stable plusieurs heures, qui réagit ensuite avec des amines (**1.25**) en rendement élevé, en formant l'amide correspondant (**1.26**). Ces réactions se passent à températures de <math>< -5^\circ\text{C}</math> et pendant quelques minutes.

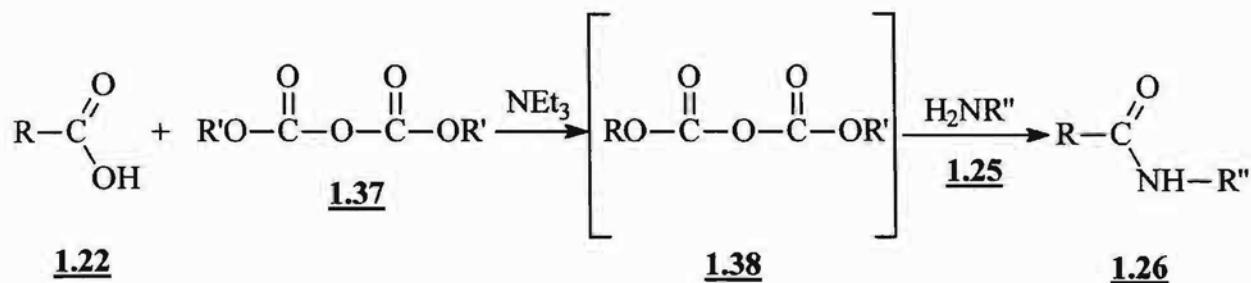


*Schéma I-13. Préparation des amides par voie des anhydrides mixtes*

Les produits résiduels de la réaction entre un anhydride mixte avec une amine est un alcool et le dioxyde de carbone, ce qui permet de suivre le déroulement de la réaction. Malheureusement, en utilisant la méthode des anhydrides mixtes dans la synthèse des peptides, plusieurs réactions indésirables sont possibles, par exemple, la scission d'anhydride (1.36), qui se passe si l'amine attaque le carboxyle de l'acide formique. La présence des réactions parasites dépend du solvant utilisé et de la nature de l'acide. Par exemple, l'utilisation du iso-butylchloroformiate à la place d'ethylchloroformiate diminue considérablement la formation des sous produits. Cependant, la méthode des anhydrides mixtes n'est pas toujours utilisable pour l'obtention des amides.

### I-7.3.2. Anhydrides symétriques

La méthode des anhydrides symétriques dans l'activation du groupe carboxylique est largement utilisée. L'activation du groupe carboxylique a été fait avec des dialkyl pirocarbonates (ROCO)<sub>2</sub>O (1.37, R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, sec-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, tert-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>,) dans les solvants aprotiques en présence des amines tertiaires [110]. La réaction se passe après le Schéma I-14.



*Schéma I-14. Préparation des amides par voie des anhydrides symétriques*

Cette réaction se passe à 10-25°C et on observe dégagement du dioxyde de carbone.

Une qualité des anhydrides symétriques est leur stabilité pendant la conservation prolongée. Par exemple, le di-*tert*-butyle pyrocarbonate, le réactif plus souvent utilisé dans la pratique, est un solide pulvérulent que l'on peut conserver pendant des années à +4°C. Les anhydrides symétriques s'utilisent largement dans la synthèse des peptides où ils sont de très bons réactifs, même dans les processus industriels.

A cause des conditions compliquées des réactions, les anhydrides de chloroacide carbonique sont de moins en moins utilisés en synthèse des peptides. On utilise plutôt les esters activés d'acide carbonique et les esters d'acide pirocarbonique. Ces méthodes de synthèse peptidique par l'intermédiaire d'anhydrides mixtes présente des avantages au point de vue de la rapidité et de la simplicité d'exécution, ainsi que la douceur des conditions employées.

Dans notre travail nous allons étudier plusieurs méthodes d'obtention des amides (Chapitre II), décrites dans la littérature. On traitera également la méthode des anhydrides mixtes qui n'a pas encore été utilisé pour les synthèses des amidesters d'acide maléique.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Odian G., Principles of polymerization, J. Willey & Sons, Inc., New York, 1991
2. Harkins W.D., *J Chem Phys*, **1945**, 13, 381
3. Smith W.V. and Ewart R.H., *J Chem Phys*, **1948**, 16, 592
4. Guyot A., *J de Chimie et Physique*, **1987**, 84, N9, 1085
5. Guillot J., *Macromol Chem, Macromol Symp*, **1990**, 35/36, 249
6. Guillot J., *Macromol Symp*, **1995**, 92, 223
7. Fitch R.M., Tsai C.H., *Polymer Colloids I, Plenum Press*, New York, London, **1971**, 73
8. Feeney P.J., Napper D.H., Gilbert R.G., *Macromolecules*, **1984**, 17, 2520
9. Lichti G., Gilbert R.G., Napper D.H., *J Polymer Sci, Pol Chem Ed*, **1983**, 21, 269
10. Hansen F.K., Ugelstad J., *J Polym Sci Polym Chem*, **1978**, 16, 1953
11. Tauer K., Kühn I., *Macromolecules*, **1995**, 28, 2236
12. Tauer K., Kühn I., Kaspar H., *Progr Colloid Polym Sci*, **1996**, 101, 30
13. Rouanet J., Trezain C., *L'Act Chim*, **1996**, 2-3, 15
14. Meeren P.V., Verstraete, *Current Opinion in Coll&Int Sci*, **1996**, 1, 5, 624
15. Tsomides H.J., Hughes J.B., Thomas J.H., Ward C.H., *Environmental Toxicological Chem*, **1995**, 14, 953
16. Holmberg K., *Prog Org Coat*, **1992**, 20, 325
17. Torstensson H., Ranby B., Hult A., *Macromolecules*, **1990**, 23, 126-132
18. Derjaguin B.V., Landau L., *Acta Physicochim*, (URSS), **1941**, 14, 633
19. Verwey E.J.W., Overbeek J.T.G., Theory of stability of lyophobic colloids, Elsevier Pub., Amsterdam, **1948**
20. Lovell P.A., El-Aasser M.S., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, J. Wiley & Sons, England, **1997**
21. Napper D.H., *Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions*, Academic Press, London, **1983**
22. Piirma I., *The Polymeric Materials Encyclopedia* © CRC Press, Inc, **1996**
23. Sung A.M., Piirma I., *Langmuir*, **1994**, 10, 1393
24. Ottewill R.H., Schick M.J., *Nonionic Surfactants; Vol.1, Ed; Surfactant Series*, Marcel Dekker : New York, **1966**
25. Mathai K.G., Ottewill R.H., *Trans Faraday Soc*, **1966**, 62, 759
26. Tauer K., Goebel K.H., Kosmella S., Stähler K., Neelsen, *J Makromol Chem, Macromol Symp*, **1990**, 31, 107
27. Kusters J.M.H., Napper D.H., Gilbert R.G., German A.L., *Macromolecules*, **1992**, 25, 7043
28. Tauer K., Kosmella S., *Polym Int*, **1993**, 30, 253
29. Vidal F., Hamaide T., *Polym Bull*, **1995**, 35,1
30. Vidal F., Guillot J., Guyot A., *Polym Adv Technol*, **1994**, 6, 473
31. Guyot A., Tauer K., *Adv Polym Sci*, **1994**, 111, 43
32. Guyot A., *Current Opinion in Coll&Inter Sci*, **1996**, 1, 580
33. Tauer K., NATO, *Advanced Study Institute on Recent Advances in Polymeric Dispersions*, June 23-July 5 **1996**, Vol. 2
34. Bistline R.G., Stirton A.J., Weil J.K., Port W.S., *J Amer Oil Chem Soc*, **1956**, 33, 44

35. Schechtman L.A., Polymer Solutions, Blends and Interfaces, Noda I. and Rubingh D.N. Editors, Elsevier Science Publishers, 1992, 23
36. Ferguson P., Sherrington D.C., Gough A., *Polymer*, 1993, 34, N15, 3281
37. Greene B.W., Shetetz D.P., Filer T.D., *J Coll Int Sci*, 1970, 32, N1, 90
38. Greene B.W., Shetetz D.P., *J Coll Int Sci*, 1970, 32, N1, 96
39. Greene B.W., Saunders F.L., *J Coll Int Sci*, 1970, 33, 393
40. Chen S.-A., Chang H.-S., *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1985, 23, 2615
41. Juang M.S., Krieger I.M., *J Polym Sci, Polym Chem*, 1976, 14, 2089
42. Tsaur S.L., Fitch R.M., *J Coll Int Sci*, 1987, 115, N2, 450
43. Guillaume J.L., Pichot C., Guillot J., *J Polym Sci Part A : Polym Chem*, 1988, 26, 1937
44. Guillaume J.L., Pichot C., Guillot J., *J Polym Sci Part A : Polym Chem*, 1990, 28, 137
45. Urquiola M.B., Dimonie V.L., Sudol E.D., El-Aasser M., *J Polym Sci : Part A : Polym. Chem*, 1992, 30, 2619
46. Urquiola M.B., Dimonie V.L., Sudol E.D., El-Aasser M., *J Polym Sci : Part A : Polym Chem*, 1992, 30, 2631
47. Chern C.S., Chen Y.C., *Polym J*, 1996, 28, N 7, 627
48. Chern C.S., Chen Y.C., *Colloid Polym Sci*, 1997, 275, 124
49. Maron S.H., Elder M.E., Ulevitch I.N., *J Colloid Sci*, 1954, 9, 89
50. Roy S., Favresse P., Laschewsky A., Cal J.C., Asua J.M., *Macromolecules*, 1999, 32, 5967
51. Schoonbood H.A.S., Unzué M.J., Amalvy J.I., Asua J.M., *J Polym Sci : Part A : Polym Chem*, 1997, 35, 2561
52. Unzué M.J., Schoonbood H.A.S., Asua J.M., Montoya-Goni A., Sherrington D.C., Stähler K., Goebel K.H., Tauer K., Sjoberg M., Holmberg K., *J Appl Pol Sci*, 1997, 66, 1803
53. Schoonbood H.A.S., Unzué M.J., Beck O.J., Asua J.M., Montoya-Goni A., Sherrington D.C., *Macromolecules*, 1997, 30, 6024
54. Nagai K., Satoh H., Kuramoto N., *Polymer*, 1992, 33, N24, 5303
55. Nagai K., Satoh H., Kuramoto N., *Polymer*, 1993, 34, N23, 4969
56. Joynes D., Sherrington D.C., *Polymer*, 1996, 37, N8, 1453
57. Joynes D., Sherrington D.C., *Polymer*, 1997, 38, N6, 1427
58. Laschewsky A., Zerbe I., *Polymer*, 1991, 32, N11, 2070
59. Laschewsky A., Zerbe I., *Polymer*, 1991, 32, N11, 2081
60. Hamid S.M., Sherrington D.C., *Polymer*, 1987, 28, 325
61. Nagai K., Ohishi Y., Inaba H., Kudo S., *J Polym Sci, Polym Chem Edn*, 1985, 23, 122
62. Tauer K., Zimmermann A., *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21, 825
63. Yamaguchi K., Watanabe S., Nakahama S., *Macromol Chem*, 1989, 190, 1195
64. Watanabe S., Ozaki H., Mitsuhashi K., Nakahama S., *Macromol Chem*, 1992, 193, 2781
65. Ottewill R.H., Satgurunathan R., *Colloid. Polym Sci*, 1987, 265, 845
66. Ottewill R.H., Satgurunathan R., *Colloid. Polym Sci*, 1988, 266, 547
67. Ottewill R.H., Satgurunathan R., Waite F.A., Westby J.M., *Br Polym J*, 1987, 19, 435
68. Ottewill R.H., Satgurunathan R., *Colloid Polym Sci*, 1995, 273, 379



69. Palluel M.J., Westby C.W.A., Bromley S.P., Davies, Backhouse A.J., *Macromol. Chem Macromol Symp*, **1990**, 35/36, 509
70. Westby M.J., *Colloid Polym Sci*, **1988**, 266, 46
71. Bromley C.W.A., *Colloids and Surfaces*, **1986**, 17, 1
72. Schechtman L.A., *Stud Polym Sci.*, **1992**, 11, 23
73. Filet A., «Polymérisation en émulsion en présence de tensioactifs non ioniques polymérisables», Thèse UCB Lyon I, **1994**
74. Filet A., Guillot J., Hamaide T., Guyot A., *Polym Adv Techn*, **1994**, 6, 465
75. Soula O. Nouveaux tensioactifs réactifs pour la polymérisation en émulsion de monomères acryliques, Thèse UCB Lyon I, **1997**
76. Leary B., Lyons C.J., *Aust J Chem*, **1989**, 42, 2055
77. Busfield W.K., Jenkins I.D., Heiland K., *Eur Polym J*, **1994**, 30, N11, 1259
78. Dumicky M., Buchanan R.L., *Org Prep Proced Int*, **1985**, 17, N2, 121
79. Hamaide T., Zicmanis A., Monnet C., Guyot A., *Polym Bull*, **1994**, 33, 133
80. Zicmanis A., Hamaide T., Graillat C., Monnet C., Abele S., Guyot A., *Colloid Polym Sci*, **1997**, 275,1
81. Goebel K.H., Stahler K., Berlepsch H., *Colloids and Surfaces*, **1994**, 87, 143
82. Guyot A., Goux A., *J Appl Pol Sci*, **1997**, 65, 2289
83. Abele S., Sjöberg M., Hamaide T., Zicmanis A., Guyot A., *Langmuir*, **1997**, 13, 176
84. Schoonbood H.A.S., Asua J.M., *Macromolecules*, **1997**, 30, 6034
85. Sindt O., Propriétés mécaniques de films issus de latex synthétisés en présence de tensioactifs copolymérisables, Thèse, INSA, Lyon, **1997**
86. Abele S., Préparation et caractérisation de tensioactifs réactifs dérivés de l'anhydride maléique. Utilisation dans la polymérisation en émulsion, Thèse en cotutelle, UCB/Lyon-UL/Riga, Lyon, **1998**
87. Abele S., Graillat C., Zicmanis A., Guyot A., *Polym Adv Technol*, **1999**, 10, 301
88. Abele S., Zicmanis A., Graillat C., Monnet C., Guyot A., *Langmuir*, **1999**, 15, 1033
89. Abele S., Zicmanis A., Graillat C., Guyot A., *Langmuir*, **1999**, 15, 1045
90. Montoya-Goni A., Sherrington D.C., Schoonbrood H.A.S., Asua J.M., *Polymer*, **1999**, 40, 1359
91. Montoya-Goni A., Sherrington D.C., *Polymer*, **1999**, 40, 1067
92. Montes Oca-Ramirez G., Rios-Guerrero L., Trejo-O'Reilly J.A., Flores-Rosete G., Guyot A., Guillot J., Bourgeat-Lami E., *Macromol Symp*, **2000**, 150, 161
93. Dufour M.G., Nouveaux tensioactifs réactifs non ioniques. Synthèses, Caractérisations, Applications à la polymérisation en émulsion, Thèse, UCB/Lyon I, Lyon, **2001**
94. Nagai K., *TRIP*, **1996**, 4, N4, 122
95. Trivedi B.C., Culbertson B.M., Maleic Anhydride, Plenum Press, New York and London, **1982**
96. Dumicky M., *Org Preparat Proced Int*, **1983**, 15(4), 233
97. Uzulina I., Abele S., Zicmanis A., Guyot A., *Macromol Rapid Commun*, **1998**, 19, 397
98. Kurata N., Rakutani K., Goto T., *CA* **1993**, 118, N24, p. 236 447g
99. Kangafuchi Kogaku Kogyo Kabushiki Kaisha, *GB Patent*, 1 427 789, 1976, *US Patent*, 3 980 622, **1976**
100. Karsa D.R., Industrial Applications of Surfactants II, Special Publication No. 77, Royal Society of Chemistry, **1990**

101. Sheehan J.C., Hess G.P., *J Amer Chem Soc*, **1955**, 77, N4, 1067
102. Gershkovich A.A., Kibirev V.K., *Chimicheckij sintez peptidov*, Naukova Dumka, Kiev, **1992**
103. Tartar A., Gesquiere J.C., *J Org Chem*, **1979**, 44, N26, 5000
104. Bodanszky M., *Nature*, **1955**, 175, N4459, 685
105. Bodanszky M., Ondetty M.A., Levine S.D., Williams N.I., *J Amer Chem Soc*, **1967**, 89, N5, 6753
106. Nefkens G.H.L., Tesser G.I., *J Amer Chem Soc*, **1961**, 83, N5, 1263
107. Wieland T., Bernhard H., *Liebigs Ann Chem*, **1951**, 572, N3, 190
108. Boissonnas R.A., *Helv Chim Acta*, **1951**, 34, N104, 874
109. Vaughan J.R., Osato R.L., *J Amer Chem Soc*, **1952**, 74, N3, 676
110. Pozdnev V.F., *Int J Peptide Protein Res*, **1992**, 40, 407

**CHAPITRE 2**

**SYNTHESE ET CARACTERISATION DES  
TENSIOACTIFS REACTIFS**

## INTRODUCTION

Au tout début de cette recherche, deux groupes différents de tensioactifs maléiques ont été synthétisés et caractérisés - des tensioactifs anioniques et non ioniques - pour les engager ensuite dans la polymérisation en émulsion. Les maléates se sont avérés d'être excellents tensioactifs dans la polymérisation en émulsion permettant d'obtenir des distributions étroites des tailles des particules [1-3].

Dans ce chapitre, nous décrivons une série de nouveaux tensioactifs ioniques qui ont été obtenus par réaction d'un alcool polymérisable avec l'anhydride maléique, l'anhydride succinique ou encore l'anhydride sulfosuccinique pour former des tensioactifs biréactifs ou monoréactifs, carboxylés ou sulfonés.

Nous décrivons ensuite une deuxième série de tensioactifs, non ioniques, préparés à partir des hémiesters maléiques et de différents aminoalcools ou du glycidol. La fonction polymérisable est la double liaison maléique.

Les tensioactifs synthétisés ont été caractérisés par les moyens de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  (cf. Annexe AI-1.) et IR (cf. Annexe AI-2.). Les concentrations micellaires critiques ont été mesurées.

Les tensioactifs synthétisés dans ce travail peuvent être groupés comme suit (cf. Schéma II-1.).

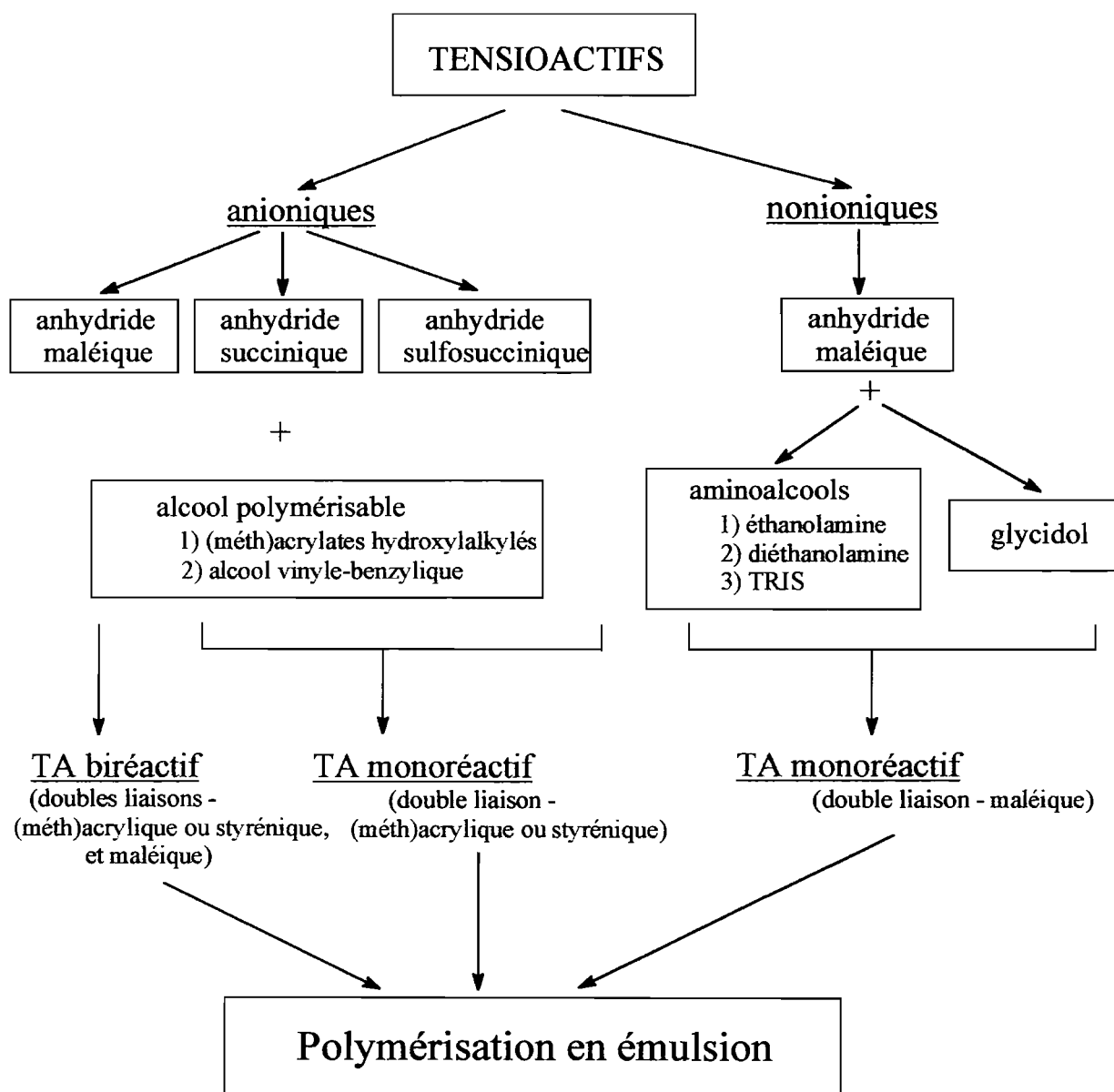


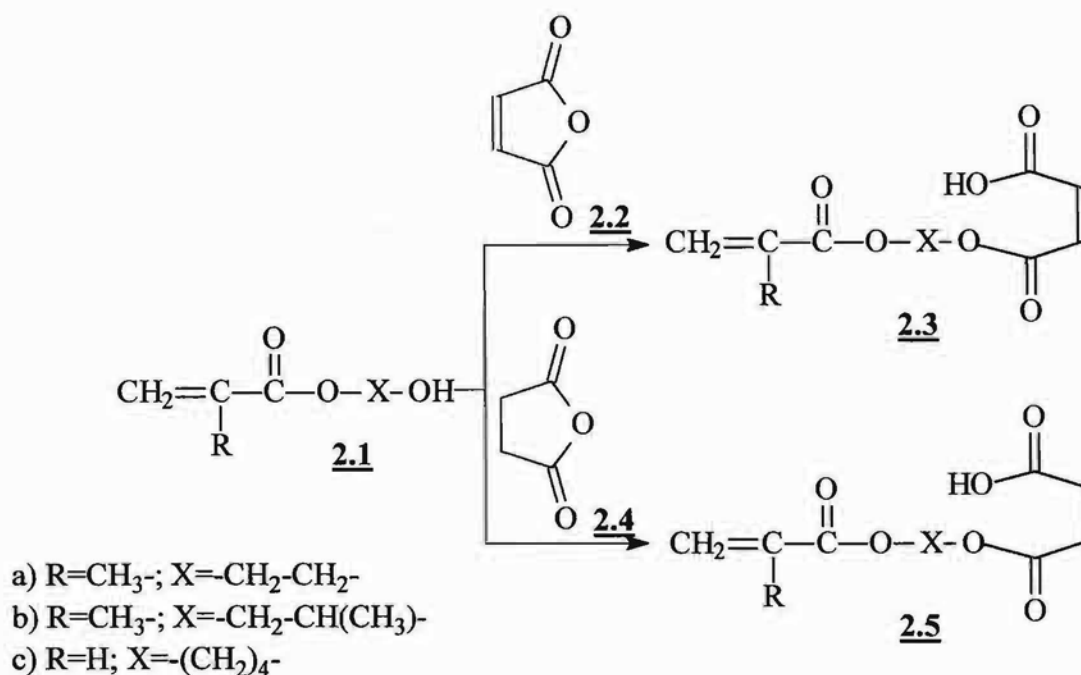
Schéma II-1. Différents tensioactifs réactifs synthétisés au cours de notre étude

## II-1. NOUVELLES SYNTHÈSES DE TENSIOACTIFS RÉACTIFS

### II-1.1. Tensioactifs anioniques

L'acylation des monomères protiques comme les méthacrylates (ou acrylates) hydroxylalkylés (2.1) par l'anhydride maléique (MA, 2.2) génère les maléates correspondants

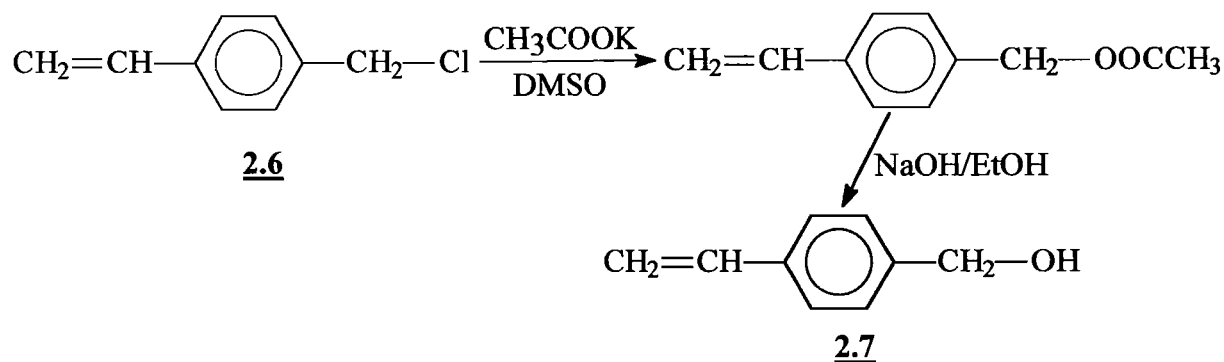
(**2.3**), et la réaction analogue avec l'anhydride succinique (SA, **2.4**) permet d'obtenir des succinates d'acroyloxyalkyle (**2.5**). (cf. Schéma II-2.).



**Schéma II-2.** Acylation des monomères qui contient le groupe hydroxyle

MA (**2.2**) est un réactif d'acylation plus puissant que SA (**2.4**), et les réactions d'acylation à MA se font dans des conditions plutôt modérées. Il est fortement recommandé d'utiliser un catalyseur d'acylation - 4-diméthylamino pyridine (DMAP) [4] et un inhibiteur de polymérisation, l'hydroquinone - dans nos procédures, parce que pendant l'acylation la polymérisation des doubles liaisons C=C acryliques peut se faire facilement. Dans le cas des maléates (**2.3**), l'isomérisation possible en fumarates correspondants devrait également être évitée, car les vitesses de copolymérisation pour les fumarates sont très différentes de celles des maléates [5]. Pour cette raison, les températures d'acylation doivent être inférieures à 100 °C, car au dessus de 100°C, on risque d'obtenir des fumarates.

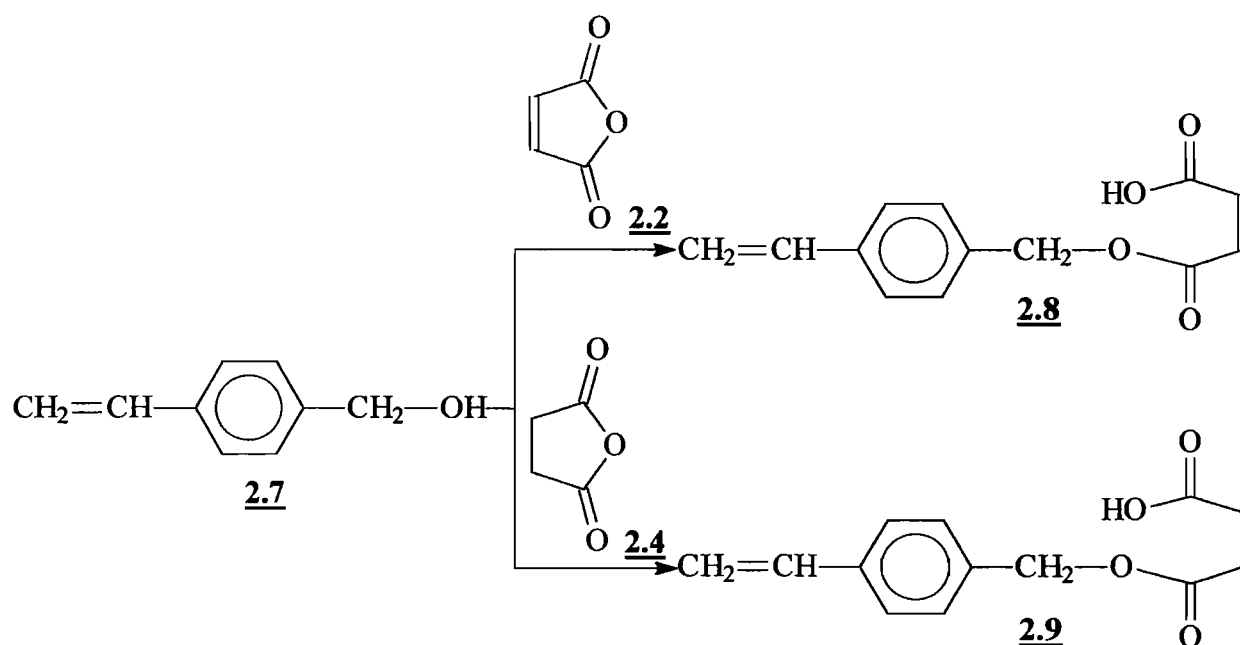
Nous avons utilisé une approche similaire aussi pour augmenter l'hydrophilie du monomère populaire : l'alcool de 4-vinyle benzyle (VBA, **2.7**). La synthèse de ce produit a été faite en deux étapes à partir du chlorure de 4-vinyle benzyle (VBC, **2.6**) [6], (cf. Schéma II-3.).



**Schéma II-3.** Préparation du VBA (2.7) en deux étapes à partir du VBC (2.6)

La composition du VBA (2.7) a été prouvée par RMN  $^1\text{H}$  et puis comparée avec du VBC (2.6) (cf. Annexe AI-1.).

Le VBA (2.7) réagit facilement avec le MA (2.2) pour former le maléate de 4-vinyle benzyle (2.8), et la réaction avec SA (2.4) permet d'obtenir le succinate correspondant (2.9). Les réactions d'acylations correspondantes sont montrées dans le Schéma II-4. Une fois de plus, la double liaison vinylique  $\text{C}=\text{C}$  polymérisable exige l'utilisation de conditions de réaction plutôt douces. L'utilisation du DMAP comme catalyseur de condensation et d'hydroxyquinone comme inhibiteur de polymérisation est très recommandée.



**Schéma II-4.** Acylation du VBA (2.7) par MA (2.2) ou SA (2.4)

L'acylation des méthacrylates d'hydroxyéthyle (**2.1a**) et hydroxypropyle (**2.1b**), de l'acrylate d'hydroxybutyle (**2.1c**) et de l'alcool de vinyle benzyle par l'anhydride maléique (MA, **2.2**) ont été toutes effectuées dans le chloroforme à 60°C en rapport molaire 1:1.5, pendant 24 heures.

Après la réaction, la solution a été traitée avec l'eau pour hydrolyser et éliminer l'anhydride maléique non réagi. On a obtenu les produits de haute pureté (> 98% déterminée par RMN <sup>1</sup>H), donc, on pourra les utiliser dans les réactions de copolymérisation. Uniquement dans le cas de la préparation du maléate de 1-(méthacroyloxy)propyle (MAPM, **2.3b**) nous avons rencontré quelques difficultés. Le produit de départ, le méthacrylate d'hydroxypropyle (HPMA, **2.1b**) n'était pas très pur, car il est un peu hydrolysé. Les difficultés pourraient être expliquées également par le fait que le groupe -OH se trouve sur un atome de carbone secondaire moins réactif. A cause de cela, la durée de la réaction a été de 48 heures au lieu des 24 heures habituelles.

La structure des tensioactifs synthétisés a été confirmée principalement par la RMN du <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C. Un exemple de spectres des maléates (**2.8**) synthétisés est montré dans la Figure AI-1 (cf. Annexe AI-1.). Nous avons porté une attention particulière à la détection d'isomères; il n'est apparu, en fait, aucune isomérisation de la double liaison carbone-carbone en dérivés fumariques. Dans le cas de maléates (**2.3**, **2.8**), la résonance caractéristique des protons de la double liaison pour les dérivés d'acide maléique est observée à 6.3-6.6 ppm et le signal du proton (f) de l'ester s'est déplacé de 0.4-0.6 ppm par rapport à l'alcool.

D'une façon similaire aux maléates, des tensioactifs succiniques ont été synthétisés. Le 1,4-dioxane à 80 °C a été utilisé comme solvant dans ces réactions et la durée de la réaction a été prolongée jusqu'à 30 heures. Les spectres de produit succinique - MAES (**2.5a**) sont présentés comme exemple dans la Figure AI-2. (cf. Annexe AI-1.). Dans ce cas, on observe le signal des protons (g, f) à 2.6 ppm caractéristique pour les esters succiniques. Le déplacement du proton de l'ester (e) est le même que dans le cas des maléates.

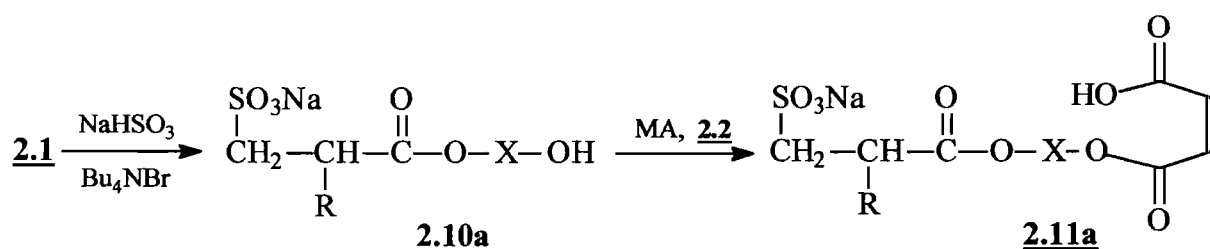
Les maléates et les succinates synthétisés sont sensibles aux changements de pH du milieu réactionnel de polymérisation générés lors de la décomposition du persulfate de potassium. Une solution consiste à introduire le groupe sulfonique de sodium dans les monomères. Ce dernier reste sous la forme de sel à haut pH et met en évidence l'influence de l'hydrophilie du comonomère durant le procédé de polymérisation. Il y a plusieurs voies pour



atteindre ce but.

Nous avons examiné la réaction d'addition de l'hydrogénosulfite de sodium sur le méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA, **2.1a**) dans un système biphasé (eau-chloroforme) avec le bromure de tetrabutyl ammonium ( $\text{Bu}_4\text{NBr}$ ) comme catalyseur de transfert de phase (cf. Schéma II-5.). Cependant, le rendement de la réaction est bas et on obtient une poudre blanche de sel de sodium (**2.10a**) en mélange avec l'hydrogénosulfite de sodium.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du produit **2.10a** sont montrés dans la Figure AI-3. (cf. Annexe AI-1.). Dans le spectre on voit la disparition de signal de la double liaison acrylique à 5.60 et 6.16 ppm et l'apparition de deux nouveaux signaux pour le produit sulfoné à 3.05 et 3.32 ppm.

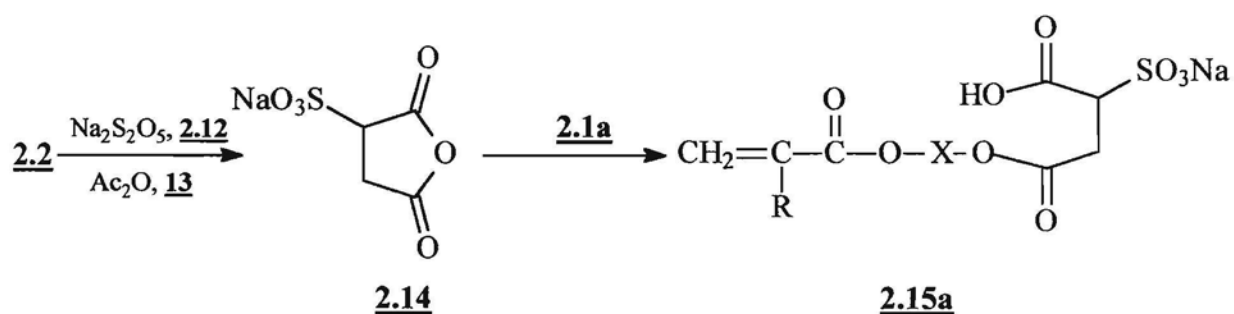


*Schéma II-5. Sulfonation des hydroxy méthacrylates, suivi par l'acylation avec MA*

Après avoir effectué la réaction d'addition du  $\text{NaHSO}_3$  sur la double liaison acrylique, l'acylation du produit (**2.10a**) par l'anhydride maléique ( $\text{MA}$ , **2.2**) a été envisagée. Le produit (**2.10a**) est insoluble dans les solvants organiques alors que  $\text{MA}$  s'hydrolyse dans l'eau. Pour cette raison, la synthèse a été effectuée dans le système biphasé (solide-liquide) dans un solvant organique non-protique en utilisant les catalyseurs d'acylation et de transfert de phase, DMAP et  $\text{Bu}_4\text{NBr}$ , respectivement. Le 1,2-diméthoxyéthane a été choisi et utilisé comme solvant pour ce genre de réactions d'acylation, en raison de sa coordination possible avec les ions de sodium. Le produit d'acylation - le maléate (**2.11a**) a été obtenu (selon les spectres IR et RMN  $^1\text{H}$ ) mais avec un rendement très faible. La pureté du produit final n'est pas satisfaisante. Les tentatives de purification n'ont pas donné de meilleur résultat. Donc, les conditions de la synthèse d'acylation du **2.10a** restent à étudier dans le but d'obtenir le produit final avec une pureté satisfaisante.

Une autre méthode pour obtenir des monomères sulfonés a été également étudiée : l'acylation du produit (**2.1a**) par l'anhydride sulfosuccinique de sodium (SSA, **2.14**). Dans un premier temps, le réactif d'acylation a été préparé par réaction de l'anhydride maléique (**2.2**) avec le métabisulfite de sodium aqueux (**2.12**) suivi de la cyclisation en présence de l'anhydride acétique ( $\text{Ac}_2\text{O}$ , **2.13**) (cf. Schéma II-6.).

La réaction du SSA (**2.14**) avec le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (**2.1a**) a été réalisée sans aucun solvant organique dans un système biphasé (solide-liquide) en utilisant les catalyseurs d'acylation et de transfert de phase DMAP et TBAB, respectivement.



*Schéma II-6. Synthèse du SSA (**2.14**), suivi de son acylation par le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (**2.1a**)*

Une approche très prometteuse aurait pu être l'addition du sulfite de sodium aux maléates (**2.3**), à condition que la réaction d'addition reste sélective à la double liaison maléique  $\text{C}=\text{C}$ . Malheureusement, ceci n'a pas été le cas. L'addition du sulfite de sodium au produit (**2.3a**) (cf. Schéma II-7.) qui contient deux doubles liaisons relativement semblables, a donné un mélange de deux produits d'addition (**2.11a** et **2.15a**) en quantités approximativement égales pour un mélange stoechiométrique initial. En excès molaire de sulfite de sodium (rapport 1:2), l'addition se fait sur les deux doubles liaisons (**2.16a**), accompagné d'une hydrolyse considérable de l'ester et le produit perd les propriétés de tensioactif.



**Tableau II-1. Différents caractéristiques des tensioactifs anioniques synthétisés**

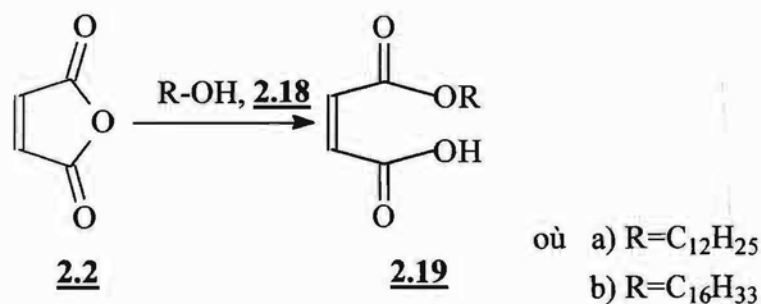
Produit	TA	M, g/mol	PF, °C	Rendement, %	Pureté, %*
<b>Maléates</b>					
<u>2.3a</u>	MAEM	228.20	huile	85	98
<u>2.3b</u>	MAPM	242.22	huile	76	92
<u>2.3c</u>	ABM	242.22	huile	88	99
<u>2.8</u>	VBM	232.23	27-29	81	99
<b>Succinates</b>					
<u>2.5a</u>	MAES	230.21	huile	92	99
<u>2.5c</u>	ABS	244.24	huile	89	99
<u>2.9</u>	VBS	234.24	74-76	74	99
<b>Sulfosuccinates</b>					
<u>2.15a</u>	MAESS	332.25	112-114	79	99
<u>2.17</u>	VBSS	336.28	184-187	72	99

\* - déterminée par RMN <sup>1</sup>H

## II-1.2. Tensioactifs non ioniques

### II-1.2.1. Amidesters maléiques

Tout d'abord, des monoesters d'acide maléique (2.19) ont été synthétisés dans une réaction d'acylation des alcools gras (2.18) par MA (2.2) (cf. Schéma II-9.), selon la méthode décrite dans la littérature [7].

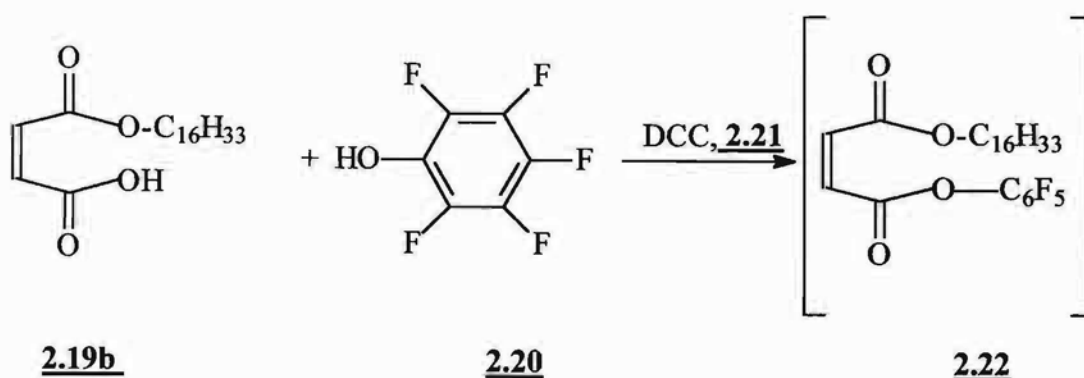

**Schéma II-9. Acylation des alcools gras (2.18) par MA (2.2)**

Les alcools gras en R= C<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (**2.18a**) et C<sub>16</sub>H<sub>33</sub> (**2.18b**) ont été utilisés. La réaction se produit comme une simple fusion des quantités équimolaires des produits de départ.

### a) Réactions d'activation du groupe carboxylique des hémiesters

Dans notre travail, nous avons étudié différentes méthodes de transformation du groupe carboxylique des hémiesters maléiques (**2.19**) pour obtenir des tensioactifs maléiques non ioniques du type amidesters. La tendance de la double liaison à réagir dans des additions du type Michael en présence d'amine limite le nombre de méthodes utilisables. Pour diminuer ce risque nous avons envisagé d'activer d'abord le groupe carboxylique en le transformant en ester activé ou en anhydride mixte. Les amines réagissent plus facilement avec ces derniers qu'avec la double liaison C=C.

Pour obtenir des esters activés plusieurs possibilités citées dans la littérature peuvent être utilisées. Nous avons choisi la voie des pentafluorophénylesters (**2.22**) synthétisés par réaction de l'hexadécylmaléate (**2.19b**) avec le pentafluorophénol (**2.20**) en présence de dicyclohexylcarbodiimide (DCC, **2.21**) (cf. Schéma II-10.) :



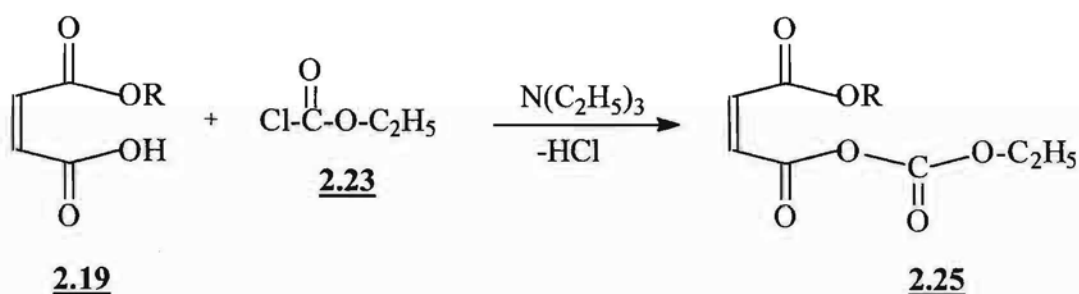
**Schéma II-10.** L'activation du groupe carboxylique en utilisant le pentafluorophénol

En plus de son rôle d'activateur, le DCC (**2.21**) sert de piège à l'eau libérée par la réaction. Au début de la réaction, le DCC forme un composé intermédiaire, produit par l'addition d'acide carboxylique, qui en présence de phénol se transforme irréversiblement en urée. La réaction a été faite aux températures basses dans le dichlorométhane pour éviter les

réactions secondaires. La précipitation quantitative de l'urée non soluble dans le dichlorométhane est preuve du déroulement complet de la réaction.

Les essais préliminaires ont montré que les pentafluorophenylmaléates activés (**2.22**) sont des composés hygroscopiques sous forme d'huile, comme les différents pentafluorophénylesters d'acides aminés décrits dans la littérature [8]. Néanmoins, on n'a pas réussi à réaliser la purification satisfaisante de ces produits. Les solutions d'esters activés ont été utilisées pour les étapes suivantes de synthèse sans les isoler du mélange réactionnel.

Les anhydrides mixtes (**2.25**) ont été obtenus de manière différente - par réactions des hémimolécules maléiques (**2.19**) avec l'éthylchloroformiate (**2.23**) en utilisant la triéthylamine comme catalyseur et piège de HCl qui se forme dans la réaction (cf. Schéma II-11.). Le THF a été utilisé comme solvant.



*Schéma II-11. Préparation des anhydrides mixtes (**2.25**), en utilisant l'éthylchloroformiate (**2.23**)*

La température de la réaction doit être maintenue inférieure de  $-15^\circ\text{C}$ , parce qu'aux températures plus élevées l'addition du HCl se produit sur la double liaison. En plus, l'eau ou simplement l'humidité de l'air peuvent provoquer la décomposition du réactif - l'éthylchloroformiate (**2.23**). Le temps d'activation du groupe carboxylique est court (moins de 5 minutes). Le sel de triéthylamine qui se forme pendant la réaction est pratiquement insoluble dans le THF.

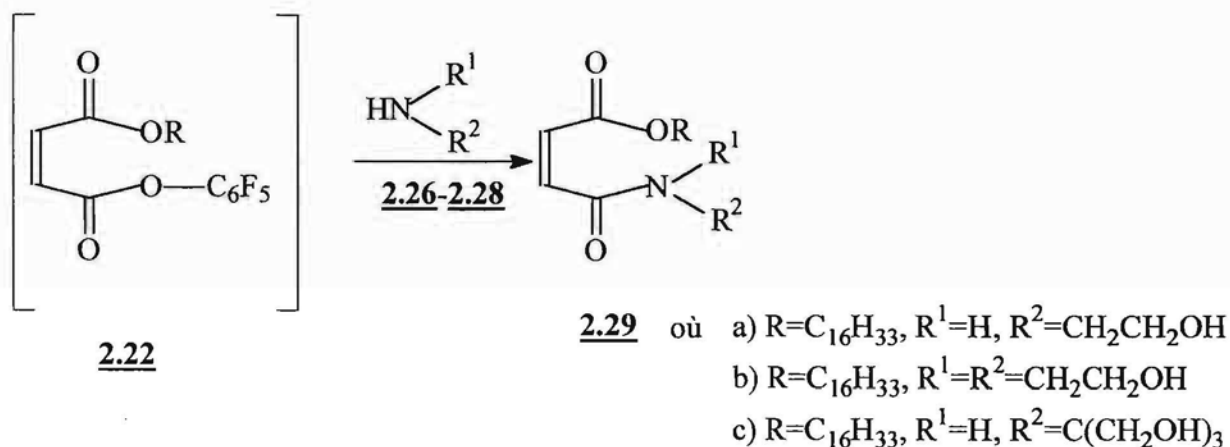
Les anhydrides mixtes (**2.25**) n'ont pas été isolés du milieu réactionnel, donc les réactions suivantes avec les amines ont été faites en utilisant la solution issue de la synthèse, contenant probablement des produits secondaires.

**b) Réactions du groupe carboxylique activé avec les amines**

Les esters activés (2.22) des alkylmaléates réagissent facilement avec les amines à la température ambiante.

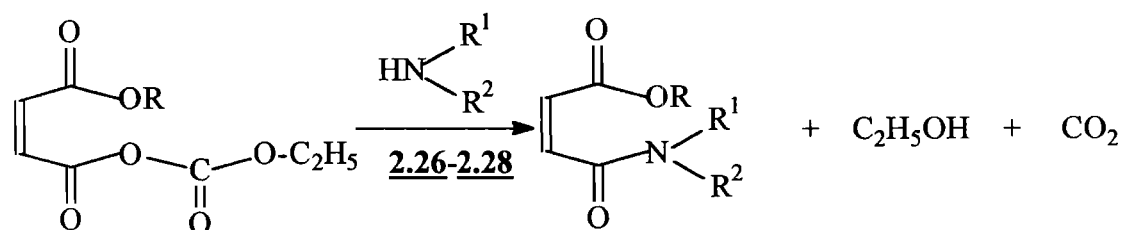
Des aminoalcools de structure différente ont été sélectionnés pour notre étude, par exemple, l'éthanolamine  $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ , (MEA, 2.26), le diéthanolamine  $\text{HN}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH})_2$ , (DEA, 2.27), le tris(hydroxyméthyl)aminométhane  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}(\text{CH}_2-\text{OH})_3$ , (TRISS, 2.28).

Dans le cas des pentafluorophénylesters le schéma suivant a été utilisé (cf. Schéma II-12).


**Schéma II-12. Préparation des amidesters, en utilisant les esters de pentafluorophénol**

Malgré le déroulement facile de la réaction, nous n'avons pas pu isoler l'amidester (2.29) obtenu du milieu réactionnel qui contenait de nombreux produits secondaires. Nous n'avons pas trouvé de méthode chromatographique convenable pour les séparer.

Les réactions des anhydrides mixtes (2.25) avec les aminoalcools (2.26-2.28), citées ci-dessus, ont été faites selon le Schéma II-13. :



**2.25**

**2.29**

- où a)  $\text{R}=\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $\text{R}^2=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$   
 b)  $\text{R}=\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ,  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$   
 c)  $\text{R}=\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $\text{R}^2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$   
 d)  $\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $\text{R}^2=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$   
 e)  $\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$   
 f)  $\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $\text{R}^1=\text{H}$ ,  $\text{R}^2=\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_3$

**Schéma II-13.** La réaction des anhydrides mixtes avec les aminoalcools

Comme dans les réactions d'obtention des anhydrides mixtes (**2.25**), l'ajout d'amine a été fait également aux basses températures, pour éliminer l'addition indésirable de l'amine sur la double liaison maléique.

Cette fois, les synthèses ont été réussies dans les conditions choisies. Les amidesters (**2.29**) obtenus sont des substances solides, incolores, avec des températures basses de fusion. On peut les purifier par voie de cristallisation. Pendant la purification on perd une partie du produit final : les rendements finaux des amidesters sont de 40-60 %, par rapport au hémiesters de départ utilisés.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  de l'amidester maléique (**2.29d**) (cf. Figure AI-5., Annexe AI-1.) indique les résonances suivantes : 3.51 (q, 2H,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2$ ), 3.81 (t, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 8.09 (s, 1H,  $\text{NHCO}$ ) et 6.10-6.74 ppm (q, 2H, double liaison *cis*  $\text{CH}=\text{CH}$ ).

Pour les composés (**2.29b**, **2.29e**), qui contiennent le groupe de diéthanolamine ( $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ ) les déplacements chimiques correspondants sont à 3.49 (t), 3.61-3.70 (tt), 3.98 (t) ppm. Les résonances des protons de l'ester  $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$  sont à 4.10 ppm et ceux de la chaîne alkyle à 0.80-1.70 ppm sont observés. Les signaux de résonances  $-\text{CH}=\text{CH}-$  avec les déplacements chimiques à 6.00 et 6.65 témoignent de la présence de la double liaison sous forme *cis*- dans la molécule.



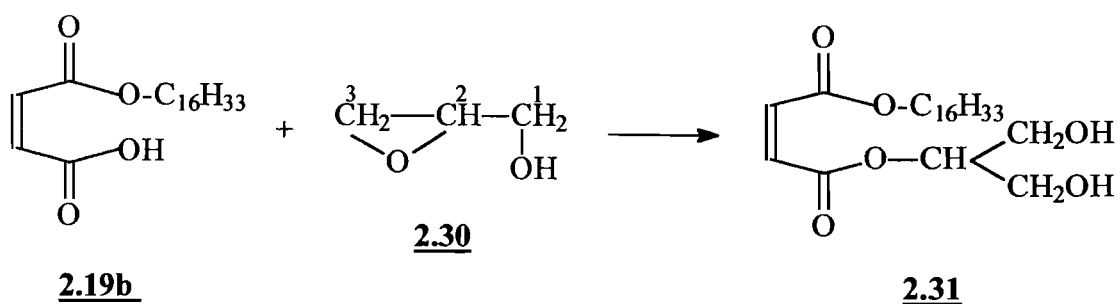
Malgré leur structure chimique compliquée, le spectre RMN  $^1\text{H}$  des amidesters maléiques (**2.29c**, **2.29f**) formés à partir du tris(hydroxyméthyl)aminométhane (**2.28**) est relativement simple. Le singulet des protons  $\text{CH}_2\text{OH}$  et le triplet du proton  $\text{CO}_2\text{-CH}_2$  sont observés respectivement à 3.80 et 4.15 ppm. Les protons de la double liaison  $\text{-CH=CH-}$  ont des signaux de résonance de forme étrange entre 6.05 et 6.60 ppm qui ne sont pas caractéristiques ni de la forme *cis*-, ni de la forme *trans*-.

### II-1.2.2. Diesters maléiques

Une autre possibilité pour augmenter l'hydrophilie des tensioactifs polymérisables est la réaction des hémimaleates (**2.19**) avec le glycidol (2,3-époxy-1-propanol, **2.30**) ce qui permet d'obtenir des tensioactifs non ioniques de type diesters d'acide maléique. Ainsi, dans la molécule du TA deux groupes  $\text{-OH}$  seront introduits.

Deux méthodes différentes de la réaction ont été étudiées. L'hémimaleate utilisé dans les deux cas est le hexadécylmaleate (**2.19b**).

1) En milieu acide, la réaction se passe selon le Schéma II-14 :

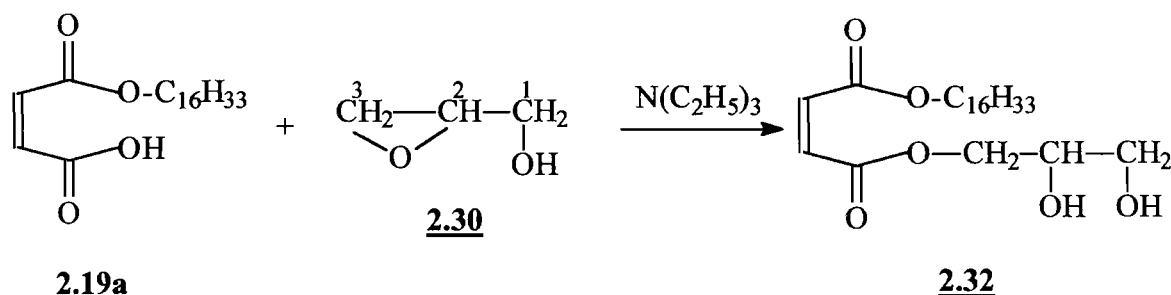


**Schéma II-14.** Réaction de l'hémimaleate avec le glycidol (**2.30**) en milieu acide

L'hémimaleate (**2.19**), en tant qu'acide carboxylique, protone au début de la réaction l'atome d'oxygène du cycle oxyrane (**2.30**), le transformant en sel oxonium. Ensuite, l'attaque du groupe carboxylique est dirigée vers l'atome de carbone de l'oxyrane le plus électrophile, ( $\text{C}^2$ ), car le groupe hydroxyméthylène peut stabiliser la charge positive par l'effet de résonance. Ainsi, le résultat d'ouverture du cycle oxyrane génère une molécule d'hémimaleate d'acide

maléique (**2.19**) où le glycidol (**2.30**) est attaché par l'atome du milieu (C<sup>2</sup>) (16G1, **2.31**).

2) En milieu basique en présence du triéthylamine (cf. Schéma II-15.) le déroulement de la réaction est différent.



*Schéma II-15. La réaction d'hémiester avec le glycidol en milieu basique*

Ici l'anion carboxylate, créée par la triéthylamine, attaque l'endroit le moins encombré (C<sup>3</sup>) dans le cycle oxyrane (**2.30**) non protoné et on obtient le produit **2.32** (16G2).

Les structures des deux produits synthétisés (**2.31** et **2.32**) ont été vérifiées par RMN <sup>1</sup>H et GC/MS (chromatographie gazeuse/masse spectrométrie). Dans les spectres de RMN, les intégrales sont en bon accord avec la structure du produit mais les signaux sont assez compliqués, particulièrement, les signaux provenant du glycidol. Les signaux à 6.22-6.33 ppm confirment la présence de la double liaison maléique (cf. Figure AI-6., **2.32**, Annexe AI-1.). Les résultats obtenus par GC/MS pour l'hexadecyl 2,3-dihydroxypropyl maléate (**2.32**) ont montré qu'on obtient seulement 21 % du produit désiré, 60 % du mélange composent les dérivés de di- ou tri-glycidyl, 14 % - hexadecylalcool et 5 % d'autres composés. Les réactions secondaires ne permettent donc pas d'obtenir des substances individuelles même dans le cas où les rapports molaires des réactifs sont 1 : 1. Pourtant, il est probable que les hautes températures de la GC/MS favorisent la décomposition de notre produit durant l'analyse. Pour cela, une méthode d'analyse par HPLC est en cours d'élaboration pour qu'on puisse éclaircir cette question.

Si dans la réaction on augmente le rapport molaire d'hémiester : glycidol, la longueur de la chaîne glycidol augmente également dans le produit final. Par exemple, pour la réaction en milieu basique en rapports molaires hémimaleate maléique : glycidol 1 : 3, le produit contient en moyenne 2.5 unités de glycidol, donc le produit final est un mélange constitué

principalement des dérivés diglycidyl et triglycidyl (d'après les données de RMN  $^1\text{H}$ ). Les recherches dans cette direction n'ont pas été continuées. Mais on peut établir que les dihydroxypropyl-alkylmaléates (2.31, 2.32) obtenus dans les deux cas, même non purifiés montrent l'activité de surface bien exprimée et sont utilisables en polymérisation en émulsion (cf. Chapitre III).

Les différents tensioactifs non ioniques synthétisés et leurs caractéristiques sont réunis dans le Tableau II-2.

**Tableau II-2. Différents caractéristiques des tensioactifs non ioniques synthétisés**

Produit	TA	M, g/mol	PF, °C	Rendement, %	Pureté, %*
<b>Amidesters</b>					
<u>2.29a</u>	16M	383.56	44-47	61	95
<u>2.29b</u>	16D	427.61	40-42	54	93
<u>2.29c</u>	16T	443.61	35-37	42	93
<u>2.29d</u>	12M	327.45	37-39	58	98
<u>2.29e</u>	12D	371.51	30-32	57	94
<u>2.29f</u>	12T	387.51	24-26	45	90
<b>Diesters</b>					
<u>2.31</u>	16G1	414.57	34-36	79	27**
<u>2.32</u>	16G2	414.57	37-39	76	21**

\* - déterminée par RMN  $^1\text{H}$

\*\* - déterminée par GC/MS

## II-2. CARACTERISATION DES TENSIOACTIFS

### II-2.1. Analyse élémentaire

Ces analyses ont été faites par le Service Central d'Analyse du CNRS à Solaize et au Laboratoire des Microanalyses au Département de Chimie de l'Université de Lettonie. Les pourcentages reportés dans les Tableaux AI-1. et AI-2. (cf. Annexe AI-3.) sont les rapports de la masse totale d'élément dans le produit sur la masse totale de l'échantillon. Les résultats

d'analyse élémentaire pour les tensioactifs anioniques sont réunis dans le Tableau AI-1., et pour les tensioactifs non ioniques - dans le Tableau AI-2.

Pour les tensioactifs anioniques et non ioniques les résultats expérimentaux sont très proches des résultats théoriques avec une petite exception pour le tensioactif anionique **2.15a**.

## **II-2.2. Détermination de la concentration micellaire critique**

La concentration micellaire critique (CMC) a été mesurée pour tous les tensioactifs synthétisés. Les CMC des tensioactifs ont été déterminées avec la méthode de la tension superficielle ( $\gamma$ ) en utilisant la plaque de Wilhelmy et le tensiomètre processeur KRÜSS K12. La microburette, Krüss 665 Dosimat, contenant la solution concentrée du tensioactif, est asservie au tensiomètre. Entre deux ajouts de solution du tensioactif, la solution est agitée avec un barreau magnétique et après un temps de repos de 1 min, l'appareil mesure la tension superficielle. La solution est thermostatée car la tension superficielle ainsi que la CMC dépendent de la température.

### **II-2.2.1. Tensioactifs anioniques.**

Les tensioactifs anioniques synthétisés (**2.3**, **2.5**, **2.8**, **2.9**) ne sont pas assez solubles dans l'eau. Pour les solubiliser il est nécessaire de neutraliser le groupe acide par une base (NaOH) avant de mesurer la CMC. Une bonne solubilité des tensioactifs dans l'eau a été obtenue en utilisant des quantités équimolaires de la soude.

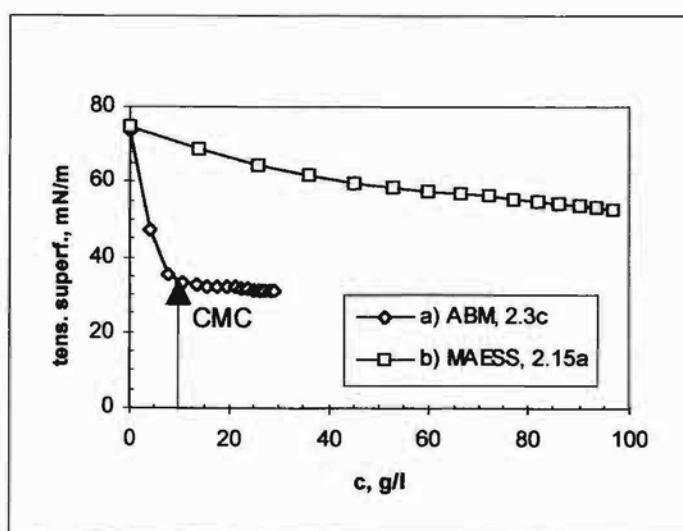
La solubilité des tensioactifs anioniques **2.15a** et **2.17** est suffisante sans ajout de la soude. La tension superficielle diminue de 72 mN/m (eau pure) jusqu'à une valeur plateau ( $=\gamma_{CMC}$ ), qui signifie que l'interface eau-air est saturée et que l'excès de molécules de tensioactif forme des micelles dans l'eau. Les résultats obtenus pour les tensioactifs anioniques sont réunis dans le Tableau II-3.

**Tableau II-3. Les CMC des différents tensioactifs anioniques synthétisés**

Produit	Tensioactif (abréviation)	M, g/mol	cmc (méthode de la plaque de Wilhelmy)			
			mol/l	g/l	t, °C	$\gamma$ à la cmc, mN/m
<b>2.3a</b>	MAEM	228.20	0.220	50.0	24	32
<b>2.3b</b>	MAPM	242.22	0.035	8.5	25	45
<b>2.3c</b>	ABM	242.22	0.040	10.0	25	33
<b>2.5a</b>	MAES	230.21	0.054	12.5	25	55
<b>2.5c</b>	ABS	244.24	0.016	3.9	25	52
<b>2.8</b>	VBM	232.23	0.008	1.9	25	46
<b>2.9</b>	VBS	234.24	0.002	0.4	24	45
<b>2.17</b>	VBSS	336.28	0.009	3.1	25	51

Seul le produit **2.15a** n'a pas la CMC; néanmoins il réduit la tension superficielle lorsqu'on augmente sa concentration. **2.15a** n'est probablement pas tensioactif du tout. Il se solubilise dans l'eau, et  $\gamma_{\text{eau/air}}$  diminue car le produit **2.15a** vient se mettre à la surface.

Comme exemple, les courbes de tension superficielle en fonction de la concentration d'un tensioactif ABM (**2.3c**) qui a une CMC et d'un autre tensioactif MAESS (**2.15a**) qui n'a pas de CMC sont montrées dans la Figure II-1.



**Figure II-1. Tension superficielle ( $\gamma$ ) en fonction de la concentration pour deux différents tensioactifs a) ABM (**2.3c**):NaOH=1 : 1, 25°C, b) MAESS (**2.15**) , 24°C (pas de CMC)**

### II-2.2.2. Tensioactifs non ioniques

De la même façon, la CMC a été déterminée pour les tensioactifs non ioniques. Ces tensioactifs sont très peu solubles dans l'eau, donc les solutions de TA pour la détermination de CMC ont été préparées en concentrations très faibles (0.10-0.15 g/l). Les valeurs trouvées sont très faibles du fait de l'hydrophobie élevée des tensioactifs. Les valeurs de la CMC exactes sont réunies dans le Tableau II-2.

*Tableau II-2. Les CMC des différents tensioactifs non ioniques synthétisés*

Produit	Tensioactif (abréviation)	M, g/mol	cmc (méthode de la plaque de Wilhelmy)			
			mmol/l	g/l	t, °C	$\gamma$ à la cmc, mN/m
<b><u>2.29a</u></b>	16M	383.59	0.047	0.018	22	26.75
<b><u>2.29b</u></b>	16D	403.59	0.077	0.031	22	41.70
<b><u>2.29c</u></b>	16T	443.61	0.088	0.039	21	42.73
<b><u>2.29d</u></b>	12M	327.47	0.031	0.010	20	28.20
<b><u>2.29e</u></b>	12D	371.51	0.048	0.018	23	30.36
<b><u>2.29f</u></b>	12T	387.51	0.059	0.023	21	34.93
<b><u>2.31</u></b>	16G1	414.57	0.080	0.033	21	31.50
<b><u>2.32</u></b>	16G2	414.57	0.159	0.066	20	40.64

## II-3. CONCLUSIONS

La synthèse des tensioactifs réactifs ioniques et non ioniques ainsi que leur caractérisation ont été décrites dans cette partie.

L'acylation d'acrylate d'hydroxybutyle, des méthacrylates d'hydroxyéthyle et hydroxypropyle ou de l'alcool vinylbenzylique avec l'anhydride maléique ou succinique, ou sulfosuccinique, permet d'obtenir des tensioactifs biréactifs ou monoréactifs avec une hydrophilie différente. En général, le mode opératoire de synthèses est assez simple et permet de synthétiser des tensioactifs sans isomérisation de la fonction maléate avec de bons rendements, et avec une pureté satisfaisante.

La synthèse de tensioactifs non ioniques a été plus délicate, car d'abord on a eu besoin

d'activer le groupe carboxylique dans les hémiesters maléiques pour le rendre plus réactif dans les réactions avec les aminoalcools. Par contre, les rendements sont plus bas et la qualité des produits parfois est moins bonne.

La plupart des tensioactifs ioniques et non ioniques a été caractérisée par des spectres de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , spectres IR, analyses élémentaires, et la détermination de la CMC. Les CMC déterminées pour les tensioactifs anioniques sont comprises entre 0.002 et 0.22 mol/l et pour les tensioactifs non ioniques - 0.031-0.159 mmol/l.

Des tensioactifs synthétisés ont été ensuite utilisés dans la polymérisation en émulsion (procédés batch ou semicontinu). Les résultats concernant la polymérisation sont décrits dans le chapitre suivant.

## Partie expérimentale

### 4-(Acroyloxy)butyle maléate (ABM, 2.3c)

L'acrylate de 4-hydroxybutyle (2.1c; 8,65 g, 0,06 moles) et l'hydroquinone (0,02 g) dans le chloroforme (25 ml) ont été ajoutés à la solution d'anhydride maléique (MA, 2.2; 8,82 g, 0,09 moles) et 4-diméthylamino pyridine (0,09g) dans le chloroforme (40 ml) à 60 °C pendant 24 h. Le mélange est refroidi à la température ambiante, et lavé avec de l'eau (5 x 50 ml). La solution de chloroforme a été évaporée sous vide. 2.3c (12,78g, 88 %) a été obtenu sous la forme d'huile brune. RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 1.68 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ) ; 4.12 (t, 4H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ) ; 5.89-5.95 (dd, 1H,  $\text{cis-CH}_2=\text{CH}$ ) ; 6.09-6.22 (m, 2H,  $\text{trans CH}_2=\text{CH}$ ) ; 6.36 (m, 2H,  $-\text{HC}=\text{CH}-$ ). IR (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1636 (C=C); 1725 (C=O); 3100 (OH).

### 1-(Méthacroyloxy)propyl-2 maléate (MAPM, 2.3b)

Le 1-(méthacroyloxy)propyl-2 maléate (2.3b, MAPM) a été synthétisé de façon similaire à 2.3c. Le méthacrylate de 2-hydroxypropyle (2.1b) et l'anhydride maléique ont été utilisés. Le temps de réaction a été prolongé jusqu'à 48 heures. RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ,  $\delta$  ppm): 1.25 (d, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 1.90 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ) ; 4.10-4.35 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{-O}$ ) ; 5.15 (m, 1H,  $\text{CH}=\text{}$ ) ; 5.65 (m, 1H,  $-\text{CH}=\text{}$ ) ; 6.05 (m, 1H,  $-\text{CH}=\text{}$ ) ; 6.30-6.47 (m, 2H,  $\text{HC}=\text{CH}$ ) ; 13.05 (s, 1H,  $\text{COOH}$ ).

**2-(Méthacroyloxy)éthyle maléate (MAEM, 2.3a)**

Selon [10] le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (2.1a; 13.01, 0.10 moles) et l'hydroquinone (0,03 g) dans le chloroforme (30 ml) ont été ajoutés à la solution de l'anhydride maléique (MA, 2.2, 14.71 g, 0,15 mole) et 4-diméthylamino pyridine (0.15 g) dans le chloroforme (50 ml) à 60 °C pendant 24 h. Le mélange est refroidi à la température ambiante, et lavé avec de l'eau (5 x 50 ml). La solution de chloroforme a été évaporée sous vide. 2.3a a été obtenu sous la forme d'huile brune. 2-(Méthacroyloxy)éthyle maleate (MAEM, 2.3a) (19.39 g, 85 %) a été obtenu. RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>, ppm): 1.85 (s; 3H, CH<sub>3</sub>), 4.35 (m; 4H, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 5.70 (s; 1H, -CH<sub>2</sub>=) and 6.05 (s; 1H, -CH<sub>2</sub>=), 6.40 (q; 2H, -CH=CH-)

**2-(Méthacroyloxy)éthyle succinate (MAES, 2.5a).**

Le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA, 2.1b, 6,51 g; 0,05 moles) et hydroquinone (0.01 g) dans le 1,4-dioxane (20 ml) ont été ajoutés à la solution de l'anhydride succinique (SA, 2.4, 5,00 g, 0,05 moles) et DMAP (0,10 g) dans le 1,4-dioxane (50 ml). La réaction a été maintenue à 80 °C pendant 30 h. Ensuite du chloroforme (30 ml) a été ajouté au mélange à température ambiante, et la solution de chloroforme a été lavée avec de l'eau (4x50 ml), puis évaporée sous vide. Les précipités ont été traités avec de l'heptane (2x50 ml), puis séchés sous vide. 2.5a (10,68 g, 92%) a été obtenu sous la forme d'huile jaune. RMN <sup>1</sup>H voir Figure AII-2. (cf. Annexe AI-1.). IR (KBr, ν, cm<sup>-1</sup>): 1637 (C=C); 1719 (C=O); 3200 (OH).

**4-(Acroyloxy)butyle succinate (ABS, 2.5c)**

4-(Acroyloxy)butyle succinate (ABS, 2.5c) a été obtenu de façon similaire à 2.5a sous la forme d'une huile jaune, avec un rendement 89%. Dans ce cas, le 4-hydroxybutyl acrylate et l'anhydride succinique ont été utilisés. RMN <sup>1</sup>H de 2.5c (CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 1.71 (m, 4H, CH<sub>2</sub>); 2.62 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-O); 4.08-4.18 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-O); 5.77-6.42 (m, 3H, CH=CH<sub>2</sub>); 9.54 (s, 1H, COOH).

**4-Vinylbenzyl maléate (VBM, 2.8).**

L'alcool de 4-vinyle benzyle (VBA, 2.7; 13.42g, 0,10 moles) et hydroquinone (0.02 g) dans le chloroforme (30 ml) ont été ajoutés à la solution de l'anhydride maléique (MA, 2.2; 14,71 g,



0,15 moles) et DMAP (0,10 g) dans le chloroforme (60 ml). La réaction a été maintenue à 60 °C pendant 24 h. Le mélange est refroidi à la température ambiante, et lavé avec de l'eau (5x50 ml). La solution de chloroforme a été évaporée sous vide, et produit **2.8** (18,79 g, 81%) a été obtenu comme solide jaunâtre avec point fusion au-dessous de la température ambiante. RMN <sup>1</sup>H voir Figure AI-1. (cf. Annexe AI-1.). IR (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1630 (C=C); 1731 (C=O); 3050 (OH).

#### **4-Vinylbenzyl succinate (VBS, 2.9)**

4-Vinylbenzyl succinate (VBS, 2.9) a été obtenu de façon similaire à **2.5a** sous la forme de cristaux jaunes avec un rendement de 74%. Dans ce cas, l'alcool de 4-vinyle benzyle (2.7) et l'anhydride succinique (SA, 2.4); 10.51 (s, 1H, COOH). IR (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1628 (C=C); 1699, 1730 (C=O); 3050 (OH).

#### **Sodium 2'-hydroxyethyl 2-methyl-3-sulfopropanoate (HEMSP, 2.10a).**

HEMA (**2.1a**; 3,90 g, 0,03 moles) et le bromure de tétrabutyle d'ammonium (TBAB, 0,20 g) dans le chloroforme ont été ajoutés à une solution aqueuse d'hydrogénosulfite de sodium (3,12 g; 0,03 moles). Le mélange a été maintenu sous agitation à 60 °C pendant 7 h. Ensuite les phases ont été séparées. La solution aqueuse a été évaporée jusqu'à ce qu'un léger nuage apparaisse, puis elle a été laissée au repos pour cristalliser. Le précipité a été séparé et séché sous vide au-dessus de CaCl<sub>2</sub>. **2.10a** (2,65 g, 37%) a été obtenu sous la forme d'une poudre blanche. RMN <sup>1</sup>H voir Figure AI-3. (cf. Annexe AI-1.). IR (KBr,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1051, 1191 (SO<sub>3</sub>); 1730 (C=O); 3400 (OH);  $\nu_{\text{C=C}}$  n'a pas été trouvé à 1636.

#### **Sodium sulfosuccinic anhydride (SSA, 2.14).**

Le metabisulfite de sodium, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (**2.12**, 38,00 g, 0,20 moles) a été dissous dans l'eau (120 ml). L'anhydride maléique (**2.2**, 40,24 g, 0,40 moles) et l'hydroxyde de sodium (32,00 g, 0,80 moles) ont été ajoutés soigneusement en petites portions à la solution à la température ambiante. Ensuite le mélange a été maintenu à ~100 °C pour 4 h, puis refroidi à la température ambiante. L'acide chlorhydrique (80 ml) a été ajouté, et le mélange a été agité pendant 4 h. Les précipités ont été séparés, puis séchés à 105-110 °C pendant 16 heures. L'anhydride acétique

(Ac<sub>2</sub>O, **2.13**) a été ajouté à la poudre sèche obtenue. Le mélange hétérogène a été maintenu à 140 °C pendant 48 h, puis refroidi à la température ambiante. Le solvant a été décanté, et le précipité a été soigneusement lavé avec du dichlorométhane (5x30 ml). Après séparation, le précipité a été séché à la température ambiante pendant 3 h, puis à 105 °C pendant 16 h. L'anhydride **2.11** (72,76 g, 90%) a été obtenu sous la forme de la poudre crème et après utilisé dans la réaction suivante d'acylation sans purification. RMN <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O, δ, ppm): 2.95 (m, 2H, -CH<sub>2</sub>-CO-); 4.05 (m, 1H, -CO-CH-SO<sub>3</sub>). IR (KBr, ν, cm<sup>-1</sup>): 1057, 1229 (SO<sub>3</sub>); 1786, 1872 (C=O).

**Sodium 2-(méthacroyloxy)éthyle sulfosuccinate (MAESS, **2.15a**).**

L'anhydride sulfosuccinique de sodium (SSA, **2.14**; 2,02 g, 0,01 moles), HEMA (**2.1a**; 3,90 g, 0,03 moles), TBAB (0,10 g), l'hydroquinone (0,03 g), et DMAP (0,2 g) ont été maintenus à 85 °C pendant 40 h, puis refroidis à la température ambiante. Le résidu a été traité avec du chloroforme (3x30 ml) et du dichlorométhane (3x30 ml). **2.15a** (1,82 g, 79%) a été obtenu sous la forme de poudre grise. RMN <sup>1</sup>H (D<sub>2</sub>O, δ, ppm): 1.99 (s, -CH<sub>3</sub>) ; 3.04-3.29 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH(SO<sub>3</sub>Na), 4.23-4.35 (m, 1H, CH<sub>2</sub>-CH(SO<sub>3</sub>Na) ; 4.47-4.62 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>), 5.79 (s, 1H, CH<sub>2</sub>=), 6.21 (s, 1H, CH<sub>2</sub>=). IR (KBr, ν, cm<sup>-1</sup>): 1050, 1210 (SO<sub>3</sub>) 1636 (C=C); 1701, 1725 (C=O); 3446 (OH).

**Sodium 4-vinylbenzyl sulfosuccinate (VBSS, **2.17**).**

Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> (0,94 g, 7,5 mmol ) dans l'eau (15 ml) a été ajouté à une solution de VBM (**2.8**, 1,74 g; 7,5 mmol) et NaOH (0,30 g, 7,5 mmol) dans l'eau (35 ml). Le mélange a été maintenu à 70 °C pendant 2,5 h, puis un partie de l'eau a été évaporée sous vide, et la solution a été laissée au repos se cristalliser pendant 16 h. Le précipité a été séparé, séché, lavé avec du dichlorométhane (2x15 ml), et séché sous vide. 1,16 g (46%) de **2.17** ont été obtenus en forme de poudre blanche. RMN <sup>1</sup>H de **2.17** voir Figure AI-4. (cf. Annexe AI-1.). IR (KBr, ν, cm<sup>-1</sup>): 1040, 1177 (SO<sub>3</sub>); 1605 (C=C); 1712 (C=O); 3430 (OH).

**Dodecyl-N-(2-hydroxy)éthyle maléamide (12M, **2.29d**)**

Une solution de dodecyl maléate (**2.19a**; 14.22 g, 0.05 mol) et N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> (7.7 ml, 0.05

mol) dans le THF (100 ml) a été refroidie jusqu'à  $-15^{\circ}\text{C}$ . A cette solution, l'éthylchloroformiate (**2.23**; 4.8 ml, 0.05 mol) a été ajouté goutte à goutte. Le mélange réactionnel a été remué pendant 5 minutes. Ensuite, de l'éthanolamine (MEA, **2.26**; 3.0 ml, 0.05 mol) dans du THF (7 ml) a été ajouté à la solution précédente. Pendant cet ajout, la température a été maintenue à  $-15^{\circ}\text{C}$ . La réaction a été laissée sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Les précipités de l'hydrochlorure de triéthylamonium ont été séparés par filtration. La solution de THF a été évaporée sous vide, et le produit obtenu a été recristallisé dans l'acetonitrile. Le produit final (**2.29d**; 9.50 g, 58 %) a été obtenu sous forme cristaux blancs. RMN  $^1\text{H}$  voir Figure AI-5. (cf. Annexe AI-1.).

#### Hexadecyl-N-(2-hydroxy)éthyle maléamide (16M, **2.29a**)

L'hexadecyl-N-(2-hydroxy)éthyle maléamide (16M, **2.29a**) a été synthétisé de façon similaire à **2.29d**. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 0.88 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ -), 1.26 (s, 26H,  $-(\text{CH}_2)_{13}$ -), 1.67 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{13}$ ), 2.86 (s, 1H, OH), 3.52 (t, 2H,  $\text{NH}-\text{CH}_2$ -), 3.81 (t, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ), 4.17 (t, 2H,  $\text{COO}-\text{CH}_2$ ), 6.10-6.43 (q, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 8.09 (s, 1H, NH).

#### Dodecyl-N,N-di-(2-hydroxy)éthyle maléamide (12D, **2.29e**)

Une solution de dodecyl maléate (**2.19a**; 14.22 g, 0.05 mol) et  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (7.7 ml, 0.05 mol) dans le THF (100 ml) a été refroidie jusqu'à  $-15^{\circ}\text{C}$ . A cette solution, l'éthylchloroformiate (**2.23**; 4.8 ml, 0.05 mol) a été ajouté goutte à goutte. Le mélange réactionnel a été remué pendant 5 minutes. Ensuite, du diéthanolamine (DEA, **2.27**; 4.8 ml, 0.05 mol) dans du THF (7 ml) a été ajouté à la solution précédente. Pendant cet ajout, la température a été maintenue à  $-15^{\circ}\text{C}$ . La réaction a été laissée sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Les précipités de l'hydrochlorure de triéthylamonium ont été séparés par filtration. La solution de THF a été évaporée sous vide, et le produit obtenu a été recristallisé dans l'acetonitrile. Le produit final (**2.29e**; 10.58 g, 57%) a été obtenu. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 0.84 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ -), 1.22 (s, 26H,  $-(\text{CH}_2)_9$ -), 1.60 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_9$ ), 3.44 (t, 2H,  $\text{N}-\text{CH}_2$ -), 3.57-3.67 (tt, 4H,  $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ), 3.88 (t, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ), 4.08 (t, 2H,  $\text{COO}-\text{CH}_2$ ), 4.45 (s, 2H, OH), 5.95-6.69 (q, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ).

**Hexadecyl-NN-di(2-hydroxy)éthyle maléamide (16D, 2.29b)**

L'hexadecyl-N,N-di(2-hydroxy)éthyle maléamide (16D, 2.29b) a été synthétisé de façon similaire à 2.29e. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 0.88 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ -), 1.26 (s, 26H,  $-(\text{CH}_2)_{13}$ -), 1.67 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{13}$ ), 3.49 (t, 2H,  $\text{N}-\text{CH}_2$ -), 3.61-3.73 (tt, 4H,  $-\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ ), 3.98 (t, 2H,  $-\text{CH}_2-\text{OH}$ ), 4.13 (t, 2H,  $\text{COO}-\text{CH}_2$ ), 6.00-6.71 (q, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ).

**Dodecyl-N(tris-hydroxyméthyl)méthyle maléamide (12T, 2.29f)**

Une solution de dodecyl maléate (2.19a; 14.22 g, 0.05 mol) et  $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$  (7.7 ml, 0.05 mol) dans le THF (100 ml) a été refroidie jusqu'à  $-15^\circ\text{C}$ . A cette solution, l'éthylchloroformiate (2.23; 4.8 ml, 0.05 mol) a été ajouté goutte à goutte. Le mélange réactionnel a été remué pendant 5 minutes. Ensuite, du tris(hydroxyméthyl)aminométhane (2.28; 6.06, 0.05 mol) dans du THF (7 ml) a été ajouté à la solution précédente. Pendant cet ajout, la température a été maintenue à  $-15^\circ\text{C}$ . La réaction a été laissée sous agitation pendant 24 h à température ambiante. Les précipités de l'hydrochlorure de triéthylamonium ont été séparés par filtration. La solution de THF a été évaporée sous vide, et le produit obtenu a été recristallisé dans l'acétonitrile. Le produit final (2.29f; 8.71 g, 45 %) a été obtenu. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 0.87 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ -), 1.26 (s, 26H,  $-(\text{CH}_2)_9$ -), 1.65 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_9$ ), 3.80 (s, 6H,  $\text{CH}_2-\text{OH}$ ), 4.15 (t, 2H,  $\text{COO}-\text{CH}_2$ ), 6.25-6.53 (q, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ).

**Hexadecyl-N(tris-hydroxyméthyl)méthyle maléamide (16T, 2.29c)**

L'hexadecyl-N(tris-hydroxyméthyl)méthyle maléamide (16T, 2.29c) a été synthétisé de façon similaire à 2.29f. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 0.88 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ -), 1.26 (s, 26H,  $-(\text{CH}_2)_{13}$ -), 1.66 (m, 2H,  $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_{13}$ ), 3.81 (s, 6H,  $\text{CH}_2-\text{OH}$ ), 4.16 (t, 2H,  $\text{COO}-\text{CH}_2$ ), 6.09-6.57 (q, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ).

**1,3-Dihydroxypropyl-2-hexadecyl maléate (16G1, 2.31)**

L'hexadecyl maléate (2.19b; 8.51g, 0.025 mol) et le glycidol (2.30; 1.85 g, 0.025 mol) ont été chauffés à  $90^\circ\text{C}$  pendant 24 heures sous atmosphère d'argon. De l'acétonitrile (40 ml) a été ajouté et chauffé pendant 10 minutes. La solution obtenue a été laissée au repos pour cristalliser puis le produit obtenu a été filtré et séché *in vacuo* à  $80^\circ\text{C}$ . Le produit (2.31) avec

79 % de rendement (8.18 g) a été obtenu. RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , ppm) : 0.87 (t, 3H,  $\text{CH}_3$ -), 1.25 (s, 26H,  $-(\text{CH}_2)_{13}$ -), 1.66 (m, 2H,  $-\underline{\text{CH}_2}-(\text{CH}_2)_{13}$ ), 3.66 (s, 4H,  $\underline{\text{CH}_2}\text{-OH}$ ), 4.13-4.33 (m, 3H,  $\text{COO-CH}$  et  $\text{COO-CH}_2$ ), 4.62 (s, 2H,  $\text{CH}_2\text{-}\underline{\text{OH}}$ ), 6.22-6.32 (q, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ).

### **2,3-Dihydroxypropyl-1-hexadecyl maléate (16G2, 2.32)**

La triéthylamine (7.65 ml, 0.055 mol) a été ajoutée à une suspension d'hexadecyl maléate (2.19b; 17.02 g, 0.050 mol) dans le dichlorométhane (50 ml). Le sel se dissout. La solution a été agitée pendant 3 heures à la température ambiante, puis le solvant a été évaporé. Le glycidol (2.30; 3.65 ml, 0.055 mol) a été ajouté à l'huile résiduelle et le mélange a été remué à 80°C pendant 24 heures. L'acétonitrile (50 ml) a été ajouté au mélange précédent et la solution a été agitée à 100°C pendant 5 minutes. La solution obtenue a été laissée au repos pour cristalliser à la température ambiante. Le précipité formé a été recristallisé une fois de plus dans l'acétonitrile. Le produit obtenu a été filtré et séché *in vacuo* à 80 °C jusqu'à ce qu'aucun solvant ne distille plus. Le produit (2.32) avec 76 % de rendement (15.85 g) a été obtenu. RMN  $^1\text{H}$  de 2.32 voir Figure AI-6. (cf. Annexe AI-1).

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

1. Goux A. Guyot A., *J Appll Polym Sci*, **1997**, 65, 2289
2. Hamaide T., Zicmanis A., Monnet C., Guyot A., *Polym Bull (Berlin)*, **1994**, 33, 133
3. Sigwalt P., *Bull Soc Chim Fr*, **1959**, 59
4. Hu G., Lindt J.T., *J Polym Sci Part A : Polym Chem*, **1993**, 31, N3, 691
5. Marvel C.S., Schertz G.L., *J Am Chem Soc*, **1943**, 65, 2054
6. Bamford C.H., Lindsay H., *Polymer*, **1973**, 14, 330
7. Abele S., Graillat C., Zicmanis A., Guyot A., *Polym Adv Techn*, **1999**, 10, 301
8. Gershkovich A.A., Kibirev V.K., *Chimicheckij sintez peptidov*, Naukova Dumka, Kiev, **1992**
9. Odian G., *Principles of polymerization*, J. Willey & Sons, Inc., New York, **1991**
10. Uzulina I., Abele S., Zicmanis A., Guyot A., *Macromol Rapid Commun*, **1998**, 19, 397

**CHAPITRE 3**

**POLYMERISATION EN EMULSION  
CARACTERISATION DES LATEX**

## **INTRODUCTION**

Dans le chapitre précédent, nous avons parlé de la synthèse et caractérisation des tensioactifs réactifs du type maléate (anioniques et non ioniques). Ce chapitre est consacré à la polymérisation en émulsion avec ces tensioactifs et à la caractérisation des latex qui en résultent. Tout d'abord, les tensioactifs ont été utilisés dans la polymérisation du styrène en réacteur fermé (procédé batch). C'est un procédé simple et rapide qui nous permet de vérifier si le tensioactif est efficace pour la stabilisation du latex.

Le deuxième procédé que nous avons utilisé, c'est la polymérisation ensemencée en procédé semicontinu pour synthétiser des particules de type coeur-écorce. Dans ce cas, une semence du polystyrène a servi de nucléi de la polymérisation. Pour synthétiser l'écorce, le méthacrylate de butyle ou un mélange équimassique de styrène et d'acrylate de butyle ont été utilisés.

Ensuite, nous nous intéresserons à la caractérisation des polymères par différentes techniques ainsi qu'aux stabilités colloïdales et au greffage de nos différents surfmers.

### **III-1. POLYMERISATION RADICALAIRE EN EMULSION**

#### **III-1.1. Caractérisation du système**

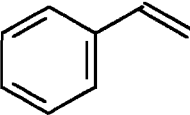
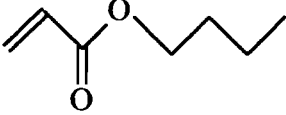
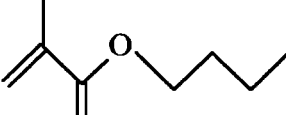
Les latex de type coeur-écorce que nous synthétisons trouvent leur application dans le domaine des peintures à base de latex et sont formés soit d'un mélange équimassique du styrène/acrylate de butyle, soit du méthacrylate de butyle. Il faut que la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) soit légèrement inférieure à la température de filmification, c'est à dire, dans le cas des peintures, la température ambiante.

### III-1.1.1. Caractéristiques des monomères utilisés

Les polymères acryliques et styréniques forment presque 30% des polymères commerciaux préparés en émulsion [1]. En utilisant styrène et acrylates, on peut obtenir un grand nombre de copolymères de différentes compositions, avec une Tg variante entre -80°C et 100°C.

Les caractéristiques physiques principales des monomères utilisés dans notre étude sont rassemblées dans le Tableau III-1.

**Tableau III-1.** Les caractéristiques physiques des monomères utilisés et des homopolymères[2,3]

Monomère	Styrène (S)	Acrylate de butyle (ABu)	Méthacrylate de butyle (MABu)
Formule chimique			
Masse molaire, g/mol	104.15	128.17	142.20
Densité, g/cm <sup>3</sup>	0.907	0.894	0.894
Solubilité dans l'eau, g/l, 25°C	0.36	1.41	0.50
Point de fusion, °C	-30.6	-64.6	<-76
Point d'ébullition, °C	145	146-148	165-168
<b>Homopolymère</b>	<b>PS</b>	<b>PABu</b>	<b>PMABu</b>
Densité de l'homopolymère, g/cm <sup>3</sup>	1.04-1.065	1.06	1.06
Tg de l'homopolymère, °C	100	-54	20

Une des caractéristiques des monomères qui est très importante dans la synthèse des latex est leur solubilité dans l'eau qui détermine le partage des monomères entre les différentes phases du système et, par conséquent, influence la nucléation des particules pendant la polymérisation.

Les monomères utilisés dans notre étude (S, ABu, MABu) sont très peu solubles dans la phase aqueuse. Donc, le risque que ces monomères aillent se copolymériser en phase



aqueuse avec le surfmer pour former des polymères hydrosolubles est faible.

Pour la copolymérisation du styrène et de l'acrylate butyle les rapports de réactivité sont  $r_S = 0.76$  et  $r_{ABu} = 0.15$  à  $60^\circ\text{C}$  [2]. Il faut noter que ces rapports de réactivité n'ont pas de valeur prédictive en polymérisation en émulsion, car les phénomènes de partage et de désorption des radicaux sont aussi à prendre en compte lors de l'étude de la copolymérisation.

Les monomères S, ABu, MABu sont distillés afin de les purifier et d'enlever les traces d'inhibiteur de polymérisation ajouté pour stabiliser les produits. La distillation est conduite sous pression réduite et les monomères distillés sont stockés au froid ( $-20^\circ\text{C}$ ) jusqu'à leur utilisation.

Nous n'avons pas mesuré les valeurs des rapports de réactivité de nos surfmers vis-à-vis des monomères utilisés en polymérisation en émulsion. Néanmoins, nous avons extrapolé ces valeurs à partir des monomères dont la double liaison est proche de celle du tensioactif réactif.

Les rapports de réactivité du tensioactif maléique (maléate d'éthyle) vis-à-vis du styrène sont  $r_1 = 0.035$  et  $r_2 = 0.13$ , respectivement [2].

### III-1.1.2. Amorçage

Les amorceurs le plus fréquemment utilisés dans la polymérisation en émulsion sont les sels du peroxydisulfate. Les sels de sodium, potassium et ammonium sont utilisés dans l'intervalle de la température de  $50-90^\circ\text{C}$ .

On utilise ces amorceurs hydrosolubles pour former des oligo radicaux de longueur variable dans la phase aqueuse. Puis, les oligomères rentrent dans des micelles nucléant ainsi une nouvelle particule, ou rentrent dans une particule déjà existante.

Dans notre étude, nous avons utilisé le persulfate de potassium (KPS) à une concentration de 0.4 % en poids par rapport au monomère utilisé.

## III-2. POLYMERISATION EN REACTEUR FERME

### III-2.1. Tensioactifs anioniques

#### III-2.1.1. Performance des tensioactifs anioniques

Dans un premier temps, trois séries de tensioactifs réactifs (maléates, succinates et sulfosuccinates) ont été examinés dans la polymérisation en émulsion du styrène en réacteur fermé. Les tensioactifs maléiques ont deux groupes polymérisables - le groupe maléique et le groupe de la nature acrylique ou styrénique. Par contre, les succinates ou sulfosuccinates portent une double liaison polymérisable acrylique ou styrénique.

Les polymérisations ont été effectuées à 70°C, en utilisant 0.15 g (0.4 % par rapport au monomère) de persulfate de potassium (KPS) comme amorceur ionique. Les concentrations en tensioactif étaient de 2 % massique par rapport au monomère (40 g de styrène dans 160 ml d'eau, 20 % taux de solide).

Les tensioactifs maléates et succinates ont été solubilisés par l'ajout de la quantité équimolaire de NaOH directement dans le réacteur avant la polymérisation.

Les quantités de réactifs utilisées pour chaque polymérisation ainsi que les caractéristiques des latex obtenus sont présentées dans le Tableau III-2.

En général, la conversion du monomère atteint 100 % et les latex sont stables, monodisperses avec une faible quantité de coagulum, sauf dans le cas de latex préparé avec le MAES comme tensioactif.

Dans tous les cas, la polymérisation est rapide, car la conversion du monomère atteint 100% en 150 minutes. Seulement dans le cas de tensioactif MAESS (latex **b8a**), le temps nécessaire est plus long, 300 min. Ceci est lié à une nucléation moins performante ( $N_p$  plus petite, vitesse de polymérisation proportionnelle au nombre de particules). En effet, ce tensioactif, contrairement aux autres, n'a pas d'activité de surface (mesurée en tensiométrie). Il est possible qu'ici le MAESS se comporte plus comme un monomère soluble en eau qu'un tensioactif.

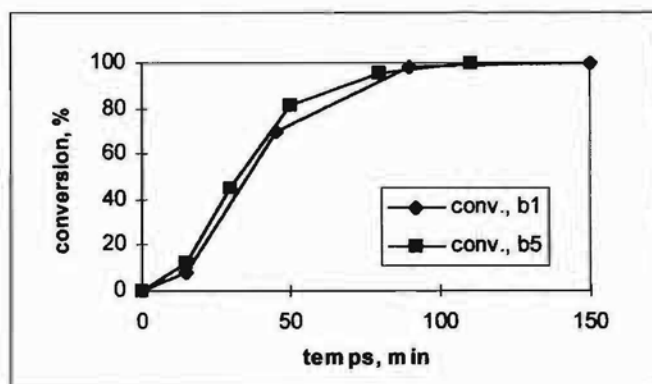
La vitesse de polymérisation est presque la même pour les tensioactifs maléiques et succiniques. Par contre, Montoya-Goñi et al. [4] ont observé un effet de retard de la polymérisation du styrène en présence de tensioactifs succiniques comparés aux maléiques, et ont invoqué la présence de réactions radicalaires de transfert sur les succiniques. Nous n'avons pas observé ce phénomène.

**Tableau III-2. Résultats de polymérisation du styrène en réacteur fermé avec des tensioactifs anioniques**

Latex	TA, g	NaOH, g	Caractérisation des latex								t, min
			T.S., %	D, nm	PDI	conv., %	coag. %	Np/l latex	pH	$\gamma$ mN/m	
b1	0.8 MAEM	0.140	20.4	81	0.07	100	1.23	6.8E+17	7.2	74.7	100
b2	0.8 ABM	0.132	20.4	111	0.05	100	1.70	2.6E+17	6.9	74.9	150
b3	0.8 MAPM	0.132	20.4	100	0.07	100	1.61	3.6E+17	7.6	74.6	180
b4	0.8 VBM	0.138	20.4	121	0.08	100	2.49	2.0E+17	7.7	74.6	160
b5	0.8 MAES	0.140	20.4	94	0.05	100	6.18	4.4E+17	7.7	72.9	110
b6	0.8 ABS	0.131	20.4	112	0.05	100	1.73	2.6E+17	7.6	73	130
b7	0.8 VBS	0.137	19.9	81	0.05	97.3	0.79	6.3E+17	7.18	74.4	130
b8	0.8 MAESS	-	9.9	>500	1	47.6	-	1.4E+15	-	-	480
b8a	0.8 MAESS	0.200 (NaHCO <sub>3</sub> )	20.4	216	0.06	99.8	2.40	3.6E+16	7.9	73.3	300
b9	0.8 VBSS	-	20.4	108	0.06	100	1.14	2.9E+17	6.6	74.3	150
b9a*	0.8 VBSS	-	20.4	156	0.05	100	1.91	9.5E+16	6.7	72.7	300

\*amorçeur VA86

Les courbes cinétiques sont typiques pour la polymérisation en émulsion. Un exemple dans le cas de tensioactif maléique (MAEM, [2.3a](#)) et de tensioactif succinique correspondant (MAES, [2.5a](#)) est montré dans la Figure III-1.



**Figure III-1.** La conversion du monomère en fonction du temps pour la polymérisation du styrène avec MAEM (latex **b1**) et avec MAES (latex **b5**)

Une polymérisation de plus a été faite avec le VA86 comme amorceur (cf. Tableau III-2.) pour avoir un accès direct aux groupes  $\text{SO}_3^-$  par dosage conductimétrique (cf. Chapitre III-4.2.) ou par analyse élémentaire du soufre (cf. Chapitre III-4.4.), car ici il n'y a pas d'influence provenant de l'amorceur (KPS). Dans ce cas (latex **b9a**), la polymérisation est plus lente et la taille des particules est plus grande. Pour la même quantité de TA dans une polymérisation en présence de KPS comme amorceur chaque particule nécessite moins de tensioactifs étant donné que les charges  $\text{SO}_4^{2-}$  contribuent à stabiliser la particule, car ils ont tendance à se placer autour de la particule. Dans ce cas-là, le nombre des particules ( $N_p$ ) augmente par rapport à la réaction réalisée avec l'amorceur VA86 qui ne contribue en rien à la stabilisation des particules. Le seul stabilisant dans ce cas est le tensioactif. Deuxièmement, le temps de demi-vie pour le KPS est de 4.4 heures [5] tandis que pour le VA86 il est plus de 10 fois supérieur (50 heures) [6]. Le KPS se décomposant très vite génère plus de radicaux que le VA86 et pour cela la valeur de  $N_p$  est plus grande et la taille des particules est plus petite.

La tension superficielle des latex qui a été mesurée reste très élevée ( $>72$  mN/m) proche de la tension superficielle de l'eau pure, indiquant que le tensioactif est chimiquement lié ou physiquement adsorbé à la surface des particules de polymère. Ce fait n'est pas surprenant car tous nos tensioactifs possèdent au moins une double liaison très réactive - acrylique, méthacrylique ou styrénique. Les latex synthétisés avec des tensioactifs maléiques, cités dans la littérature [4,7] ont montré des tensions superficielles élevées.

### III-2.1.2. Influence de la quantité de tensioactif (MAEM)

Nous avons préparé trois latex avec le même tensioactif (MAEM, **2.3a**) mais en concentrations différentes. Les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau III-3. Dans tous les cas, le tensioactif est au delà de la CMC.

*Tableau III-3. Influence de la quantité de tensioactif (MAEM) sur la taille des particules*

Latex	MAEM, g/l	pH	Caractérisation des latex								t, min
			TS, %	D, nm	PDI	conv., %	coag., %	Np/1 l latex	$\gamma$ , mN/m	pH	
bla	2.5	1	19.9	168	0.06	98.4	1.31	7.5E+16	74.6	6.2	130
b1	5.0	2	20.4	81	0.07	100	1.23	6.8E+17	74.7	7.2	100
blb	7.5	3	20.1	79	0.04	98.3	0.84	7.1E+17	75.1	7.4	140

Des latex stables et monodisperses ont été obtenus. Comme prévu, l'augmentation de la concentration du tensioactif mène à des tailles de particules plus petites et des nombres de particules plus élevées.

### III-2.1.3. Influence de la quantité d'amorceur

Dans la littérature, on peut trouver des résultats différents sur l'influence de l'amorceur sur la taille des particules. Chen et Chang [8] d'une part, Goux [9] d'autre part montrent que la taille des particules diminue si la quantité d'amorceur augmente. Ceci est le résultat prévu par la théorie de Smith et Ewart pour la polymérisation avec un tensioactif conventionnel. La dépendance inverse a été observée par Urquiola et al. [10].

Les résultats obtenus pendant notre étude sont groupés dans le Tableau III-4.

**Tableau III-4. Influence de la quantité d'amorceur (KPS) sur la taille des particules**

Latex	MAEM, g	KPS, g/l	Caractérisation des latex								t, min
			TS, %	D, nm	PDI	conv., %	coag., %	Np/1 l latex	$\gamma$ mN/m	pH	
b1c	0.800	0.5	19.7	120	0.05	96.6	0.89	2.0E+17	75.2	7.5	130
b1	0.800	0.94	20.4	81	0.07	100	1.23	6.8E+17	74.7	7.2	100
b1d	0.800	1.38	19.9	102	0.07	97.2	2.34	3.3E+17	75.1	6.5	75

Nos résultats s'expliquent facilement. Dans un premier temps (première et seconde ligne du tableau), l'augmentation de la quantité d'amorceur se traduit par une diminution des tailles de particule et une augmentation de la vitesse de polymérisation, en raison d'une nucléation plus importante. Ensuite, l'ajout d'une quantité trop importante d'amorceur (troisième ligne) se traduit par un effet contraire, résultant soit d'une nucléation moins efficace, soit - et c'est l'hypothèse la plus probable - d'une déstabilisation des particules entraînant une floculation limitée. En effet, la baisse du pH provoquée par la grande quantité de KPS va diminuer l'efficacité de la stabilisation électrostatique du tensioactif (qui n'est même plus soluble dans l'eau en deçà de son pKa, vers pH = 5). D'autre part, l'ajout d'une forte quantité de KPS entraîne aussi une augmentation de la force ionique, et une diminution de l'épaisseur de la double couche de Debye. Enfin, l'utilisation d'une grande quantité d'amorceur se traduit en début de la polymérisation par la génération d'un grand nombre de particules, qui ne peuvent être stabilisées correctement, car la concentration de tensioactif est insuffisante : elles coagulent donc, jusqu'à ce que la surface polymère/eau soit suffisamment faible.

### III-2.2. Tensioactifs non ioniques

Dans les mêmes conditions, les tensioactifs maléiques non ioniques (diesters et amidesters) ont été testés dans la polymérisation en émulsion du styrène. Les polymérisations ont été effectuées à 70°C, en utilisant 0.15 g de persulfate de potassium (KPS) comme amorceur ionique. La quantité de tensioactif utilisée était 1 % par rapport au monomère (40 g de styrène dans 160 g d'eau, 20 % taux de solide).

Dans un premier temps, nous avons essayé de réaliser la polymérisation avec le tensioactif non ionique seul. On a obtenu le latex **b12M-2** monodisperse mais avec un taux de coagulum de 6% (cf. Tableau III-5.). Apparemment, le tensioactif non ionique seul ne stabilise pas suffisamment les particules ce qui cause la floculation. Pour améliorer les résultats, nous avons décidé de commencer la polymérisation (nucléation) par un tensioactif anionique (SDS) et, après, de rajouter le tensioactif non ionique. La quantité totale de tensioactifs est de 1 % massique par rapport au monomère, dont 0.25 % de SDS. Cette fois, nous avons obtenu un latex **b12M-5** sans coagulum. Pour d'autres polymérisations de cette série nous avons gardé le mélange de deux tensioactifs. Tous les résultats des polymérisations sont réunis dans le Tableau III-5.

**Tableau III-5. Résultats de polymérisation du styrène avec du mélange des tensioactifs nonioniques et anioniques en réacteur fermé**

Latex	TA, g	Caractérisation des latex							t, min
		T.S., %	D, nm	PDI	conv., %	coag., %	Np/1 l latex	$\gamma$ , mN/m	
<b>Amidesters</b>									
b12M-2	0.4 12M	19.37	240	0.05	95.4	5.90	2.5E+16	75.3	300
b12M-5	0.1 SDS +0.3 12M	20.17	282	0.07	100	0.95	1.6E+16	72.6	400
b12D-1	0.1 SDS +0.3 12D	19.91	188	0.06	98.7	0.93	5.4E+16	74.1	250
b12T-1	0.1 SDS +0.3 12T	19.52	209	0.05	96.7	3.07	3.8E+16	72.1	250
b16M-1	0.1 SDS +0.3 16M	20.17	262	0.05	100	0.88	2.0E+16	72.0	340
b16D-1	0.1 SDS +0.3 16D	20.17	133	0.07	100	0.68	1.5E+17	73.6	150
b16T-1	0.1 SDS +0.3 16T	20.26	172	0.03	98.5	1.68	7.2E+16	73.3	220
<b>Diesters</b>									
b16G1	0.1 SDS +0.3 16G1	19.84	254	0.05	98.3	2.27	2.2E+16	73.9	400
b16G2	0.1 SDS +0.3 16G2	19.90	162	0.04	98.6	1.32	8.4E+16	72.4	210

Dans tous les cas, des latex stables et monodisperses ont été obtenus avec des taux de solide de 20 %. La taille des particules varie de 133 à 282 nm. Les tailles des particules plus grandes ont été obtenues pour des latex préparés avec les tensioactifs **12M** et **16M**, c'est-à-dire, avec les tensioactifs dont la tête polaire est la moins importante. De même, les tailles des particules des latex préparés avec des amidesters possédant la chaîne hydrophobe plus longue ( $R=C_{16}H_{33}$ ) sont plus petites que dans le cas de  $R=C_{12}H_{25}$ . Ces deux résultats peuvent être expliqués par la meilleure adsorption des tensioactifs les plus hydrophobes.

Les résultats des latex **b16G1** et **b16G2** préparés avec des diesters sont très différents. Le latex qui est préparé avec le tensioactif **16G2** (obtenu en milieu basique) donne des particules de polymère plus petites et la cinétique de la polymérisation est plus rapide qu'avec le tensioactif **16G1** (obtenu en milieu acide).

Une polymérisation a été faite avec le tensioactif **12M** en augmentant le taux de solide jusqu'à 38%. Le même rapport de tensioactifs et d'amorceur par rapport au monomère a été gardé, mais la concentration du tensioactif dans la phase aqueuse était égale à 2.5 g/l et 6.15 g/l pour des latex **b12M-5** et **b12M-6**, respectivement. Les résultats de latex **b12M-6** ont été comparés avec le latex **b12M-5** et ils sont réunis dans le Tableau III-6.

**Tableau III-6.** Comparaison des latex du styrène à 20 % et 38 % de taux de solide, obtenus avec le tensioactif **12M** (amidester maléique)

Latex	<b>b12M-5</b>	<b>b12M-6</b>
T.S., %	20	38
D, nm	282	108
PDI	0.07	0.06
conv., %	100	98.5
floc/mon, %	0.95	0
temps, min	400	90

Dans les deux cas, on a obtenu des latex monodisperses avec le taux de solide prévu. La vitesse de polymérisation du latex **b12M-6** est beaucoup plus rapide, la taille des particules est plus petite et correspond à un plus grand nombre des particules.



### **III-2.3. Conclusion**

Le styrène semble être le monomère bien adapté pour des polymérisations en émulsion en procédé batch avec des tensioactifs réactifs ioniques du type maléique et succinique ainsi qu'avec des tensioactifs non ioniques du type maléique.

Tous les tensioactifs ioniques et non ioniques examinés dans la polymérisation en procédé batch permettent de stabiliser le système colloïdal pendant la polymérisation aussi bien que le latex final à 20 % de taux de solide. Pour avoir la meilleure stabilité des latex préparés avec les tensioactifs non ioniques il faut commencer la nucléation par un tensioactif anionique. La quantité de tensioactif utilisée était 2 % et 1 % massique par rapport au monomère pour les tensioactifs anioniques et non ioniques, respectivement.

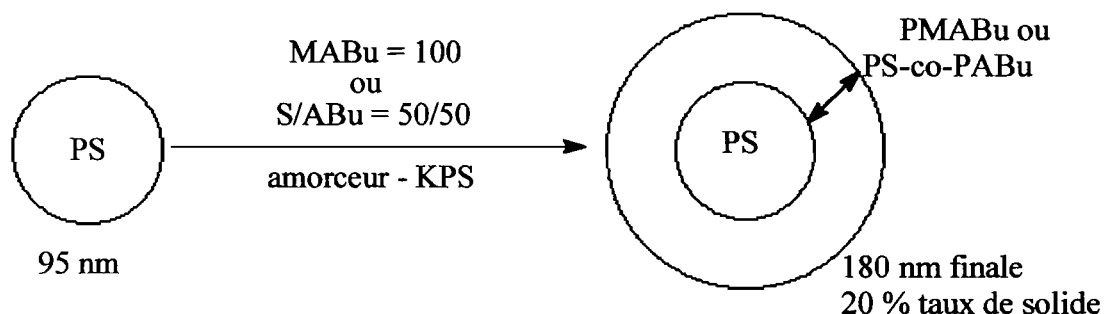
Finalement, tous les tensioactifs anioniques ou non ioniques vont être utilisés dans la polymérisation ensemencée.

## **III-3. POLYMERISATION ENSEMENCEE EN PROCEDE SEMICONTINU**

### **III-3.1. Description du procédé**

La polymérisation ensemencée en procédé semicontinu est largement utilisée dans l'industrie des peintures pour obtenir des particules de latex de type coeur-écorce. Ces particules sont en général constituées d'un coeur dur et d'une écorce élastomère. L'écorce permet la filmification et le coeur renforce la tenue mécanique du film.

Dans notre étude, l'utilisation du latex «coeur» permet d'éviter la nucléation des nouvelles particules pendant la polymérisation. Une semence du polystyrène (cf. Annexe AII-3.) avec des particules d'environ 95 nm va être utilisée pour nos polymérisations. A partir de la semence, la formation d'écorce doit se faire selon un procédé semicontinu afin d'éviter une forte dérive de composition (cf. Figure III-2.). Le méthacrylate de butyle (MABu) ou le mélange équimassique de styrène (S) et d'acrylate de butyle (ABu), ainsi que la solution de tensioactif sont ajoutés au mélange réactionnel de façon continue. Le taux de solide et le diamètre des particules du latex ont été fixés à 20 % et 180 nm, respectivement.



*Figure III-2. Schéma de la polymérisation ensemencée (particules de latex final de type cœur-écorce)*

La charge totale des stabilisants a été répartie en deux portions - 25 % pour stabiliser la semence gonflée et 75 % pour obtenir l'écorce en procédé semicontinu. Avant de commencer la polymérisation, il est nécessaire de faire gonfler la semence pendant plusieurs heures (la nuit précédant la polymérisation) avec une quantité de monomère de 15 % par rapport au monomère total utilisé et avec 25 % du tensioactif utilisé. La semence est lavée au préalable. Dans ce cas, il est prudent d'utiliser une partie du tensioactif pour stabiliser les particules au moment du gonflement. L'ajout de la solution d'amorceur (KPS) a été fait à l'instant initial ( $t=0$ ) de la polymérisation.

### III-3.2. Tensioactifs anioniques

Tous nos tensioactifs anioniques synthétisés ont été utilisés dans la polymérisation ensemencée en procédé semicontinu du méthacrylate de butyle (MABu) et deux d'entre eux (MAEM et MAES) avec le mélange de styrène (S) et d'acrylate de butyle (ABu). Le latex stabilisé par tensioactif anionique classique SDS a été utilisé comme référence. Ces synthèses ont pour but de produire des latex avec une stabilisation électrostatique par des molécules de tensioactif greffées à la surface des particules. La quantité de tensioactif utilisé est la même (0.8 g) pour toutes les polymérisations, correspondant à 2 % massique par rapport au monomère. Les quantités précises des composants pour chaque polymérisation et leurs résultats sont présentés dans le Tableau III-7.

Pour des latex **s1a** et **s5a** le méthacrylate de butyle a été remplacé par le mélange

équimassique de S et d'ABu.

**Tableau III-7. Résultats de polymérisation ensemencée des tensioactifs anioniques avec du MABu ou du mélange équimassique de S et de l'ABu (semence PS)**

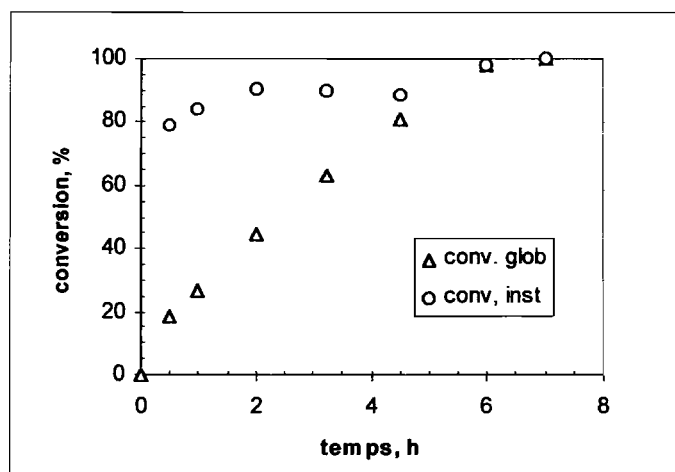
Latex	TA	NaOH, g	MABu, g	TS, %	Conv., %	D, nm	PDI	Coag., %	$\gamma$ , mN/m	pH
<b>Maléates</b>										
s1	MAEM	0.140	40	20.3	100	178	0.06	0.46	70.1	5.4
s1a	MAEM	0.140	20/20*	19	92	176	0.07	1.08	69.4	5.5
s2	ABM	0.132	40	20.3	100	177	0.04	0.92	67.2	5.9
s3	MAPM	0.132	40	19.2	93	178	0.07	0.78	68.2	5.9
s4	VBM	0.138	40	19.4	94	174	0.05	4.34	68.1	6.2
<b>Succinates</b>										
s5	MAES	0.139	40	20.3	100	178	0.06	1.03	70.4	6.8
s5a	MAES	0.139	20/20*	20.3	100	166	0.06	0	71.1	6.7
s6	ABS	0.131	40	20.3	100	183	0.04	0.85	65.1	6.8
s7	VBS	0.137	40	19.8	96	175	0.06	0.47	68.1	6.6
<b>Sulfosuccinates</b>										
s8	MAESS	0.2 (NaHCO <sub>3</sub> )	40	20.2	99	262	0.08	2.81	71.7	7.9
s9	VBSS	-	40	19.8	97	176	0.05	2.85	70.3	5.1
<b>Référence</b>										
s10	SDS	0.218 (NaHCO <sub>3</sub> )	40	20.0	100	191	0.07	0	47.2	8.5

\* - mélange équimassique de S/ABu

Tous les tensioactifs anioniques permettent d'obtenir des latex stables et monodisperses à un taux de solide de 20 %. En général, les quantités de coagulum sont faibles, à l'exception du tensioactif maléique (VBM) et des tensioactifs sulfosucciniques où les taux de coagulum sont plus importants (2.81 à 4.34 %).

Comme dans le cas de la polymérisation batch du styrène, la tension superficielle des latex reste élevée indiquant que le TA est soit polymérisé, soit fortement adsorbé à la surface des particules. Cependant, pour le latex préparé avec un tensioactif classique SDS (latex s10)

on observe une diminution de la tension superficielle plus remarquable (47.17 mN/m). C'est logique parce que ce tensioactif peut seulement s'adsorber à la surface des particules et il ne peut pas être polymérisé.



**Figure III-3.** Évolution des conversions (globale et instantanée) en fonction du temps de polymérisation ensemencée en présence du tensioactif **ABM**, latex **s2**

La Figure III-3. illustre la conversion globale et instantanée lors de la polymérisation en présence du tensioactif **ABM**. La conversion instantanée étant très élevée, la polymérisation fonctionne en mode affamé. Ce comportement se retrouve pour tous les autres tensioactifs. Il n'y a donc pas d'influence de la nature de la ou des double(s) liaison(s) polymérisées du tensioactif (si elles le sont) sur la cinétique. Enfin, à l'exception du **MAESS**, les tailles de particule correspondent aux tailles de particule attendues. Il en est aussi de même pour le nombre de particules. Il n'y a donc pas de floculation ni de renucléation. Dans le cas de **MAESS**, très hydrophile et avec une activité de surface limitée, il est très probable que des polyélectrolytes plus ou moins hydrosolubles se soient formés lors de la polymérisation. La taille des particules tient alors compte de l'épaisseur de la chevelure des polymères adsorbés ou greffés.

Afin d'évaluer la capacité à stabiliser du tensioactif, il paraît intéressant de préparer des latex à des taux de solides plus élevés (30 % et plus). Les résultats obtenus pour le tensioactif maléique **MAEM** et le tensioactif succinique **MAES** sont présentés dans le Tableau III-8. Pour ces polymérisations, nous avons travaillé avec 2 % massique de tensioactif par rapport au monomère.

**Tableau III-8. Tensioactifs ioniques (MAEM et MAES) dans la polymérisation ensemencée avec MABu à taux de solides élevés**

Latex	TA	TA, g	NaOH, g	MABu, g	TS, %	Conv., %	D, nm	PDI	Coag., %	pH
s1-30	MAEM	1.3	0.23	65	30.4	99	205	0.04	2.44	5.6
s5-30	MAES	1.3	0.23	65	30.4	99	202	0.03	1.08	6.9
s1-40	MAEM	1.6	0.28	80	37.4	98	178	0.06	<b>9.58</b>	5.6
s1-40a	MAEM	3.2	0.56	80	38.0	99	207	0.07	<b>4.40</b>	5.8

Les latex à 30 % de taux de solide sont stables et monodisperses, avec un peu de coagulum. Les latex à 38 % de taux de solide sont également monodisperses, mais la quantité de coagulum est très importante. On obtient ~10 % de floc si on utilise le tensioactif à 2 % et 4 % de floc si on utilise le même tensioactif à 4 % par rapport au monomère. En plus, les latex à 38 % de taux de solide flocculent dans le temps. On peut en conclure que le tensioactif MAEM ne stabilise pas suffisamment des particules de polymère dans la polymérisation du MABu aux taux de solides élevés (> 30 %).

### III-3.3. Tensioactifs non ioniques

Pour tester les tensioactifs non ioniques dans la polymérisation en émulsion ensemencée, nous avons utilisé le mélange équimassique de S et d'ABu. Le pourcentage du tensioactif par rapport à la masse des monomères est égal à 1 %. Les latex pendant la polymérisation semicontinue sont seulement stabilisés avec le tensioactif non ionique (pas d'ajout de SDS comme dans le procédé batch). Les résultats de polymérisation sont rassemblés dans le Tableau III-9.

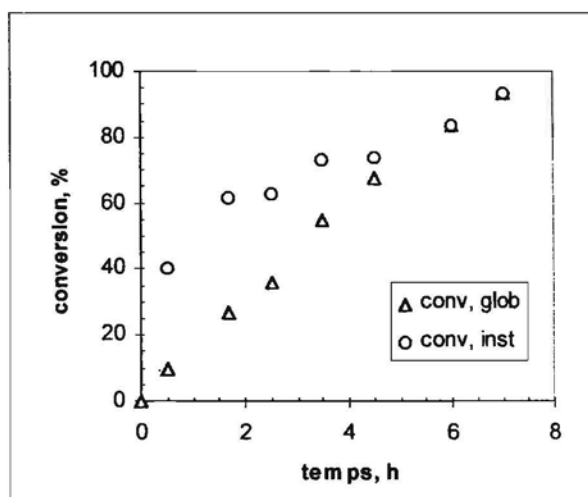
Le latex sNP30 a été préparé avec le tensioactif non ionique classique NP30 et sert de référence. Tous latex obtenus sont stables et monodisperses. Les latex préparés avec des amidesters semblent être meilleurs que les diesters de l'acide maléique et le NP30, car la conversion est plus élevée et la quantité de coagulum est plus petite.

**Tableau III-9.** Résultats de polymérisation ensemencée des tensioactifs non ioniques avec du mélange équimassique de S et de l'ABu ou du MABu (semence PS)

Latex	TA	TS, %	Conv., %	D, nm	PDI	Floc, %	$\gamma$ , mN/m	pH
<b>Amidesters</b>								
s12M1	12M	19.29	95.1	219	0.05	2.9	66.3	3.2
s12M2*	12M	20.01	99.3	199	0.06	1.25	63.0	3.1
s12D	12D	18.98	93.4	189	0.04	1.43	62.2	3.4
s12T	12T	19.21	94.7	198	0.07	2.52	69.0	3.4
s16M	16M	19.42	95.9	212	0.06	2.21	68.6	3.1
s16D	16D	19.16	94.4	187	0.07	1.01	64.4	3.4
s16T	16T	19.42	95.9	210	0.08	1.83	69.4	3.3
<b>Diesters</b>								
s16G-1	16G1	17.49	84.8	180	0.09	7.07	59.9	6.2
s16G-2	16G2	18.51	90.6	206	0.05	4.85	69.8	2.6
<b>Référence</b>								
sNP30	NP30	19.40	95.8	180	0.09	6.95	62.9	2.5

\* - MABu a été utilisé comme monomère seul

La tension superficielle des latex est assez élevée et dans certains cas elle est très proche de celle de l'eau pure, même dans le cas du latex préparé avec le NP30. Comme le tensioactif NP30 ne peut pas participer aux réactions de polymérisation, nous pensons que la stabilité de latex dans ce cas est assurée par sa forte adsorption sur (ou enterrement dans) les particules de polymère.



**Figure III-4.** Évolution des conversions (globale et instantanée) en fonction du temps pour la polymérisation en présence de **12D** comme tensioactif

La Figure III-4. montre la conversion globale et instantanée lors de la polymérisation en présence du tensioactif **12D**. La conversion instantanée au début de polymérisation étant petite, la polymérisation fonctionne en régime de saturation. Dans le système, il y a un excès de monomère et la polymérisation se produit comme en procédé batch. Ce comportement se retrouve pour tous les autres tensioactifs non ioniques.

### III-3.4. Conclusion

Nous avons pu obtenir des latex dont les principales caractéristiques physiques sont équivalentes. En effet, les latex préparés avec des tensioactifs anioniques répertoriés dans le Tableau III-7. ont les mêmes tailles de particules (aux alentours de 180 nm) avec une distribution des tailles étroite. Ils ont aussi le même extrait sec en polymère (20%), ceci résultant des conversions finales élevées et des faibles taux de floc.

Pour les latex préparés avec des tensioactifs non ioniques la taille de particules varie entre 180 et 219 nm avec une distribution des tailles étroite. Ils ont un taux de solide d'environ 20 % et un faible taux de floc. En conséquence, les tensioactifs ioniques et non ioniques semblent être d'assez bons stabilisants de ces latex. Ces latex sont stables dans le temps puisque cinq mois après leur synthèse aucun d'eux n'a floculé.

### **III-4. CARACTERISATION DES LATEX ET DES POLYMERES**

#### **III-4.1. Microscopie électronique à transmission**

La microscopie électronique est une méthode directe pour déterminer la taille des particules de polymère ainsi que leur distribution et leur morphologie. Menold et al. [11] ont été les premiers à appliquer la microscopie électronique pour déterminer la taille des particules de polymère en émulsion et en suspension.

Les images de microscopie électronique à transmission (cf. Annexe AIII-2.) ont été prises par Christian Novat dans notre laboratoire (L CPP) au Centre de Microscopie Électronique appliquée à la biologie et à la géologie de l'Université Claude Bernard, Lyon I.

Pour contrôler les tailles des particules et leur morphologie, nous avons fait quelques photographies par microscopie électronique à transmission (MET) pour des latex préparés en réacteur fermé ainsi que pour des latex obtenus en procédé ensemencé, soit préparés avec des tensioactifs anioniques, soit avec des tensioactifs non ioniques.

Les tailles des particules pour les polymères préparés en batch sont mesurées à partir des images de microscopie et ont été comparées aux résultats obtenus par la diffusion dynamique de la lumière (DDL, cf. Annexe AIII-1.). Les tailles des particules mesurées par ces deux méthodes sont présentées dans le Tableau III-10.

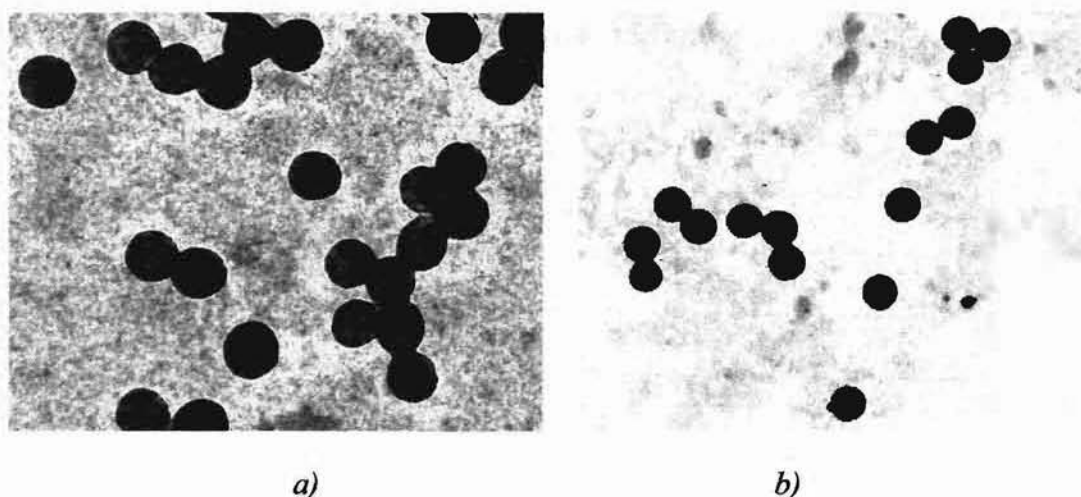


**Tableau III-10.** Comparaison de tailles des particules des latex (PS) préparés en réacteur fermé par DDL et MET

Latex	TA	DDL, nm	MET $\pm \sigma$ , nm
<b>Anioniques</b>			
b2	ABM	111	104 $\pm$ 6
b4	VBM	121	86 $\pm$ 9
b5	MAES	94	83 $\pm$ 5
b7	VBS	81	67 $\pm$ 7
b8	MAESS	216	212 $\pm$ 5
b9	VBSS	108	95 $\pm$ 12
<b>Non ioniques</b>			
b12M2	12M	240	231 $\pm$ 6
b12M5	12M+SDS	282	280 $\pm$ 9
b16G2	16G2+SDS	162	156 $\pm$ 7

Les tailles des particules obtenues par MET sont obtenues par la moyenne sur plus de 200 particules. Ainsi, l'écart type a été directement déterminé. Par DDL, on constate généralement des tailles des particules légèrement plus grandes que celles mesurées par la microscopie électronique. Cette faible différence provient de deux méthodes d'analyse différentes. L'une (DDL) mesure la granulométrie à l'état humide, alors que l'autre (MET), donne accès à un diamètre de particules après une phase de séchage, avec une contraction possible de la particule.

Deux images de microscopie électronique à transmission, obtenus sur les latex préparés en batch avec un tensioactif anionique et un tensioactif non ionique sont montrés dans la Figure III-5.



**Figure III-5. Images MET des latex préparés en batch**

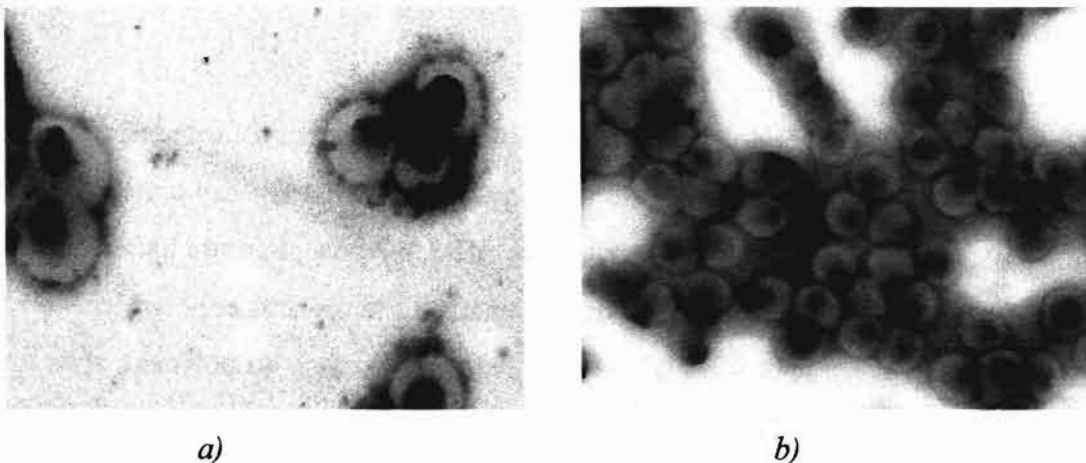
*a) latex b2 (S + ABM, 2.3c, anionique) (agrandissement 75 000x)*

*b) latex b12M-5 (S+ SDS+12M, 2.29d, non ionique) (agrandissement 15 000x)*

En microscopie, dans la plupart des cas, nous avons observé des particules sphériques et monodisperses. Dans certains cas de latex préparés avec les tensioactifs styréniques, on observe plusieurs populations des particules qui ne sont pas tout à fait sphériques (cf. Figure AIII-1., Annexe AIII-2.). La polydispersité des latex dans ces cas peut être expliquée par le procédé et vraisemblablement ne vient pas des tensioactifs. Comme tout le tensioactif est ajouté au début de la polymérisation avec le monomère, il stabilise très tôt et en grand nombre des nouvelles particules de polymère et une nouvelle population de particules est présente.

Dans le cas des polymères préparés en procédé semicontinu (coeur du PS et écorce de PMABu ou PS/PABu) on n'a pas pu mesurer les tailles des particules par MET, car celles-ci filmifient partiellement sur les grilles.

Les images des particules coeur/écorce des latex préparé en procédé semicontinu sont présentés dans les Figure III-6. et Figure AIII-2. (cf. Annexe AIII-2). On distingue bien le coeur (en noir) et l'écorce sur les photos. Cependant, dans quelques échantillons on remarque la présence de particules de semence. Ceci indique qu'une faible partie de la semence n'est pas couverte dans la poursuite de la polymérisation en émulsion.



**Figure III-6.** Images MET des latex préparés en procédé ensemencé

a) latex *s9* (MABu + VBSS, 2.17, anionique) (agrandissement 45 000x)

b) latex *s16G-1* (S/ABu + 16G1, 2.31, non ionique) (agrandissement 25 000x)

Nous n'avons pas observé d'influence directe de la réactivité du tensioactif anionique ou non ionique sur la morphologie des particules de latex.

### III-4.2. Dosage conductimétrique des groupes acides

Le dosage conductimétrique [9,12,13] peut être utilisé pour déterminer le pourcentage des groupes acides forts et faibles localisés sur la surface des particules dans le cas où des TA ioniques ont été utilisés comme stabilisants. Les acides forts viennent de l'amorceur - le persulfate de potassium, mais les acides faibles viennent du tensioactif utilisé. Néanmoins, plusieurs problèmes sont décrits lorsqu'on utilise cette méthode [14]. Un des problèmes est la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique dans le milieu à titrer. Le dioxyde de carbone peut former de l'acide carbonique dans l'eau, par conséquent, il sera dosé et conduira à surestimer des résultats de la couverture par le tensioactif.

En déterminant la quantité de groupes carboxyles en surface par dosage, Egusa & Makuuchi [15] ont trouvé que le dosage en retour (excès de NaOH ajouté pour neutraliser les groupes acides titré en retour par l'acide chlorhydrique) donne des pourcentages des groupes carboxyles trop élevés. Le NaOH pénètre dans l'intérieur des particules pour neutraliser des groupes carboxyles enterrés, ce qui se traduit par une surestimation du pourcentage de la

couverture des particules.

Avant le dosage, le latex doit être lavé sur résines échangeuses d'ions pour éliminer les charges libres provenant de l'amorceur et du tensioactif libre. Le lavage des latex est effectué de la même façon que la semence du PS (cf. Annexe AII-3.). Après plusieurs traitements, il ne reste à la surface que des charges anioniques provenant du tensioactif copolymérisé ou très fortement adsorbé. Ces charges résiduelles se retrouvent à la surface du polymère sous forme acide puisque tous les cations ont été remplacés. Les groupes carboxyliques, aussi bien que les groupes sulfoniques, peuvent être déterminés par la titration conductimétrique effectuée sur les latex lavés (cf. Annexe AIII-3.).

Nous avons fait les dosages conductimétriques pour les latex anioniques préparés en batch, ainsi que pour des latex préparés en procédé ensemencé. Tous les latex contiennent des acides forts provenant de l'amorceur utilisé (KPS), et pour les latex préparés avec dérivés sulfonés (MAESS, VBSS) du tensioactif. Tous nos latex contiennent des acides carboxyliques faibles. Les résultats de dosage conductimétrique des latex préparés en batch sont reportés dans le Tableau III-11. Les valeurs sont les moyennes de 3-5 mesures au minimum.

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'incorporation de tensioactifs maléiques à la surface des particules [9,16,17]. Différents résultats sont rapportés - de 34 % [16] jusqu'à 70 % [9,17] de tensioactif sont trouvés en surface. Nous avons trouvé de 55 à 85 % de tensioactif maléique, de 90 à 96 % de tensioactif succinique et de 91 à 100 % de tensioactif sulfosuccinique. On observe une différence entre les tensioactifs biréactifs et monoréactifs. L'incorporation plus importante des tensioactifs monoréactifs (succiniques et sulfosucciniques) est en accord avec les résultats de polymérisation, où aucune différence en terme de vitesse de polymérisation n'est observée entre les tensioactifs maléiques et succiniques.

**Tableau III-11. Résultats de dosage conductimétrique des latex du PS ( tensioactifs anioniques) préparés en réacteur fermé**

Latex	TA	Avant hydrolyse		TA à la surface, %	Couverture de la surface par COO <sup>-</sup> , %	Après hydrolyse	
		[COO <sup>-</sup> ], µeqv/g pol	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], µeqv/g pol			[COO <sup>-</sup> ], µeqv/g pol	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], µeqv/g pol
<b>Maléates</b>							
b1	MAEM	72.7	10.7	85.5	18.6	79.6 82.2*	13.5
b2	ABM	75.2	9.6	94.0	26.3	90.5	10.4
b3	MAPM	44.7	10.3	55.8	14.1	67.0	12.7
b4	VBM	46.1	8.4	54.9	17.6	50.5	nd
<b>Succinates</b>							
b5	MAES	80.7	9.1	96.1	23.9	-	-
b6	ABS	75.7	8.0	94.6	26.8	-	-
b7	VBS	77.0	8.6	90.6	19.7	-	-
<b>Sulfosuccinates</b>							
b8	MAESS	53.9	18.2	91.5	36.9	67.0	17.3
b9	VBSS	57.0	36.4	98.2	19.4	69.2	30.0
b9a**	VBSS	65.0	16.0	100	32.0	56.7	14.2

\* - 24 heures d'hydrolyse

\*\* - latex est préparé avec VA086 comme amorceur

Les résultats de dosage conductimétrique des latex préparés en procédé ensemencé en semicontinu sont reportés dans le Tableau III-12.

**Tableau III-12. Résultats de dosage conductimétrique des latex (tensioactifs anioniques) préparés en procédé ensemencé**

Latex	TA	Quantité du TA mise en jeu, mmol/g pol	[COO <sup>-</sup> ], $\mu\text{eq/g pol}$	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ], $\mu\text{eq/g pol}$	TA à la surface, %	Couverture de la surface par COO, %
<b>Maléates</b>						
s1	MAEM	0.075	36.9	6.7	49.2	21.7
s1-30	MAEM	0.079	42.9	6.9	54.3	29.1
s2	ABM	0.070	41.1	8.1	58.7	24.1
s3	MAPM	0.074	45.8	10.4	61.0	27.0
s4	VBM	0.077	51.5	9.0	66.8	29.7
<b>Succinates</b>						
s5	MAES	0.074	52.2	6.2	70.9	30.9
s5-30	MAES	0.078	51.8	5.5	66.5	34.7
s6	ABS	0.069	54.8	8.3	79.4	31.7
s7	VBS	0.075	29.5	-	39.3	17.1
<b>Sulfosuccinates</b>						
s8	MAESS	0.052	40.2	8.2	77.4	34.9
s9	VBSS	0.052	53.9	20.9	100	31.0

Au niveau d'incorporation du TA lors de la polymérisation ensemencée, on observe la même tendance que dans le cas des latex préparés en batch. On trouve de 49 à 66 % de tensioactif maléique, de 39 à 79 % de tensioactif succinique et de 77 à 100 % de tensioactif sulfosuccinique.

#### III-4.2.1. Hydrolyse des latex

L'hydrolyse des latex a été fait pour les latex du styrène préparés en batch. Les latex ont été traités avec un excès de NaOH à 90°C (pH 11) pour hydrolyser les groupes d'ester du tensioactif, qui sont alors remplacés par des groupes carboxyliques faibles. Le traitement a été

effectué sur des latex obtenus avec les tensioactifs sulfonés, et les TA contenant deux doubles liaisons réactives (maléates). Dans le premier cas, on s'attend à ce que le groupe sulfonique ait disparu. Dans le deuxième cas, le tensioactif maléique après avoir réagi avec deux liaisons devrait donner deux groupes carboxyliques, tandis que le groupe d'ester de la structure (méth)acrylique devrait donner un troisième groupe carboxylique.

Pour des latex préparés en batch, les résultats du dosage conductimétrique obtenus après l'hydrolyse sont présentés dans le Tableau III-11.

La différence entre des résultats obtenus avant et après l'hydrolyse est petite au regard de la précision  $\pm 10 \mu\text{eq/g}$ . Peut-être le temps d'hydrolyse (4 h) des latex est court pour hydrolyser tout notre tensioactif. Nous avons fait une expérience supplémentaire pour le latex s1, en prolongeant le temps d'hydrolyse jusqu'à 24 heures. La différence entre ces deux résultats reste toujours négligeable au regard de la précision de cette méthode. On peut alors conclure que soit les tensioactifs greffés sur la surface de polymère s'hydrolysent difficilement, soit, si les groupes (méth)acryliques ou styréniques dans les TA ont été bien réagis, la réactivité du groupe maléique était probablement trop basse pour une incorporation très significative. Après l'hydrolyse, si c'était le cas, on ne devrait déterminer qu'un groupe carboxylique provenant du groupe d'ester de l'alcool à la place de trois attendus. Pour cela-t-il n'a pas de différence remarquable entre les résultats avant et après l'hydrolyse.

### III-4.3. Mesure du taux de greffage par précipitation dans l'acétone

Lors de la floculation du latex dans l'acétone, le tensioactif libre migre de la surface de la particule de latex vers la phase continue. On peut donc, par cette méthode extraire le tensioactif réactif qui n'a pas réagi dans le cas où latex flocule à l'ajout d'acétone. Le surfmer qui est greffé à la particule reste dans le polymère précipité, contrairement à celui adsorbé qui, une fois désorbé, est dans le mélange eau / acétone. Après filtration pour éliminer le polymère et après évaporation des solvants, on caractérise le résidu obtenu par RMN  $^1\text{H}$  et par chromatographie d'exclusion stérique. Si on travaille avec un volume connu de latex, on connaît la quantité de surfmer mis en jeu lors de la polymérisation en émulsion. Ainsi, on peut la comparer à celle récupérée par floculation / filtration / évaporation.

Nous avons étudié trois latex. Le latex **sNP30** obtenu avec 1 phm de tensioactif non réactif **NP30** précipite dans l'acétone après 24 heures tandis que les latex **s12M-1** et **s16G2** obtenus avec 1 phm de surfmers maléiques non ioniques précipitent en 5 jours. Les résultats de l'extraction sont résumés dans le Tableau III-13.

**Tableau III-13. Résultats de l'extraction du tensioactif par précipitation des latex dans l'acétone**

Latex	TA	Polymère, g (insoluble dans l'acétone)			Tensioactif, g (soluble dans l'acétone)		
		$m_{\text{poltheo}}$	$m_{\text{polpract}}$	Rdt, %	$m_{\text{TA}}$	$m_{\text{res}}$	Rdt, %
sNP30	NP30	6.94	5.91	86	0.07	0.97	1385
s12M1	12M	6.80	5.51	81	0.07	0.89	1271
s16G2	16G2	6.49	5.13	79	0.06	1.21	2016

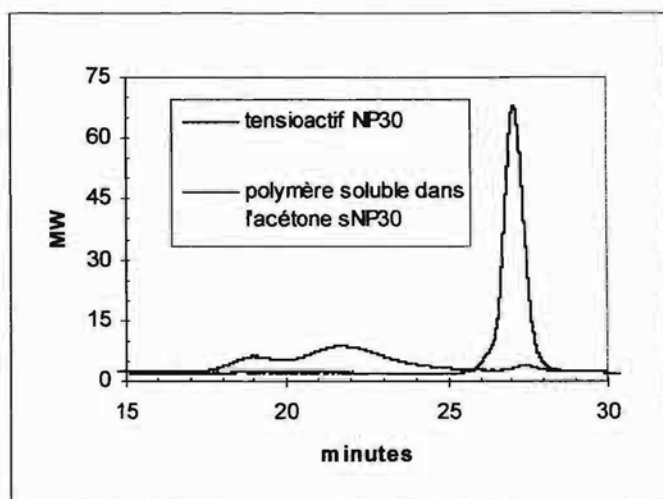
Nous pouvons remarquer que les rendements massiques sont très proches dans les trois cas, même avec le tensioactif non réactif. Les rendements pratiques de polymère insoluble dans l'acétone sont plus petits, ce qui signifie qu'une partie du polymère est devenu soluble dans l'acétone. On peut donc penser qu'une partie du surfmer a copolymérisé avec la chaîne macromoléculaire et que cela a accru la solubilité dans l'acétone. Cependant, le NP30 ne peut pas copolymériser mais les résultats étant identiques à ceux obtenus avec les surfmers on peut penser que le NP30 est enterré dans les particules de polymère. Nous avons donc procédé à une étude par SEC et RMN  $^1\text{H}$ .

D'abord, nous avons comparé les chromatogrammes du NP30 et du résidu de latex **sNP30** soluble dans l'acétone (cf. Figure III-7.).

La superposition des chromatogrammes apporte plusieurs informations. Tout d'abord, on note la présence de tensioactif **NP30** libre dans le résidu du latex **sNP30** soluble dans l'acétone. Ensuite, on observe le polymère de faible masse molaire (60 500 g/mol) en comparaison à la globalité du polymère (208 800 g/mol).

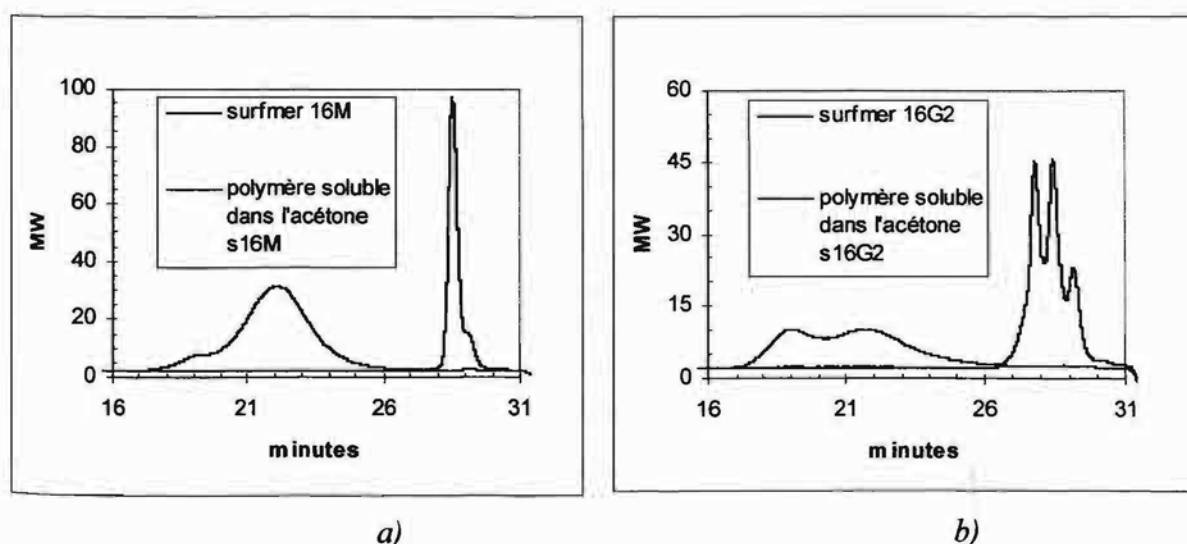
La structure chimique du polymère soluble dans l'acétone est présentée dans la Figure AIII-4 (cf. Annexe AIII-4.). Sur ce spectre, à 3.65 ppm on voit le signal du groupe  $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{30}$  qui confirme la présence du tensioactif **NP30**. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats de SEC.





**Figure III-7.** Comparaison des chromatogrammes du tensioactif non réactif NP30 et du résidu du latex sNP30 soluble dans l'acétone

Les chromatogrammes des polymères obtenus en présence des surfmers solubles dans l'acétone sont montrés dans la Figure III-8. Dans ces deux cas, on ne voit pas la présence de surfmer dans le polymère soluble dans l'acétone. Cela indique que le surfmer maléique - soit l'amidester **16M**, soit le diester **16G2** ont participé à la réaction de copolymérisation et sont liés chimiquement à la surface du polymère.



**Figure III-8** Comparaison des chromatogrammes

a) du surfmer maléique (amidester) et du résidu du latex s16M soluble dans l'acétone

b) du surfmer maléique (diester) et du résidu du latex s16G2 soluble dans l'acétone

Les polymères solubles dans l'acétone avec ces deux surfmers ont de faibles masses

molaires, 41 900 g/mol et 34 900 g/mol pour des polymères s16M et s16G2, en comparaison à la globalité du polymère (150 700 et 148 300 g/mol), respectivement. Ce sont des masses plus faibles, probablement induites par des réactions de transfert sur les surfmers par des groupes fonctionnalisés NH ou OH.

De même, nous avons étudié les spectres RMN  $^1\text{H}$ . Le spectre du polymère s16M soluble dans l'acétone et du polymère s16G2 sont présentés dans les Figures AIII-5 et AIII-6., respectivement (cf. Annexe AIII-4.).

Dans ces deux spectres on ne remarque que les signaux du polymère PS-PABu. Dans l'intervalle 6.0-6.5 ppm on n'observe pas la présence de la double liaison maléique ce qui nous laisse penser que tout le surfmer a polymérisé durant la précipitation dans l'acétone et reste à la surface des particules, lié chimiquement.

Les chromatogrammes SEC et RMN  $^1\text{H}$  nous prouvent que les surfmers maléiques (amidesters et diesters) sont greffés à la surface des particules, car on ne trouve aucune trace du surfmer, ni dans les analyses par SEC, ni dans les RMN  $^1\text{H}$ .

#### **III-4.4. Analyses élémentaires des polymères**

L'analyse élémentaire des polymères contenant du soufre (le cas de tensioactifs anioniques) ou de l'azote (tensioactifs non ioniques) a été faite pour trouver le pourcentage de tensioactif dans le polymère.

Les analyses ont été effectuées par le Service Central d'Analyse du CNRS à Solaize.

Avant de faire l'analyse élémentaire du polymère, les latex préparés en présence des tensioactifs anioniques ont été lavés sur des résines échangeuses d'ions pour retirer les tensioactifs non polymérisés qui peuvent être présents dans le sérum de latex ce qui, par conséquence, peut donner des résultats plus élevés. Les résultats sont réunis dans le Tableau III-14.

**Tableau III-14. Résultats des analyses élémentaires des polymères (S ou N)**

latex	TA	S <sub>théor</sub> , %	S <sub>exp</sub> , %	N <sub>théor</sub> , %	N <sub>exp</sub> , %	w, %
<b>Tensioactifs anioniques</b>						
b8	MAESS	0.187	0.057	-	-	30.2
b9	VBSS	0.185	0.120	-	-	64.8
b9a*	VBSS	0.185	0.042	-	-	22.7
s8	MAESS	0.167	0.033	-	-	19.8
s9	VBSS	0.171	0.074	-	-	43.3
<b>Tensioactifs non ioniques</b>						
b12M-2	12M	-	-	0.044	0.039	86.6
b12M-5	12M	-	-	0.032	0.027	84.3
b12D-1	12D	-	-	0.028	0.020	71.4
b12T-1	12T	-	-	0.028	0.019	67.8
s12M	12M	-	-	0.038	0.033	86.8
s12D	12D	-	-	0.034	0.025	74.8
s12T	12T	-	-	0.032	0.021	65.6
s16M	16M	-	-	0.032	0.027	84.3
s16D	16D	-	-	0.029	0.022	75.8
s16T	16M	-	-	0.027	0.020	74.7

\* amorceur VA86

Les quantités du tensioactif mises en oeuvre sont très petites. Le pourcentage théorique du soufre est de l'ordre de 0.2 % et de l'azote - de 0.03% à 0.04% par rapport au polymère. Les résultats obtenus indiquent que le pourcentage obtenu est toujours inférieur au % théorique. En conclusion, on retrouve bien du soufre ou de l'azote dans les cas des particules stabilisées par des sulfosuccinates et par des amidesters, respectivement.

De 20 à 65 % du soufre (TA anioniques) et de 65 à 86 % de l'azote (TA non ioniques) sont retrouvés dans le polymère, ce qui donne un indice de réactivité/greffage des TA.

Puisque les quantités des TA utilisés pour la stabilisation des latex sont très petites (0.8 g des TA anioniques et 0.4 g des TA non ioniques) et que leur pourcentage en soufre ou en azote est extrêmement faible (<0.2 %), l'analyse élémentaire n'est pas le meilleur moyen pour évaluer l'incorporation des TA dans les particules. En plus, la marge d'erreur pour cette analyse peut

être égale ou supérieure au % du S ou N recherché. Mais les résultats obtenus permettent d'avoir une idée, surtout en comparant les TA entre eux.

### **III-4.5. Tests de stabilité**

#### **III-4.5.1. Description des tests**

Nous avons étudié la stabilité des latex préparés en procédé ensemencé avec des tensioactifs anioniques ainsi qu'avec des tensioactifs nonioniques au cours de plusieurs tests.

##### **a) Tests aux électrolytes**

Lorsqu'on ajoute des électrolytes dans le latex, la force ionique du milieu augmente et la stabilité du latex est affectée. En général, elle diminue dans le cas des TA ioniques, mais reste inchangée en principe dans le cas des TA non ioniques.

Pour tester la stabilité des nos latex, quatre concentrations différentes d'électrolytes ont été définies :

- solution en sel monovalent de NaCl à 0.1 M, 0.5 M et 1.0 M
- solution en sel divalent  $\text{MgSO}_4$  à 0.1 M

L'ajout d'une solution à 0.1 M  $\text{MgSO}_4$  est un test plus sévère pour le latex. En effet, l'expression de la force ionique est la somme des concentrations des ions multipliées par la valence de chacun au carré. Pour la même concentration, l'anion sulfate participe quatre fois plus que l'anion chlorure à la force ionique.

La réalisation des tests est facile, il suffit de mélanger environ 1 ml de latex avec la même quantité de la solution en électrolytes. L'observation d'état du latex est effectuée immédiatement ou quelques jours après. Pour les échantillons qui ne sont pas floclés après le test, la taille des particules est mesurée et comparée à celle du latex de départ.

#### **b) Cycle gel/dégel**

Il s'agit d'un autre test qui est le test le plus sévère. Généralement, un latex après avoir gelé est le plus souvent floculé. Nous avons placé des latex (3 ml) dans le congélateur à  $-20^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures, puis après le repos à la température ambiante, l'état de l'échantillon est analysé.

#### **c) Test à l'éthanol**

L'éthanol permet d'évaluer la stabilité du latex en présence d'espèces organiques. Les tensioactifs sont plus solubles dans le milieu dispersant enrichi en solvant organique que dans l'eau pure. Les tensioactifs qui sont seulement adsorbés sur la surface des particules et sont mieux solubles dans l'éthanol, peuvent se désorber et migrer facilement dans le solvant organique. Dans ce cas, le latex va floculer.

Les tests ont été effectués sur tous les latex préparés en procédé ensemencé soit avec des tensioactifs anioniques, soit non ioniques.

### **III-4.5.2. Résultats des tests de latex préparés avec des tensioactifs anioniques**

La stabilité des latex préparés avec des tensioactifs anioniques est assurée par des charges de stabilisant. Les particules de latex sont recouvertes d'une couche chargée, assurant la stabilité du latex.

Un latex stabilisé électrostatiquement est sensible à l'ajout d'électrolytes. Lorsque la conductivité de la phase continue augmente, la double couche électrique (représentée par la probabilité de présence des ions autour de la particule) se rétracte et les forces de répulsion diminuent au détriment des forces d'attraction. On observe, donc, une floculation du latex.

Le latex stabilisé électrostatiquement supporte difficilement le test gel/dégel. Lors de la cristallisation de l'eau, les particules de latex sont exclues de la phase cristalline en croissance. L'augmentation de la concentration en particules à certains endroits provoque la floculation du latex, puisque les couches électrostatiques sont superposées et les forces d'attraction entre les particules sont plus grandes que les forces de répulsion.

Les résultats de stabilité des latex anioniques aux différents tests sont rassemblés dans le Tableau III-15.

L'ensemble des latex floccule immédiatement à l'ajout d'une solution aux fortes concentrations en électrolytes (1.0 M NaCl et 0.1 M MgSO<sub>4</sub>). Toutefois, plusieurs latex résistent à NaCl jusqu'à une concentration de 0.5 M. Il faut noter qu'on observe une floculation assez rapide à 0.5 M NaCl pour des latex préparés avec les tensioactifs maléiques tandis que les latex préparés avec les tensioactifs succiniques (sauf latex **s7**) et sulfosucciniques résistent à ce test. Le latex préparé avec le tensioactif non réactif SDS a une stabilité égale.

Afin de conclure sur la stabilité des latex en présence des solutions à 0.1 et 0.5 M NaCl, nous avons mesuré la taille des particules, après test (24 heures après). Si on observe une variation du diamètre moyen inférieure à 10 nm et un indice de polydispersité inférieur à 0.1, on conclue que le latex est stable.

Les mesures des tailles des particules (cf. Tableau III-15.) avant et après les tests aux électrolytes montrent que tous les latex sont stables à l'ajout de NaCl à 0.1 M et les latex **s5a**, **s8**, **s9**, **s10** - également à l'ajout de NaCl à 0.5 M. Cependant, la taille des particules et l'indice de polydispersité pour des latex **s5** et **s6** sont augmentés alors que la floculation visuelle n'est pas observée.

Tous les latex examinés restent stables à l'ajout de l'éthanol sauf le latex **s1-30** qui est à 30 % de taux de solide. Ce test indique que le surfmer est bien adsorbé (en espérant qu'il soit greffé) sur les particules de latex. En effet, ce test a pour but de désorber le tensioactif de la particule provoquant une floculation du latex par manque de stabilité.

Les latex **s1-30** et **s5-30** qui sont à taux de solide plus élevé (30%) sont moins résistants à l'ajout des électrolytes que les latex correspondants à 20 % de taux de solide.

Aucun latex n'a résisté au test gel/dégel.

**Tableau III-15.** Les résultats des différents tests de stabilité des latex anioniques préparés en procédé ensemencé

Latex	TA, 2 phm	D, nm	PDI	0.1 M NaCl	0.5 M NaCl	1.0 M NaCl	0.1 M MgSO <sub>4</sub>	EtOH	gel/dégel -20°C
<b>Maléates</b>									
s1	MAEM	178	0.06	+ 187; 0.09	++	+++	+++	+ 191; 0.07	floc
s1a*	MAEM	176	0.07	+ 181; 0.04	++	+++	+++	+ 188; 0.04	floc
s1-30	MAEM	205	0.04	+ 208; 0.07	+++	+++	+++	++	floc
s2	ABM	177	0.04	+ 186; 0.07	++	+++	+++	+ 192; 0.05	floc
s3	MAPM	178	0.07	+ 183; 0.05	++	+++	+++	+ 189; 0.08	floc
s4	VBM	174	0.05	+ 178; 0.09	++	+++	+++	+ 181; 0.07	floc
<b>Succinates</b>									
s5	MAES	178	0.06	+ 188; 0.07	+ 276; 0.35	+++	+++	+ 186; 0.07	floc
s5a	MAES	166	0.06	+ 156; 0.07	+ 173; 0.09	+++	+++	+ 157; 0.08	floc
s5-30	MAES	202	0.03	+ 204; 0.08	++	+++	+++	+ 206; 0.07	floc
s6	ABS	183	0.04	+ 180; 0.05	+ 321; 0.47	+++	+++	+ 203; 0.27	floc
s7	VBS	175	0.06	+ 169; 0.10	++	+++	+++	+ 180; 0.09	floc
<b>Sulfosuccinates</b>									
s8	MAESS	262	0.08	+ 271; 0.07	+ 278; 0.09	+++	+++	+ 285; 0.17	floc
s9	VBSS	176	0.05	+ 167; 0.09	+ 176; 0.19	+++	+++	+ 184; 0.10	floc
<b>Référence</b>									
s10	SDS	191	0.07	+ 196; 0.05	+ 197; 0.06	+++	+++	+ 201; 0.08	floc

+++ - floc immédiat;

++ - floc dans le temps (10min -7 jours)

+ - stable

La stabilité du latex préparé en miniémulsion avec le VBSS comme tensioactif sulfosuccinique est surprenante : ce latex reste stable à l'ajout des électrolytes et il résiste au cycle gel/dégel [18].

Selon ces tests de stabilité, il apparaît que ce n'est pas la différence de la structure (tensioactif biréactif ou monoréactif) qui détermine la sensibilité des latex aux électrolytes ou au cycle gel/dégel. Les latex stabilisés par des tensioactifs ioniques - maléïques, succiniques et sulfosucciniques montrent des stabilités très proches; dans certains cas, elle est même meilleure pour des tensioactifs succiniques et sulfosucciniques.

### III-4.5.3. Résultats des tests de latex préparés avec des tensioactifs non ioniques

Grâce au caractère non ionique des surfmers les latex sont stables aux électrolytes car l'augmentation de la force ionique du milieu n'a pas d'effet sur le latex, d'autant plus si le tensioactif réactif a été utilisé pour sa stabilisation. Ces latex sont stabilisés stériquement par des tensioactifs non ioniques.

Tous les latex sont obtenus en procédé ensemencé à partir du mélange de monomères styrène/acrylate de butyle, sauf le latex s12M2. Les résultats de stabilité des latex non ioniques aux différents tests sont rassemblés dans le Tableau III-16.

Contrairement aux résultats attendus, aucun latex stabilisé stériquement ne supporte l'ajout d'électrolytes forts. Des latex flocculent également après le cycle gel/dégel. On n'observe aucune différence pour la stabilité entre des latex stabilisé par un tensioactif commercial (NP30) ou nos tensioactifs maléïques réactifs (amidesters et diesters). Cet instabilité à l'ajout d'électrolytes peut être dûe à la densité superficielle de charges des particules provenant de l'amorceur anionique (KPS).

En revanche, tous les latex résistent à l'ajout de l'éthanol. Lorsqu'on ajoute de l'éthanol dans le latex obtenu avec du tensioactif non réactif, ce dernier va être désorbé dans le mélange eau/éthanol, et va se retrouver alors solubilisé dans la phase continue. Il ne participe plus à la stabilisation des particules et le latex floccule. Dans notre cas, il n'y a aucune précipitation du latex soit avec des surfmers maléïques, soit avec le tensioactif commercial NP30, qui tous restent sous forme colloïdale. On peut donc supposer que les surfmers sont liés chimiquement



à la particule ou très fortement adsorbés comme cela peut être dans le cas de NP30, car il ne peut pas se polymériser.

**Tableau III-16. Résultats des différents tests de stabilité des latex non ioniques préparés en procédé ensemencé**

Latex	TA 1 phm	D, nm	PDI	0.1 M MgSO <sub>4</sub>	EtOH	gel/dégel -20°C
s12M1	12M	219	0.05	+++	+ 228; 0.13	floc
s12M2*	12M	199	0.06	+++	+ 204; 0.05	floc
s12D	12D	189	0.04	+++	+ 206; 0.09	floc
s12T	12T	198	0.07	+++	+ 204; 0.05	floc
s16M	16M	212	0.06	+++	+ 223; 0.08	floc
s16D	16D	187	0.07	+++	+ 194; 0.05	floc
s16T	16T	210	0.08	+++	+ 215; 0.10	floc
s16G1	16G1	180	0.05	+++	+ 184; 0.04	floc
s16G2	16G2	206	0.09	+++	+ 201; 0.08	floc
sNP30	NP30	180	0.09	+++	+ 196; 0.08	floc

\* - latex de PMBu

+++ - floc immédiat;

+ - stable

Ces résultats sont similaires aux résultats mesurés par tensiométrie, car la tension superficielle pour le latex préparé avec le NP30 était aussi élevée que dans les cas avec des surfimers que nous avons expliqué par sa forte adsorption (ou enterrement dans) sur les particules de polymère.

En conclusion, dans les cas des latex obtenus avec les surfimers maléiques, on trouve le même comportement que dans le cas du tensioactif non réactif NP30, donc les latex en présence des surfimers n'ont pas de stabilité remarquable par rapport au NP30.

### III-4.6. Masses molaires des polymères

Nous n'avons caractérisé que les masses molaires des polymères obtenus avec des tensioactifs non ioniques en réacteur fermé et en procédéensemencé. De manière surprenante, les polymères du PS/PABu sont solubles dans le tétrahydrofurane (THF). Cela nous permet de supposer qu'il n'y a pas de réticulation pendant la polymérisation. Les polymères obtenus avec les TA anioniques en réacteur fermé ou bien en procédéensemencé sont peu solubles dans le THF indiquant que nos latex sont réticulés, ce qui est normal lorsqu'on utilise des tensioactifs biréactifs. Dans le cas des tensioactifs succiniques ou sulfosucciniques, qui possèdent une seule double liaison, nous avons envisagé deux explications à la présence de réticulation. Dans le cas des tensioactifs succiniques et sulfosucciniques, le TA peut fonctionner comme transurf dans les réactions de transfert, à partir des hydrogènes énolisables. En plus en sus des réactions chimiques qui permettent de lier chimiquement les tensioactifs au polymère il peut se produire une action physique de réticulation par interaction d'ordre « ionomère » entre les groupes carboxylates et/ou sulfonates.

Les polymères obtenus avec des tensioactifs non ioniques ont été solubilisés à 1 % (% massiques) dans du THF. Les masses molaires ont été mesurées par chromatographie d'exclusion stérique (cf. Annexe AIII-5.) en utilisant une calibration de polystyrène.

Les résultats obtenus pour les polymères obtenus avec des tensioactifs non ioniques sont résumés dans les Tableaux III-17. et III-18.

Les masses molaires en masse pour des polymères préparés en batch sont environ de 546 000 à 1 181 000 g/mol. On observe que les masses molaires pour des amidesters avec une chaîne hydrophobe plus longue sont plus grandes, peut être parce qu'ils contiennent par gramme de tensioactif (la même masse de tensioactif a été utilisée dans toutes les polymérisations) moins de groupes fonctionnels OH ou NH, lesquels sont susceptibles de transférer.

**Tableau III-17. Masses molaires des polymères du PS obtenus en réacteur fermé**

Latex	TA	$M_N^*$ , g/mol	$M_w^{**}$ , g/mol	$M_w/M_N$
<b>Amidesters</b>				
b12M-2***	12M	279000	873000	3.13
b12M-5	SDS+12M	178000	806000	4.51
b12M-6****	SDS+12M	77000	778000	10.03
b12D-1	SDS+12D	288000	936000	3.25
b12T-1	SDS+12T	242000	810000	3.34
b16M-1	SDS+16M	195000	768000	3.93
b16D-1	SDS+16D	416000	1181000	2.84
b16T-1	SDS+16T	294000	965000	3.28
<b>Diesters</b>				
b16G-1	SDS+16G1	123000	546000	4.44
b16G-2	SDS+16G2	235000	986000	4.19

\*  $M_N$  - masse molaire en nombre

\*\*  $M_w$  - masse molaire en masse

\*\*\* latex préparé avec tensioactif non ionique seul

\*\*\*\* 38 % de taux de solide

La masse molaire en nombre (cf. Tableau III-18.) mesurée dans le cas du polymère obtenu avec le tensioactif non ionique commercial non réactif (NP30) est un peu plus élevée que dans les cas des amidesters et diesters de l'acide maléique pour le mélange du styrène et de l'acrylate de butyle mais elle est identique pour le polymère du méthacrylate de butyle (s12M-2). Comme pour les polymères préparés en batch, une masse molaire plus élevée a été observée pour les polymères préparés avec des amidesters ayant une chaîne hydrophobe plus longue. Les masses molaires sont plus petites par rapport à celle de la semence. Une hypothèse pour expliquer ce phénomène pourrait être les réactions de transfert par des groupes OH et NH comme dans le cas des polymères obtenus en batch. L'indice de polymolécularité est de l'ordre 3 pour tous les polymères préparés avec les amidesters comme tensioactifs et un peu plus élevé avec les diesters.

**Tableau III-18.** Masses molaires des polymères obtenus en procédé ensemencé en présence des tensioactifs non ioniques

Latex	TA	M <sub>N</sub> , g/mol	M <sub>w</sub> , g/mol	M <sub>w</sub> /M <sub>N</sub>
semence	SDS	285000	599000	2.10
sNP30	NP30	208000	664000	3.18
<b>Amidesters</b>				
s12M-1	12M	161000	599000	3.72
s12M-2*	12M	190000	629000	3.31
s12D	12D	140000	491000	3.50
s12T	12T	133000	489000	3.68
s16M	16M	151000	508000	3.37
s16D	16D	169000	568000	3.37
s16T	16T	180000	649000	3.61
<b>Diesters</b>				
s16G-1	16G1	93444	520747	5.57
s16G-2	16G2	148338	732274	4.94

\* polymère de méthacrylate de butyle

### III-4.7. Quantité de gel et densité de réticulation

Les polymères non solubles dans le THF ont été considérés comme réticulés. Ce sont des polymères du polystyrène préparés en batch avec des tensioactifs anioniques ainsi que les polymères du polystyrène co polyméthacrylate de butyle préparés en procédé semicontinu avec les mêmes tensioactifs.

La densité de réticulation du polystyrène stabilisé a été déterminée en utilisant l'équation de Flory-Huggins [2] :

$$\Delta G_M/RT = 0 \text{ à l'équilibre}$$

$$\ln \varphi_s + \varphi_p + \chi \varphi_p^2 + 1/\alpha_{ret}(\varphi_p^{1/3} - \varphi_p/2) = 0$$

où  $\varphi_s$  - fraction massique du solvant dans le gel

$\varphi_p = 1 - \varphi_s$  - fraction massique du polymère dans le gel

$\chi$ - coefficient d'interaction entre le solvant et le polymère ( $\chi$  pour le système

toluène-polystyrène est 0.40 à 22 °C)

$\alpha_{ret}$  - densité de réticulation, qui est le nombre moyen d'unités monomères entre 2 noeuds de réticulation

Pour déterminer le taux de gonflement de polymère, celui-ci est placé dans le toluène pendant 24 heures. Le pourcentage de taux de gonflement est calculé de manière suivante:

$$\text{taux de gonflement, \%} = [(m_{Pg} - m_p) / m_p] * 100$$

où  $m_{Pg}$  - masse du polymère gonflé dans le toluène, g

$m_p$  - masse du polymère avant gonflement, g

Pour déterminer le taux de gel, le polymère gonflé est séché dans une étuve à 130°C pendant 4-5 heures. Le pourcentage de taux de gel est calculé de manière suivante:

$$\text{taux de gel, \%} = (m_{Ps} / m_p) * 100$$

où  $m_{Ps}$  - masse de polymère gonflé après séchage, g

$m_p$  - masse du polymère avant le gonflement, g

Les résultats obtenus pour le PS préparé en batch sont réunis dans le Tableau III-19.

**Tableau III-19.** Densité de réticulation et taux de gel pour le PS obtenu en batch

Latex	TA	$\varphi_{solv}$	$\varphi_{pol}$	$\alpha_{ret}$	taux de gonflement, %	taux de gel, %
<b>Maléates</b>						
b1	MAEM	0.75	0.25	38.62	261	95
b2	ABM	0.84	0.16	108.13	454	93
b3	MAPM	0.91	0.09	419.31	949	93
b4	VBM	0.89	0.11	237.20	695	90
<b>Succinates</b>						
b5	MAES	0.94	0.06	721.51	1281	97
b6	ABS	0.92	0.08	422.12	952	92
b7	VBS	0.95	0.05	1398.55	1858	75
<b>Sulfosuccinates</b>						
b8	MAESS	0.93	0.07	598.62	1155	64
b9	VBSS	0.79	0.21	59.57	329	83
b9a*	VBSS	0.84	0.16	107.83	453	91

\* - latex préparé avec VA86 comme amorceur

Le taux de gel est élevé dans le cas des TA monoréactifs (latex **b5-b9**), comme pour les tensioactifs biréactifs (latex **b1-b4**). Le gel des polymère préparés avec les tensioactifs monoréactifs est friable et peu compact mais celui des tensioactifs biréactifs est assez dense. Il est possible que dans les cas des gels monoréactifs, on ait affaire à un gel d'origine physique obtenu par dimérisation des carboxylates ou des sulfonates.

Pour les polymères préparés en procédé semicontinu (coeur du PS et écorce du PMABu) nous donnons seulement le taux de gonflement du polymère et taux de gel (cf. Tableau III-20.), car nous ne connaissons pas le paramètre d'interaction polymère/solvant.

**Tableau III-20.** Taux de gonflement et taux de gel des polymères obtenus en semicontinue

Latex	TA	taux de gonflement, %	Taux de gel, %
<b>Maléates</b>			
s1	MAEM	515	89
s1-30	MAEM	425	90
s2	ABM	559	88
s3	MAPM	413	82
s4	VBM	576	70
<b>Succinates</b>			
s5	MAES	512	18
s5-30	MAES	769	32
s6	ABS	146	22
s7	VBS	190	10
<b>Sulfosuccinates</b>			
s8	MAESS	1285	56
s9	VBSS	534	82

Cette fois, pour les polymères préparés avec des tensioactifs monoréactifs (sauf VBSS) le taux de gel est moins élevé qu'avec des tensioactifs biréactifs.

### III-4.8. Températures de transition vitreuse des polymères

La température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est un paramètre important des polymères du point de vue de leur utilisation.. Par exemple, les  $T_g$  basses sont demandées pour des adhésifs et des caoutchoucs, les  $T_g$  proches de la température ambiante - pour les applications peinture, et les  $T_g$  hautes - pour les revêtements de métaux et le polissage des plancher. La  $T_g$  désirée peut être obtenue en combinant différents comonomères (différentes  $T_g$ ) pour la polymérisation.

Avant de pouvoir déterminer des conditions de préparation des films, puis interpréter des résultats des essais mécaniques des polymères (films), il nous faut connaître les températures de transition vitreuse des polymères à partir desquels les films seront formés.

Dans notre étude, les valeurs de  $T_g$  ont été déterminées par l'analyse thermique différentielle (cf. Annexe AIII-6.) avec une vitesse de montée en température de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  Toutes les valeurs obtenues de  $T_g$  sont rassemblées dans le Tableau III-21.

On n'observe pas de grandes différences pour la  $T_g$ , ni pour des polymères de poly(BMA) obtenus avec des différents tensioactifs anioniques (valeurs entre  $20.2^\circ\text{C}$  et  $23.8^\circ\text{C}$ ), ni pour des polymères de poly(S/ABu) obtenus avec des différents tensioactifs non ioniques (valeurs entre  $18.0^\circ\text{C}$  et  $21.2^\circ\text{C}$ ). Dans le cas de tensioactifs non ioniques, la  $T_g$  est un peu plus élevée pour les polymères avec une masse molaire plus grande

Pour certains polymères, on peut observer deux valeurs de  $T_g$ . La valeur la plus basse est la  $T_g$  du polymère PBMA ou du copolymère PS/PABu, la seconde  $T_{g2}$  (pic moins intense) et proche de  $100^\circ\text{C}$ , correspond à la  $T_g$  d'homopolystyrène formant la semence. Les valeurs de la  $T_g$  du PS citées dans la littérature sont comprises entre  $98$  et  $109^\circ\text{C}$  [2].

Le styrène et les monomères acryliques forment des copolymères amorphes et aléatoires avec une  $T_g$  qui est grossièrement donnée par l'équation de Fox [19] :

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2}$$

où  $T_g$  - température de transition vitreuse de copolymère,  $^\circ\text{C}$

$T_{g1}$ ,  $T_{g2}$  - températures de transition vitreuse des homopolymères 1 et 2, K

$w_1$ ,  $w_2$  - fractions massiques des monomères.

La température de transition vitreuse que nous avons calculée pour un copolymère du S et de l'ABu (50/50 en masse) est égale à  $6.9^\circ\text{C}$ . Les valeurs trouvées pour le PS/PABu (cf.

Tableau III-21.) sont supérieures aux valeurs prévues par l'équation de Fox. On peut supposer que la contribution du tensioactif devrait être incluse dans l'équation de Fox pour pouvoir prédire la Tg par cette équation.

**Tableau III-21. Températures de transition vitreuse des polymères**

Latex	TA	Tg1, °C (PBMA)	Tg1, °C (PS/PABu)	Tg2, °C (PS)
<b>Anioniques</b>				
s1	MAEM	23.6	-	-
s1a*	MAEM	-	24.2	-
s1-30	MAEM	22.8	-	106.1
s2	ABM	22.2	-	102.1
s3	MAPM	22.0	-	-
s4	VBM	22.2	-	98.9
s5	MAES	22.0	-	-
s5a*	MAES	-	20.6	96.1
s5-30	MAES	22.6	-	-
s6	ABS	22.9	-	109.2
s7	VBS	20.3	-	101.7
s8	MAESS	20.2	-	102.8
s9	VBSS	23.8	-	101.1
s10	SDS	22.7	-	107.4
<b>Non ioniques</b>				
s12M1	12M	-	19.9	-
s12M2	12M	-	-	-
s12D	12D	-	19.9	102.2
s12T	12T	-	20.6	97.8
s16M	16M	-	21.2	99.3
s16D	16D	-	19.7	-
s16T	16T	-	21.2	-
s16G1	16G1	-	18.0	-
s16G2	16G2	-	21.2	-
sNP30	NP30	-	19.2	101.4



La dépendance de la Tg en fonction de la composition du copolymère et la corrélation des Tg observées avec plusieurs équations permettant de prédire la Tg ont été étudiées récemment pour des copolymères de méthacrylate de butyle et du styrène par J.Schellenberg et al. [20]. La Tg dépend également de l'homogénéité des enchaînements de monomère tout au long de la chaîne de polymère. Dans la polymérisation en émulsion, cette homogénéité des compositions dépend non seulement des taux de réactivité mais également de la solubilité dans l'eau des monomères utilisés et du type de procédé de polymérisation utilisé.

### III-4.9. Filmification observée par la microscopie à force atomique

L'étude de la filmification, ces dernières années, s'est souvent faite à l'aide des techniques récentes permettant de travailler avec un échantillon encore humide : la microscopie à force atomique (AFM) [21,22] et la microscopie électronique à balayage environnementale (ESEM) [23].

Les mesures de l'AFM (cf. Annexe AIII-7.) ont été faites à Stockholm (Suède) à l'Institut de Surface Chimie (YKI) en coopération avec Anders Larsson pour observer nos latex au cours de filmification.

Dans le Tableau III-22. sont réunis les principales caractéristiques des latex qui ont été étudiés par la microscopie à force atomique. Les latex utilisés pour cette étude ont été préparés avec des tensioactifs anioniques. Les particules de ces latex sont formés du cœur en polystyrène et de l'écorce en polybutylméthacrylate.

**Tableau III-22.** *Caractéristiques des latex anioniques utilisés dans l'AFM*

Latex	TA	TS, %	D, nm	Tg, °C
s4	VBM	19.4	174	22.2
s7	VBS	19.8	175	20.3
s9	VBSS	19.8	176	23.8

Les films de latex ont été formés à 23°C et à 50 % d'humidité relative.

Examinant l'échantillon **s4** (cf. Figure AIII-8, Annexe AIII-7.), les échantillons de film formé après 30 minutes et après quatre semaines sont très semblables. Les particules sont clairement visibles dans les deux images - l'image topographique de gauche et l'image de phase. Cela indique que les particules ne fusionnent pas à cette température qui n'est pas étonnant, car la température où les particules ont fait le film est proche de la température de transition vitreuse des polymères. Aucune migration de tensioactif ne peut être vue dans ces derniers mais elle peut être confirmée avec d'autres techniques comme la spectroscopie d'électronique pour l'analyse chimique (ESCA).

Examinant l'échantillon **s7** (cf. Figure AIII-9, Annexe AIII-7.), dans l'échantillon de film formé après 30 minutes les particules sont clairement visibles. Après formation de film de 4 semaines l'agglomération du matériau s'est produite. On peut voir que les particules ont formé des bords relatifs et sont moins sphériques qu'avant. Cependant, nous ne pouvons pas éliminer la possibilité d'un certain transport de tensioactif entre les particules, mais il nous paraît que cette possibilité est peu vraisemblable.

Examinant l'échantillon **s9** (cf. Figure AIII-10, Annexe AIII-7.), dans l'échantillon de film formé après 30 minutes les particules sont clairement visibles. Les particules dans le film formé pendant 4 semaines sont toujours clairement visibles mais probablement une légère agglomération des particules s'est produite.

En conclusion on peut dire qu'aucune des trois dispersions de latex ne se filmifient à la température ambiante. A partir des images AFM il n'est pas possible de voir la migration de tensioactif.

#### **III-4.10. Spectroscopie électronique pour analyse chimique (ESCA)**

Le film a été formé pendant 15 jours à 23°C sous humidité relative d'environ 50 %. Ensuite, ce film a été analysé par spectroscopie électronique pour analyse chimique (ESCA, cf. Annexe AIII-8.). Les échantillons ont été étudiés à deux points distants d'environ 1 millimètre. Deux spectres ont été enregistrés. Le premier étudie les éléments chimiques présentés dans l'échantillon et leur abondance relative. Le second regarde la crête de carbone pour identifier différentes classes de carbone présentes dans l'échantillon. L'échantillon examiné est le latex **s7** avec un tensioactif succinique (cf. Tableau III-23.).

**Tableau III-23.** La composition chimique du film du latex s7 (tensioactif VBS)

Point	Carbone (atomique %)	Oxygène (atomique %)
Avant le rinçage avec l'eau		
A	81.96	18.04
B	81.45	18.55
Après le rinçage avec l'eau		
A	81.90	18.10
B	81.67	18.33

Dans les spectres de la haute résolution du carbone, trois genres de carbones ont été identifiés (cf. Tableau III-24).

**Tableau III-24.** La distribution relative des différentes classes du carbone (latex s7)

Point	C1 (atomique %)	C2 (atomique %)	C3 (atomique %)
Avant le rinçage avec l'eau			
A	72.58	15.78	11.70
B	71.94	16.36	11.70
Après le rinçage avec l'eau			
A	72.43	16.00	11.57
B	73.32	15.12	11.56

La composition chimique du film aussi bien que la distribution relative des différentes classes du carbone est identique avant et après rinçage avec l'eau. Donc, aucune migration de tensioactif n'a pu être identifiée dans cet échantillon.

### III-4.11. Conclusions

Les tensioactifs réactifs anioniques et non ioniques possédant une ou deux double liaisons réactives peuvent copolymériser et se greffer aux particules de polymère pendant la polymérisation ce qui peut améliorer leur stabilité colloïdale. Les latex, stabilisés par des tensioactifs anioniques biréactifs et monoréactifs, montrent des stabilités très proches à l'ajout

d'électrolytes, dans certains cas elle est même meilleure pour des tensioactifs monoréactifs. Contrairement aux résultats attendus, aucun latex stabilisé stériquement ne supporte l'ajout d'électrolytes forts. Aucune latex, ni en présence de tensioactif anionique, ni en présence de tensioactif non ionique ne résiste aux cycles gel/dégel. Cependant, tous ces latex sont stables lors de l'ajout d'éthanol (test au solvant organique).

Les images obtenues par microscopie électronique à transmission montrent que les particules sont sphériques et que dans le cas de polymérisation ensemencée elles ont une structure coeur/écorce. Les tailles des particules mesurées par MET sont légèrement plus petites que celles mesurées par DDL.

Les dosages conductimétriques des latex stabilisés par les tensioactifs réactifs anioniques nous ont permis de connaître le pourcentage de tensioactif à la surface de particules. 39 à 100 % du tensioactif anionique mis en jeu ont été retrouvés à la surface pour l'ensemble des latex préparés en procédé batch et ensemencé. Pourtant l'incorporation des tensioactifs est plus importante dans le cas des tensioactifs monoréactifs (succiniques et sulfosucciniques).

La précipitation dans l'acétone des latex en présence des surfmers non ioniques et l'analyse du résidu soluble dans l'acétone nous montrent que les surfmers maléiques (amidesters et diesters) sont greffés à la surface des particules.

Les masses molaires ne peuvent pas être déterminées pour les polymères obtenus en présence des tensioactifs anioniques à cause de leur réticulation. Les masses molaires des chaînes de polymère synthétisées en présence des tensioactifs non ioniques sont plus petites que celle de la semence. L'explication de ce phénomène peut être que les groupes fonctionnels OH et NH présents dans la molécule de tensioactif sont susceptibles de transférer.

Les tensioactifs anioniques gênent la formation du film à partir des latex du PS (coeur) et PMABu (écorce). Des températures élevées sont nécessaires pour obtenir un film homogène et non fragile. Cependant, aucune migration des surfmers anioniques n'a pas été observée sur les images d'ATM.

## **Partie expérimentale**

### **Mode opératoire de polymérisation dans le cas des tensioactifs anioniques (latex b1)**

La polymérisation a été effectuée à 70°C sous azote dans un réacteur de verre (250 ml) équipé avec un agitateur mécanique. 0.80 g (3.5 mmol) de MAEM et 0.14 g (3.5 mmol) de NaOH dans 145 g d'eau ultrapure sont introduits dans le réacteur et la solution est dégazée par l'azote pendant 30 minutes à 70 °C sous agitation à 250 tours/min. Le styrène (40 g) préalablement dégazé est ajouté et la polymérisation est commencée par l'ajout d'amorceur KPS (0.15 g) qui est préalablement dissous dans 5 g d'eau.

Des prélèvements réguliers sont effectués. L'évolution de la taille des particules et l'indice de polydispersité (PDI) sont suivis par diffusion dynamique de la lumière (DDL). La conversion du monomère est déterminée par la mesure gravimétrique.

### **Mode opératoire de polymérisation en utilisant le SDS et le tensioactif non ionique (latex b12M-5)**

La polymérisation a été effectuée à 70°C sous azote dans un réacteur de verre (250 ml) équipé avec un agitateur mécanique. 0.10g de SDS dans 100 g d'eau ultrapure ont été introduits dans le réacteur et la solution a été dégazée par l'azote pendant 30 minutes à 70°C sous agitation de 250 tours/min. Le styrène (40 g) préalablement dégazé a été ajouté et la polymérisation a commencé par un ajout d'amorceur KPS (0.15 g) qui est préalablement dissous dans 5 g d'eau. L'agitation pendant la polymérisation est de 320 t/min.

0.3 g du TA 12M ont été dissous dans le 55 g d'eau ultrapure et dégazés par l'azote pendant 30 minutes. Au bout de 10 minutes de la polymérisation, cette solution a été ajoutée dans le réacteur goutte par goutte pendant 30 minutes.

Des prélèvements réguliers ont été effectués. L'évolution de la taille des particules et l'indice de polydispersité (PDI) ont été suivies par la diffusion dynamique de la lumière (DDL). La conversion du monomère a été déterminée par la mesure gravimétrique.

### **Préparation de latexensemencé en procédé semi-continu (latex s1)**

0.2 g de tensioactif MAEM et 0.035 g de NaOH sont dissous dans 55 g d'eau ultrapure. La solution et la semence de PS (70 g) sont introduites dans le réacteur (250 ml) et dégazées

par l'azote pendant 30 minutes. Ensuite, 6 g du MABu préalablement dégazés sont ajoutés et la semence est laissée pendant la nuit sous agitation de 180 tours/min à la température ambiante.

La solution de tensioactif (MAEM 0.6 g) et de NaOH (0.104 g) est préparée dans 60 g d'eau et dégazée par l'azote pendant 30 minutes. Le monomère (34 g, MABu) est dégazé, également. La polymérisation est lancée par l'ajout simultané de la solution du tensioactif (12 ml/h), du monomère (6.8 ml/h) et de l'amorceur du KPS (0.15 g) qui est dissous dans 5 g d'eau. L'ajout du tensioactif et du monomère est terminé en environ 5 heures. La température dans le réacteur pendant la polymérisation est fixée à 70 °C et l'agitation à 250 tours/min. La durée de la polymérisation est de 7 heures.

Plusieurs échantillons sont pris pendant la polymérisation. La taille des particules (D) et l'indice de polydispersité (PDI) sont mesurées par la DDL. Le taux de solide du latex est déterminé par la mesure gravimétrique.

### **Préparation des échantillons pour la microscopie électronique à transmission**

Pour les latex de polystyrène synthétisés en batch une goutte de latex très diluée est déposée sur une grille de microscopie en cuivre puis séchée à l'air libre. Pour les latex préparés en procédé ensemencé, on dispose le latex dilué sur une grille d'or, car après évaporation de l'eau on effectue un marquage avec du tétraoxyde d'osmium ( $\text{OsO}_4$ ) afin de distinguer le cœur (polystyrène) et l'écorce. Le marquage est réalisé dans un petit réacteur. Les grilles de microscopie ont été posées dans le réacteur sur un support métallique et le vide a été fait à l'aide d'une pompe à huile. Le réacteur est alors connecté avec une solution aqueuse d' $\text{OsO}_4$ , dont les vapeurs diffusent pendant 5 minutes. Ensuite les grilles restent en contact avec la vapeur  $\text{OsO}_4$  durant 2 à 3 heures dans le réacteur fermé (la connection est fermée).

### **Mode opératoire du dosage conductimétrique**

Après lavage sur résines échangeuses d'ions, le taux solide du latex est vérifié. Il doit être entre 1.5-2.0 %. Ensuite, 15-20 g de latex sont dilués par de l'eau ultrapure dans la cellule de conductimétrie. Après dégazage du latex par bullage d'azote pendant 30 minutes, on dose par la soude ( $10^{-2}$  N) les charges des acides forts associées aux groupes  $\text{SO}_4^{2-}$  provenant de l'amorceur. Ensuite, les espèces carboxyliques COOH (acides faibles) sont dosées en retour par

une solution d'acide chlorhydrique ( $10^{-2}$  N) après neutralisation de l'excès de la soude.

### Mode opératoire d'hydrolyse des latex

L'hydrolyse des latex est réalisée dans un milieu basique. Dans le latex dilué (~2 % T.S.) on ajoute la soude jusqu'à pH~11. Le latex est mis sous agitation mécanique pendant 4 heures à 90°C. Après l'hydrolyse, le latex a été passé sur résines échangeuses d'ions puis a été dosé par la conductimétrie.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Lovell P.A., El-Aasser M.H., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons Ltd, England, **1997**
2. Brandrup J., Immergut E.H., *Polymer Handbook*, Third edition, John Wiley & Sons, USA, **1989**
3. Barton J., Capek I., *Radical Polymerization in Disperse Systems*, Ellis Horwood Limited, **1994**
4. Montoya-Goni A., Sherrington D.C., *Polymer*, **1999**, 40, 1067
5. Schneider M., *Etude de procédés de synthèse de latex multipopulés à haut extrait sec*, Thèse, UCB Lyon I, **2000**
6. Azo Polymerization Initiators, Wako Pure Chemical Industries, LTD
7. Goebel K.H., Stähler K., *Polymers for Adv Tech*, **1992**, 6, 452
8. Chen S.-A., Chang H.-S., *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, **1985**, 23, 2615
9. Guyot A., Goux A. *J Appl Pol Sci*, **1997**, 65, 2289
10. Urquiola M.B., Dimonie V.L., Sudol E.D., El-Aasser M., *J Polym Sci: Part A : Polym Chem*, **1992**, 30, 2631
11. Menold R., Lutte B., Kaiser W., Schmidt A., *Chem Ing Techn*, **1972**, 44, 1226
12. McCarwill W., Fitch R.M., *J Colloid Int Sci*, **1977**, 64, 403
13. Pichot C., *Bulletin de la société chimique de France*, **1987**, N4, 725
14. Tarcha P.J., Fitch R.M., *J Polym Sci: Polymer Physics Edition*, **1983**, 21, 2389
15. Egusa S., Makuuchi K., *J Colloid Int Sci*, **1981**, 79, 350
16. Abele S., *Préparation et caractérisation de tensioactifs réactifs dérivés de l'anhydride maléique. Utilisation dans la polymérisation en émulsion*, Thèse en cotutelle, UCB/Lyon-UL/Riga, Lyon, **1998**
17. Sindt O., *Propriétés mécaniques de films issus de latex synthétisés en présence de tensioactifs copolymérisables*, Thèse, INSA, Lyon, **1997**
18. Boisson B., Uzulina I., Guyot A., *soumise Macrom Rapid Comm*
19. Fox T.G., *Bull Am Physics Soc*, **1956**, 1, N3, 123

20. Schellenberg J., Vogel J., *J Polym Sci : Part B: Polym Phys*, **1994**, 32, 1969
21. Butt H.J., Kuroпка R., Christensen B., *Colloid and Polym Sci*, **1994**, 272, 1218
22. Juhué D., Lang J., *Langmuir*, **1993**, 9, 792
23. Keddie J.K., Meredith P., Jones R.A.L., Donald A.M., *Macromolecules*, **1995**, 28, 2673



**CHAPITRE 4**

**POLYMERISATION RADICALAIRE  
CONTROLEE**

## **INTRODUCTION**

Ce chapitre est consacré à l'étude de polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion et en miniémulsion par la technique du RAFT. Après une courte revue bibliographique sur le système choisi, nous montrons qu'il est possible, en présence de différents agents de transfert et différents tensioactifs, d'obtenir une polymérisation radicalaire contrôlée.

## **IV-1. POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE**

### **IV-1.1. Rappels bibliographiques**

#### **IV-1.1.1. Définition**

Une polymérisation vivante est une polymérisation au cours de laquelle chaque chaîne de polymère contient un site actif et où la croissance se poursuit sans qu'il y ait de réactions de terminaison, ni de transfert de chaîne. Toutes les chaînes de polymères croissent donc en même temps, ce qui leur confère un très grand degré d'homogénéité, et ne sont jamais désactivées, ce qui permet d'introduire de manière séquentielle différentes unités constitutives.

Ce type de polymérisation permet de synthétiser des macromolécules ayant des caractéristiques particulières :

- distribution de masses molaires très étroites, typiquement,  $M_w/M_n < 1.5$
- masses molaires prédéfinies
- structure de copolymères à blocs
- architecture contrôlée
- présence possible de groupes fonctionnels en fin de chaînes.

#### IV-1.1.2. Différents procédés

Le concept de polymérisation vivante a été introduit pour la première fois dès 1940 par Flory [1], et mis en évidence en 1956 par Szwarc [2], dans le cadre de la polymérisation anionique du styrène. Il décrit ce concept comme un processus en chaîne caractérisé par l'absence des réactions irréversibles de terminaison et de transfert. Depuis lors, de nombreux systèmes ont été étudiés. A ce jour, diverses techniques sont couramment utilisées [3,4], telles que les polymérisations anionique [5], cationique [6], la polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP) [7] et la polymérisation par voie radicalaire (SFRP -Stable Free Radical Polymerization) [8], (ATRP - Atom Transfer Radical Polymerization) [9,10], (RAFT - Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) [11,12]. Dans le cadre de ce travail, nous nous intéressons plus particulièrement au dernier type de polymérisation, c-à-d, le RAFT.

L'ensemble des procédés de polymérisation cités ci-dessus requiert toutefois l'utilisation de monomères particulièrement purs, et nécessite des conditions opératoires strictes vis à vis de la présence d'oxygène et d'eau dans le milieu réactionnel. D'autre part, ces divers processus sont très sélectifs quant à la nature des monomères susceptibles d'être polymérisés. De ce fait, leur utilisation est relativement limitée.

La polymérisation par voie radicalaire, par contre, est très attrayante puisqu'elle permet de polymériser un grand nombre de monomères et nécessite des précautions beaucoup moins strictes (elle peut être conduite dans une large gamme de températures, en suspension, solution, émulsion).

#### IV-1.1.3. Caractéristiques d'une polymérisation vivante

Quirk et al. [13] ont fait une revue critique des différents critères permettant de mettre en évidence le caractère vivant d'une polymérisation :

**Critère 1** - La polymérisation se poursuit jusqu'à consommation totale du monomère introduit. La polymérisation continue si on ajoute du monomère.

Le fait que le monomère soit consommé complètement et que la polymérisation se poursuive après un ajout de monomère est une condition nécessaire, mais pas suffisante. D'autre part, du

point de vue expérimental, ce caractère ne pourra être mis en évidence que si la masse de polymère formé après ajout est suffisamment importante.

**Critère 2** - La masse molaire moyenne en nombre du polymère formé varie de façon linéaire avec la conversion.

La linéarité de la masse molaire en fonction de la conversion ne permet pas d'affirmer rigoureusement que la polymérisation est vivante [14]. En effet, cette caractéristique permet seulement de montrer que l'amorçage de la réaction est rapide devant la propagation et qu'il n'y a pas de réactions de transfert de chaîne. En revanche, ce critère ne permet pas d'exclure la présence de réactions de terminaison.

**Critère 3** - Le nombre de chaînes polymères et de centres actifs est constant au cours de la polymérisation.

Pour que ce critère soit vérifié, il est nécessaire que l'étape d'amorçage soit rapide devant la propagation. Le nombre de chaînes est sensible aux réactions de transfert, mais ne permet pas détecter la présence de réactions de terminaison. Le nombre de centres actifs est sensible aux réactions de terminaison, mais n'est pas affecté par les réactions de transfert.

**Critère 4** - La masse molaire peut être contrôlée par la stoechiométrie de la réaction.

La masse molaire moyenne en nombre ( $M_n$ ) est directement proportionnelle à la conversion de la manière suivante :

$$M_n = p([M]_0/[I]_0)M_0$$

où  $M_0$  désigne la masse molaire d'une unité monomère,  $[M]_0$  - concentration initiale de monomère,  $[I]_0$  - concentration initiale d'amorceur.

Les réactions de transfert tendent à diminuer la masse molaire observée alors que les réactions de terminaison conduisent à une augmentation de  $M_n$ . Toutefois, la détermination de ces variations de masses molaires est assujettie à la précision de la mesure expérimentale de  $M_n$ .

**Critère 5** - Des polymères de distribution de masses étroites sont formés.

Une distribution des masses molaires étroite témoigne de la croissance simultanée des chaînes, d'un amorçage rapide par rapport à la propagation et de l'absence de réactions de terminaison. Cependant, il est à noter que la précision de ce critère est limitée à celle de la GPC.

**Critère 6** - Des copolymères blocs séquences sont formés par additions successives de monomères différents.

La synthèse de copolymères à blocs séquencés est un paramètre supplémentaire permettant de mettre en évidence le caractère contrôlé de la polymérisation. En général, le taux de blocage est difficile à évaluer par les méthodes analytiques usuelles.

**Critère 7** - Des polymères à extrémités de chaînes fonctionnalisées peuvent être synthétisés. Les difficultés de l'analyse fonctionnelle des fins de chaînes polymères rendent la mise en évidence de ce critère peu aisée.

Aucune des caractéristiques citées ci-dessus n'est intrinsèquement une preuve indubitable du caractère vivante d'une polymérisation. Il convient donc d'utiliser plusieurs critères de façon simultanée. Les caractéristiques les plus significatives et les plus employées concernent l'évolution linéaire de la masse molaire en fonction de la conversion et une distribution étroite des masses molaires.

Les polymérisations radicalaires ne satisfont pas ces critères, car il est impossible d'éviter complètement les réactions de terminaison qui sont extrêmement rapides, à cause de la très grande réactivité des radicaux. De plus ces polymérisations comportent presque toujours des réactions de transfert. Cependant, il est possible, dans certains cas particuliers, d'obtenir des systèmes qui satisfont certains des critères décrits plus haut. C'est pourquoi, on pourra alors parler de polymérisations radicalaires contrôlées.

#### **IV.1.1.4 Polymerisations radicalaires contrôlées**

Il existe 3 principaux systèmes qui conduisent à un certain contrôle de la polymérisation radicalaire, en ce sens que les masses moléculaires peuvent croître en fonction linéaire du temps et de la conversion, et que leur distribution reste étroite, et enfin que après avoir consommé tout le monomère disponible, la polymérisation puisse reprendre grâce à une nouvelle addition de monomère; il peut aussi être possible, avec ces systèmes de préparer des copolymères à blocs, en ajoutant alors un second monomère.

En fait, ces systèmes sont basés sur une utilisation particulière des réactions de terminaison ou de réactions de transfert.

Le premier système connu est celui nommé SFRP (Stable Free Radical Polymerisation). Ce système comporte, outre le monomère et un amorceur, un radical stable de type nitroxyl : R-NO\*, typiquement le TEMPO (2,2,6,6-tetraméthyl-piperidinyloxy). En présence d'un radical polymère en croissance, il conduit immédiatement à une réaction de terminaison. La molécule ainsi formée n'est pas réactive pour poursuivre la polymérisation. Elle est dite « espèce dormante ». En effet, par élévation de température, la liaison RN-O-CP<sub>n</sub> peut être dissociée et redonner une espèce réactive \*CP<sub>n</sub>, susceptible de donner lieu à de nouvelles étapes de propagation. Cependant, ce nombre d'étapes sera très limité, car le radical stable, resté dans l'environnement immédiat de l'espèce active conduira très vite à une nouvelle réaction de terminaison et formera à nouveau une espèce dormante. La probabilité de dissociation de ces espèces dormantes - qui dépend essentiellement de la température - est très faible, de sorte que la concentration en espèces radicalaires réactives est très faible. C'est la raison pour laquelle la probabilité de la réaction de terminaison peut devenir quasi négligeable. Alors, les différentes espèces actives pourront croître pratiquement toutes à la même vitesse, et, de ce fait, la distribution des masses moléculaires pourra rester étroite. La vitesse de polymérisation est évidemment plus faible que dans le cas d'une polymérisation radicalaire classique à la même température. De plus, le contrôle n'est pas parfait car les réactions de terminaison continuent d'exister, et tendent à diminuer progressivement le nombre d'espèces actives. De ce fait ce système n'est valable que pour une gamme limitée de monomères, en particulier les monomères styreniques, dont la polymérisation spontanée à haute température assure le renouvellement de la population de radicaux. Enfin, son application aux polymérisations en émulsion est bien sûr difficile car la dissociation des espèces dormantes exige des températures supérieures à 125°C dans le cas du TEMPO. De plus elle exige une bonne thermostabilité des tensioactifs, et ceci explique que les références relatives à ce système soient rares [15-17]. Toutefois, un progrès important a été accompli assez récemment, grâce à l'utilisation d'un dérivé phosphoné, le SG1 qui permet de travailler à 90°C [18].

Le second système, appelé ATRP (Atom Transfer Radical Polymerisation), utilise un halogénure organique RX, en présence d'un composé d'un métal de transition (Cuivre, Nickel, Ruthénium, Fer). Ce composé est oxydé par l'halogénure en créant une liaison métal-halogène :

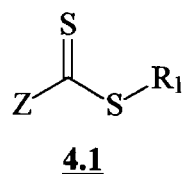


L'espèce active  $R^*$  pourra amorcer la polymérisation, mais réagira vite avec le métal oxydé qui comporte un ligand mobile  $X$  pour restaurer un nouveau système  $RP_nX$ , qui est l'espèce dormante. Ce système peut convenir à une gamme légèrement plus ouverte de monomères, notamment les esters méthacryliques. Il a été étudié principalement par le groupe de Matyjaszewski, qui a pu l'étendre assez récemment à la polymérisation en émulsion, en présence d'un tensioactif non ionique et d'un ligand suffisamment hydrophobe [19-21]. Il fonctionne mieux en miniémulsion, tout comme le système SFRP [22]. Cependant l'utilisation obligatoire d'un métal de transition constitue un handicap sérieux dans les polymérisations, en particulier pour les polymérisations en émulsions.

Le troisième système, système nommé RAFT (Radical Addition Fragmentation Transfère), ne présente pas cet inconvénient, et de plus est susceptible de convenir à une très large gamme de monomères, et en particulier de nombreux monomères fonctionnels; enfin il n'exige pas de conditions expérimentales sévères.

#### IV-2. TRANSFERT REVERSIBLE PAR ADDITION FRAGMENTATION (RAFT)

Très récemment, Moad et al. [11,12] ont proposé une nouvelle voie pour la polymérisation radicalaire contrôlée par le mécanisme transfert réversible par addition fragmentation (RAFT) en présence des composés de ditio (4.1) comme agents de transferts à côté du monomère (M) et de l'amorceur de polymérisation (I).



Ce qui distingue la polymérisation de RAFT de toutes autres méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée est qu'elle peut être utilisée sur un large éventail de monomères et des conditions de réaction. Dans chaque cas elle conduit à des polymères de masse molaire contrôlée avec des polydispersités étroites (d'habitude  $<1.2$  ; parfois  $<1.1$ ).

### IV-2.1. Description cinétique du procédé RAFT

Plusieurs conditions sont nécessaires pour contrôler la réaction. Le mécanisme du procédé RAFT peut alors être décrit dans la Schéma IV-1. :

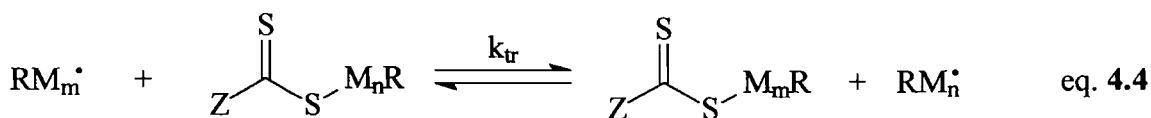
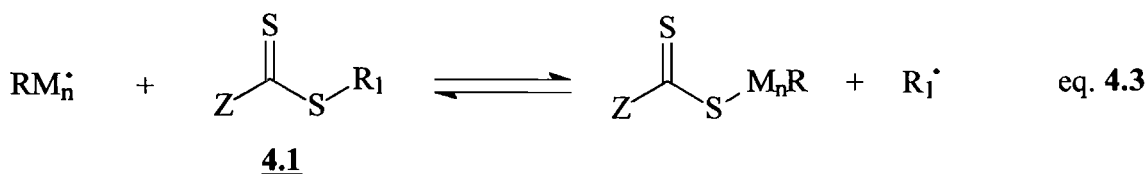
Amorçage



Propagation



Transfert réversible



Terminaison

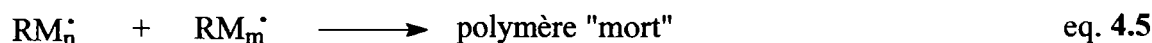


Schéma IV-1. Mécanisme du procédé RAFT

La polymérisation est amorcée par les radicaux formés par la décomposition de l'amorceur (eq. 4.1). Ensuite, les radicaux réagissent avec le monomère pour donner des radicaux de propagation (eq. 4.2). Les radicaux de propagation sont capables de réagir avec l'agent de transfert pour donner une chaîne dormante (chaîne transférée) et un nouveau radical de fragmentation  $R_1^{\bullet}$  capable d'amorcer la polymérisation (eq. 4.3). Après un temps suffisant, la proportion de chaînes transférées (dormantes) est assez grande pour que le transfert de chaîne se produise entre les radicaux de propagation et les chaînes dormantes (eq. 4.4). En raison de cette réaction de transfert réversible très rapide, toutes les chaînes de polymère vont croître à la même vitesse, donnant une distribution très étroite de masse molaire. L'arrêt par le



couplage des radicaux de propagation mène aux chaînes mortes dont le nombre correspond théoriquement à la quantité d'amorceur décomposé (eq. 4.5). Le caractère de polymérisation vivante est observé si  $[I] \ll [CTA]$ , et si la constante de transfert du dithioester est assez grande.

#### IV-2.2. Détermination de la constante de transfert de chaîne $C_{tr}$

Une des caractéristiques décisives du procédé RAFT est le fait que la constante de transfert  $C_{tr}$  ( $C_{tr} = k_{tr}/k_p$ ) est très grande. Rizzardo et al [12]  $C_{tr}$  ont trouvé des valeurs de  $C_{tr}$  de l'ordre de 200 pour l'échange entre les chaînes de propagation et les chaînes dormantes.

On peut aussi déterminer la constante de transfert,  $C_{tr}$  avec l'agent de transfert (introduit), à partir de l'évolution de la masse molaire en fonction de la conversion.(cf. Figure IV-1.).

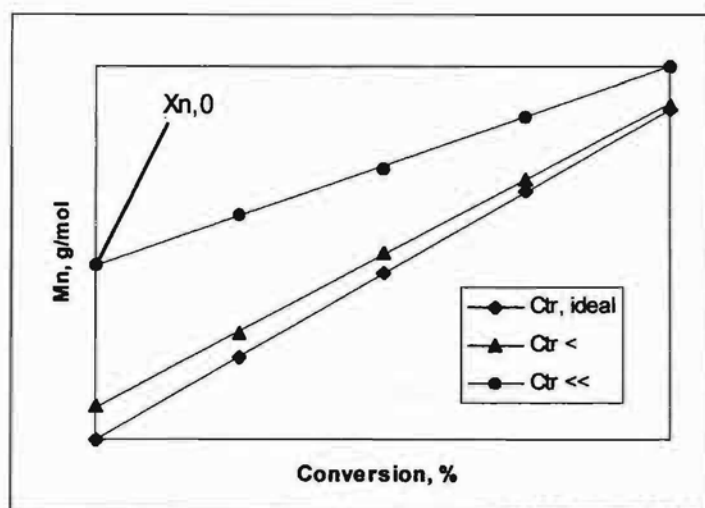


Figure IV-1. Détermination de la constante de transfert de la chaîne  $C_{tr}$

Ainsi, la masse molaire du polymère extrapolé à la conversion zéro ( $t=0$ ) donne l'accès direct à  $X_{n,0}$  et après la  $C_{tr}$  on peut calculer après l'équation de Mayo :

$$C_{tr} = \frac{1}{X_{n,0}} \cdot \frac{[M]_0}{[CTA]_0} \quad \text{équation Mayo}$$

où  $C_{tr}$  - constante de chaîne de transfert

$X_{n,0}$  - degré de polymérisation à  $t=0$

$[M]_0$  - quantité initiale de monomère (mol)

$[CTA]_0$  - quantité initiale d'agent de transfert (mol)

$X_{n,0}$  est déterminé à partir de la masse molaire à la conversion à 0 et divisé par la masse molaire du monomère utilisé.

### IV-2.3. Agents de transfert de chaîne

Dans la formule [4.1](#),  $Z$  et  $R_1$  peuvent avoir une très large gamme. En particulier, en fonction du groupe  $Z$ , on trouve les dithioesters, dithiocarbamates, trithiocarbamates et xanthates.

#### IV-2.3.1. Dithioesters

Les différents dithioesters ([4.1](#),  $Z = \text{aryl, alkyl}$ ) ont été largement testés dans la polymérisation du RAFT par Rizzardo et al. [12]. Les polymérisations ont été effectuées en masse, en solution, en suspension ainsi qu'en émulsion avec du styrène, du méthacrylate de butyle, du méthacrylate d'hydroxyéthyle et d'autres monomères puisque cette méthode a un privilège par rapport aux autres, celui d'être actif vis à vis d'une large gamme de monomères, y compris les monomères fonctionnels. Les amorceurs utilisés étaient du type azo ou bien peroxy, car ils n'ont pas les limitations particulières à cause du solvant ou de la température de réaction. La plupart des polymères obtenus ont une polymolécularité excellente mais, dans certains cas, avec une basse conversion après un temps de polymérisation assez long.

Les auteurs [12] remarquent que le groupe homolytique  $R_1$  dans la molécule [4.1](#) doit permettre que le radical partant  $R_1\cdot$  puisse efficacement réamorcer une polymérisation radicalaire. C'est le cas, par exemple, avec le groupe cumyle, cyanoisopropyle.

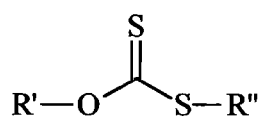
Ces dithioesters ont été utilisés également dans la synthèse de copolymères à blocs di- ou tribloc contenant différentes fonctionnalités par voie du RAFT en masse ou en solution [23]. Les polymères ont des distributions des masses molaires très étroites.

Les différents dithiobenzoates ont été testés dans la polymérisation en miniémulsion en présence des tensioactifs ioniques et non ioniques par Brouwer et al [24]. De bons résultats ont été obtenus en présence des tensioactifs non ioniques. En utilisant des tensioactifs non ioniques, la polymérisation contrôlée du styrène et des méthacrylates a été obtenue avec des masses molaires prévues et des polymolécularités au dessous de 1.2. Pour les tensioactifs anioniques et cationiques utilisés, les auteurs ont remarqué que ces derniers ne peuvent pas conserver la morphologie des gouttelettes pendant la réaction.

#### IV-2.3.2.Xanthates

Les xanthates sont largement utilisés dans les travaux de Charmot et al.[25,26] permettant d'obtenir des polymères à blocs.

Les xanthates de formule générale (4.2) sont inertes dans les polymérisations avec les monomères (méth)acryliques et styréniques à cause de la conjugaison de la paire oxygène avec la double liaison C=S. Cependant, ils sont très réactifs dans la polymérisation de l'acétate de vinyle (AcV).



4.2

Le composé (4.2) où R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et R''=CH<sub>2</sub>CN étudié par Rizzardo et al. [27] dans la polymérisation en masse de l'AcV montre de bonnes caractéristiques à températures de polymérisation élevées (100°C). Une température élevée favorise la fragmentation. Ce composé produit des radicaux primaires électrophiles très réactifs (CH<sub>2</sub>CN) qui réagissent efficacement avec un monomère nucléophile tel que l'AcV.

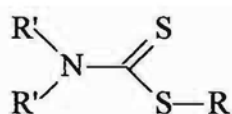
Les différents xanthates ont été étudiés lors de la polymérisation de l'acide acrylique par Döerr [28]. L'influence du degré de substitution de R'' dans la molécule d'agent de transfert a été montré. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> et R''=CH(CH<sub>3</sub>)Ph. En revanche, si R''=CH<sub>2</sub>Ph la polymérisation n'est pas vraiment contrôlée,

alors qu'avec  $R''=C(CH_3)_2Ph$  le retard de polymérisation dû au groupe partant très stable a été observé.

L'acide acrylique a été polymérisé dans différents solvants (méthanol, éthanol, i-propanol, eau) en présence de xanthate, où  $R'=C_2H_5$  et  $R''=C(CH_3)(COOC_2H_5)_2$ . La conversion complète est obtenue au bout de 1 heure dans l'alcool et au bout de 10 minutes dans l'eau. Le remplacement de groupement O-éthyle par les groupes alkyles plus hydrophiles n'a pas d'effet sur les caractéristiques du polymère final.

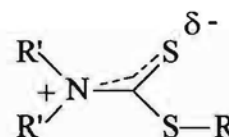
#### IV-2.3.3. Dithiocarbamates

Selon Rizzardo et al. [29] les N,N-dialkyl dithiocarbamates (**4.3**) sont moins efficaces dans des polymérisations de RAFT à cause de la délocalisation de la paire d'électrons de l'azote avec le groupe thiocarbonyl comme cela est montré dans la formule **4.4**.



**4.3**

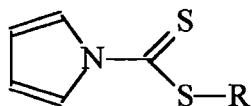
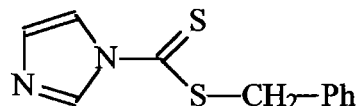
- a)  $R = CH_2Ph$ ;  $R' = C_2H_5$   
 b)  $R = C(CH_3)_2CN$ ;  $R' = CH_3$



**4.4**

Ceci réduit le caractère de double liaison dans  $C=$  ce qui rend difficile la réaction d'addition d'un radical.

Les dithiocarbamates où la paire d'électrons de l'azote est engagée dans un système aromatique, diminuant l'effet de résonance avec groupe thiocarbonyl, sont de bons agents de RAFT. Comme exemples, on peut citer les dithiocarbamates dérivés du pyrrole (**4.5**) et de l'imidazole (**4.6**).


**4.5**

**4.6**

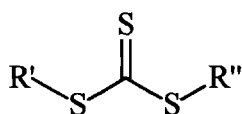
- a) R = CH<sub>2</sub>Ph  
 b) R = C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN

Ces composés se sont avérés efficaces dans la polymérisation du styrène et des esters (méth)acryliques pour produire des polymères de masse molaire prédéterminée et avec une distribution des masses molaires étroite.

Les dithiocarbamates (**4.5**) et (**4.6**) ont été utilisés pour préparer aussi des copolymères à blocs. La possibilité de rallonger la chaîne de polymère avec différents monomères démontre le caractère vivant de la polymérisation et indique que le produit se compose principalement de chaînes de polymère terminées par dithiocarbamate qui peuvent être réactivées. Dans le PMMA, la présence du groupe de dithiocarbamate a été prouvée par RMN <sup>1</sup>H [29].

#### IV-2.3.4. Trithiocarbonates

Rizzardo et al ont aussi été montrés que les trithiocarbonates (**4.7**) sont des agents de transfert efficaces pour le RAFT [11].


**4.7**

- a) R' = CH<sub>3</sub>; R'' = C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN  
 b) R' = CH<sub>3</sub>; R'' = CH(Ph)COOH  
 c) R' = R'' = CH<sub>2</sub>Ph  
 d) R' = R'' = CH(CH<sub>3</sub>)Ph

Les trithiocarbonates (**4.7**) peuvent être préparés soit avec deux groupements différents (**4.7a** et **4.7b**) ou identiques (**4.7c** et **4.7d**). Par exemple, l'agent de transfert (**4.7a**) devrait mener à des polymères de structure (**4.8**), tandis que (**4.7c**), permet la croissance bidirectionnelle de la chaîne (**4.9**) (cf. Schéma IV-2.) [30].

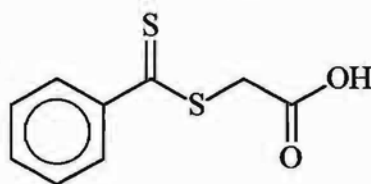


On s'attend également à ce que la température élevée favorise la fragmentation. Les meilleurs résultats pour la polymérisation de l'acétate de vinyle ont été obtenus à 100°C (largement au dessus de sa température d'ébullition) en utilisant un xanthate comme agent de transfert [17].

La constante de transfert de chaîne ( $C_{tr}$ ) du composé (4.1) dépend de la nature du groupement  $R_1$  et, en particulier, de sa tendance à se fragmenter. De plus, la stabilité des radicaux  $R_1\cdot$  et leurs facteurs stériques jouent un rôle important, en effet, les  $C_{tr}$  diminuent en fonction du degré de substitution du carbone : tertiaire  $\gg$  secondaire  $>$  primaire.

### IV-3. POLYMERISATION EN PRESENCE D'UN AGENT DE TRANSFERT EN PROCEDE DU RAFT

Pour notre étude dans la polymérisation contrôlée en procédé RAFT, nous avons utilisé l'agent de transfert commercial, S-thiobenzoyl-thioglycolique acide, (CTA1, 4.10).



**4.10**

#### IV-3.1. RAFT en masse

La polymérisation a été effectuée dans un tube de Schlenk en verre épais. Ce réacteur est conditionné par 3 cycles vide-argon, avant d'être chargé. Les différents réactifs sont préalablement dégazés sous azote avant d'être introduits dans le réacteur. Le milieu est homogénéisé par agitation magnétique. Le réacteur est plongé dans un bain d'huile à 110°C.

En utilisant le S-thiobenzoyl-thioglycolique acide, 4.10, comme agent de transfert, la polymérisation du styrène en masse à 110°C a été fait, en utilisant un rapport de concentrations [styrène] : [CTA1] : [AIBN] = 300 : 10 : 1. L'évolution de la masse molaire en nombre ( $M_n$ )

en fonction de la conversion est linéaire et en bon accord de celle à calculée (cf. Figure IV-2.), ce que signifie le caractère contrôlé des chaînes en croissance. Le polymère obtenu a une polydispersité ( $PDI = M_w/M_n$ ) étroite tout au long de la polymérisation et elle diminue si la conversion du monomère augmente.

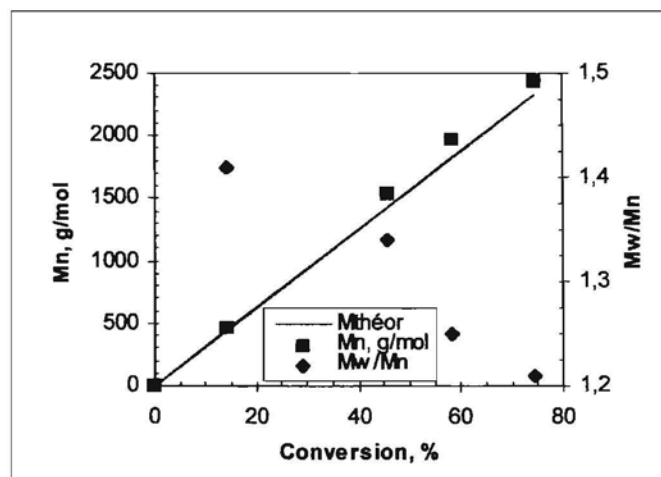


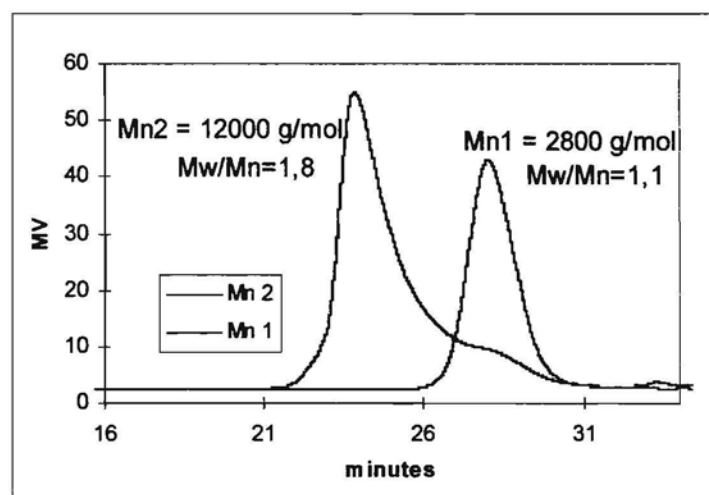
Figure IV-2. Polymérisation du styrène en masse

La polymérisation du styrène en masse est longue. Après 45 heures de réaction la conversion atteint 74 % et le polymère formé est très visqueux.

En utilisant l'équation de Mayo pour ce système, nous avons calculé une constante de transfert initiale  $C_{tr}$  égale à 48 [12]. Cette valeur assez faible provient du caractère assez peu labile du groupe partant  $^{\circ}\text{CH}_2\text{COOH}$ . Le résultat général indique que l'agent de transfert de chaîne **4.10** peut contrôler la polymérisation radicalaire du styrène en masse qui mène à obtenir le polymère défini.

Le polystyrène obtenu est purifié pour se débarrasser de l'agent de transfert et du styrène qui n'avaient pas été consommés complètement. D'abord, le polymère est dissous dans le toluène puis il a été précipité dans le méthanol. Les précipités sont filtrés et séchés sous vide. Une poudre rose a été obtenue. Après purification, la masse molaire du polystyrène est de 2800 g/mol et l'indice de polymolécularité - de 1.1. Il est très probable que toutes les chaînes aient un groupement de thiobenzoyl à l'extrémité et puissent être étendues par transfert dégénéralif quand un deuxième monomère est ajouté. Cela a été vérifié expérimentalement en ajoutant de nouveau du styrène. Les résultats sont donnés dans la Figure IV-3. et dans le Tableau IV-1. La deuxième réaction est plus rapide et au bout de 24 heures, la conversion du styrène atteint 80 %.





**Figure IV-3.** Chromatogrammes de GPC : extension de la chaîne dans la polymérisation du styrène en masse.

Cependant, la présence des basses masses molaires dans le chromatogramme de GPC est une indication de l'existence des chaînes mortes qui ne peuvent pas être évitées en utilisant un procédé de transfert réversible.

**Tableau IV-1.** Résultats de la polymérisation du styrène en masse pour la deuxième étape

Temps, h	Conversion, %	$M_n$ théor, g/mol	$M_n$ exp, g/mol	$M_w/M_n$
0	0	2800	2800	1.1
1	32	8800	6000	1.4
4.5	58	13600	9700	1.7
9	63	-	-	-
24	80	17500	12100	1.8

En général, pour la deuxième étape de la polymérisation les masses molaires expérimentales sont plus petites que celles calculées mais la linéarité de la courbe  $M_n = f(\text{conversion})$  est conservée. L'indice de polymolécularité ( $M_w/M_n$ ) augmente avec l'augmentation de la conversion et, pour le polymère à la fin de la polymérisation, est de 1.8. Dans cette polymolécularité, nous avons inclus le pic de chaînes en croissance et le pic de petites masses. Le fait que les masses théoriques soient plus petites que les masses expérimentales est un peu surprenant : en présence de chaînes mortes de basses masses, on s'attend à ce que les hautes masses en croissance soient plus grandes que les masses théoriques. Il est probable que dans le calcul des masses théoriques, la contribution de

l'amorceur décomposé et de l'autoamorçage thermique qui n'est pas incluse ( $Mn_{th} = MON/(CTA + \text{amorceur décomposé} + \text{amorçage thermique})$ ) devienne suffisamment importante.

Le polystyrène obtenu après la première étape de la polymérisation en masse est ensuite purifié : il nous servira comme prépolymère dans les études de polymérisation en miniémulsion.

## IV-3.2. Polymérisation du RAFT en émulsion

### IV-3.2.1. Polymérisation du styrène en présence du tensioactif classique (SDS)

La polymérisation RAFT en émulsion a été faite en procédé *batch* comme la polymérisation conventionnelle. L'agent de transfert (CTA, **4.10**) a été dissous dans le styrène, et la solution organique rouge a été suspendue dans la solution aqueuse de dodecyle sulfate de sodium (SDS) comme tensioactif et de persulfate de potassium (KPS) comme amorceur. Dans l'eau, le **4.10** est insoluble à pH neutre. La polymérisation est très lente et le caractère contrôlé est observé. Après 30 heures de réaction, la conversion atteint 50 % accompagnée de beaucoup de floc (>40 %). La constante de transfert initiale pour ce système a été trouvée autour de 7.

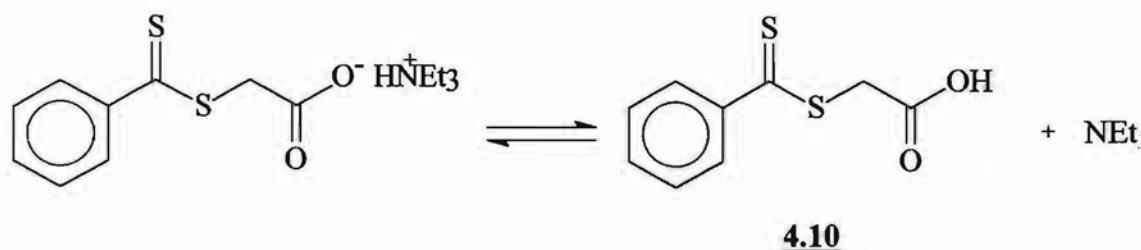
La diffusion du CTA1 dans la phase aqueuse a été améliorée en utilisant la forme anionique de CTA1 à l'aide de  $Na_2CO_3$  (à pH 9.5). Malheureusement, dans la phase aqueuse, on a trouvé que le sel du CTA1 s'oxyde facilement avec le KPS, donnant  $CO_2$ ,  $CS_2$  et d'autres produits organiques.

Ainsi, le travail ultérieur a été effectuée en utilisant le 2,2'-azobis(2-méthylpropionamide) dihydrochloride, V50, comme amorceur diazo soluble dans l'eau. Aucun caractère vivante n'a été observé en utilisant le CTA1 sous forme de sel de sodium avec V50 comme amorceur. Pour le système étudié, le CTA1 (**4.10**) est donc mauvais agent de transfert.

### IV-3.2.2. Polymérisation du styrène en présence du tensioactif cationique (CTAB)

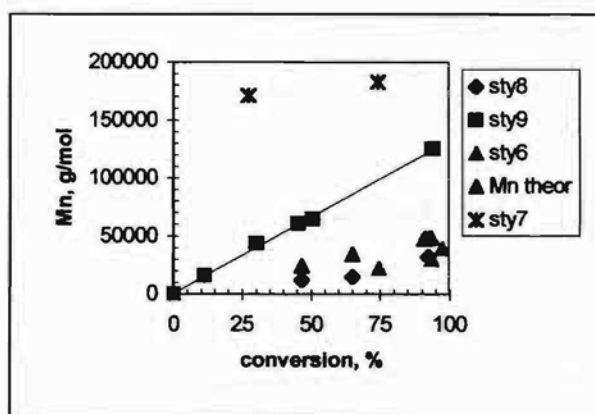
Comme CTA1 est un mauvais agent de transfert, les radicaux peuvent rentrer dans des particules ou des micelles sans subir le transfert, suivi de polymérisation non contrôlée dans les

particules. Nous avons rendu le CTA1 soluble dans les phases aqueuse et organique en préparant son sel de triéthyle amine. Ce sel est un composé légèrement soluble en phase aqueuse, et il se dissocie aisément pour donner le CTA1 soluble dans la phase organique et le triéthylamine (cf. Schéma IV-4.).



**Schéma IV-4.** La dissociation du sel de triéthyle d'amine de l'agent de transfert **4.10**

Pour l'étude suivante nous avons utilisé un tensioactif cationique (bromure de cetyl triméthylammonium, CTAB) à la place du SDS, en raison des problèmes de floculation que l'on peut rencontrer avec un tensioactif anionique et un amorceur cationique. Nous avons étudié l'influence de la quantité d'amorceur sur l'évolution de la masse molaire de polymère. Les résultats obtenus sont montrés dans la Figure IV-4.



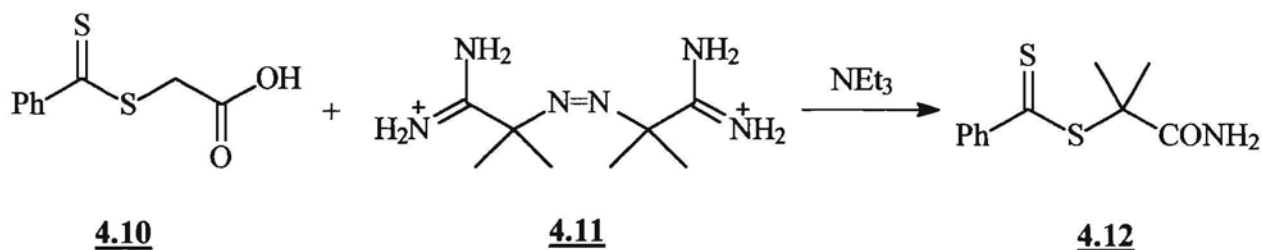
**Figure IV-4.** Masse molaire en fonction de la conversion pour des quantités différentes d'amorceur dans la polymérisation du styrène ( $[S] = 190 \text{ g/l}$ ,  $[S]/[4.10] = 500$ ,  $[NEt3]/[4.10] = 1$ ,  $[CTAB] = 3 \text{ g/l}$ ). sty 7 -  $[4.10]/[V50] = 1/0.25$ , sty 8 -  $[4.10]/[V50] = 1/1$ , sty 6 -  $[4.10]/[V50] = 1/3$ , sty 9 -  $[4.10]/[V50] = 1/20$

Il faut des quantités d'amorceur élevées (sty9) pour observer une croissance linéaire de la masse molaire en fonction de la conversion. La constante de transfert pour ce système est de 100 ce que signifie que la masse molaire initiale est très proche à zéro. Cependant, le système n'est pas vivant à cause de la présence des chaînes mortes et son indice de polymolécularité est

très élevé (PDI = 3 à 94 % de conversion). Pour des polymérisations avec une quantité d'amorceur plus petite, le PDI atteint 10 à conversions élevées et les distributions de masses molaires sont bimodales.

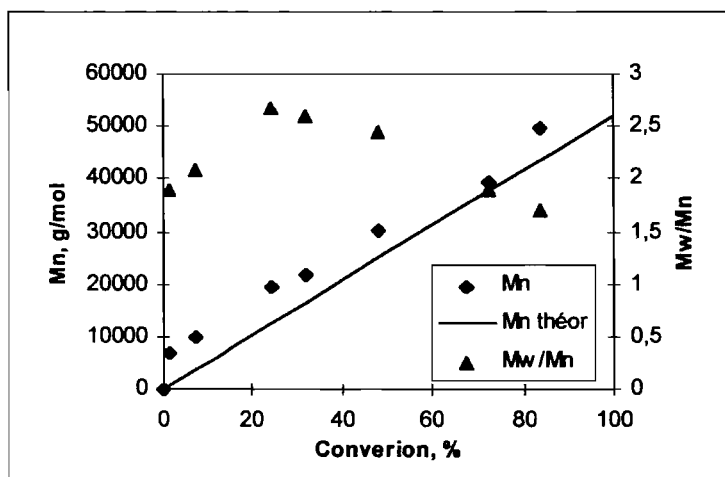
#### IV-3.2.3. Préparation d'un autre agent de transfert *in situ*

Afin d'améliorer le contrôle, un nouvel agent de transfert a été préparé *in situ* en chauffant un grand excès de l'amorceur V50 (**4.11**) avec CTA1 (typiquement 10 : 1) à 95°C pendant 2-3,5 h en absence du monomère (cf. Schéma IV-5). A cette température, l'amorceur se décompose rapidement en radicaux qui transfèrent au CTA1. Le milieu réactionnel est légèrement basique, en raison de la présence de la triéthylamine. Les groupes guanidines s'hydrolysent rapidement à ce pH en amide. En général nous n'avons pas isolé le CTA2 (**4.12**), mais il a été ajouté directement aux autres composants de la recette d'émulsion. La quantité résiduelle de V50 dans le mélange avec CTA2 est habituellement suffisante pour démarrer la polymérisation.



**Schéma IV-5.** Préparation d'un nouvel agent de transfert CTA2 *in situ*

En utilisant CTA2, la polymérisation semble être contrôlée comme montré dans la Figure IV-5. L'augmentation de la masse molaire avec la conversion est linéaire, et les indices de polymolécularité sont faibles. En plus, il y a une cohérence satisfaisante entre les masses molaires théoriques et expérimentales.



*Figure IV-5. Suivi de la masse molaire en fonction de la conversion au cours du temps mettant en évidence le caractère contrôlé de la polymérisation*

A la fin de la polymérisation, un latex avec 15 % de taux de solide et sans floc est obtenu. La taille des particules est de 339 nm et la polydispersité 0,09 (mesurée par DDL). La constante de transfert initiale  $C_{tr}$  pour ce système est de 11.

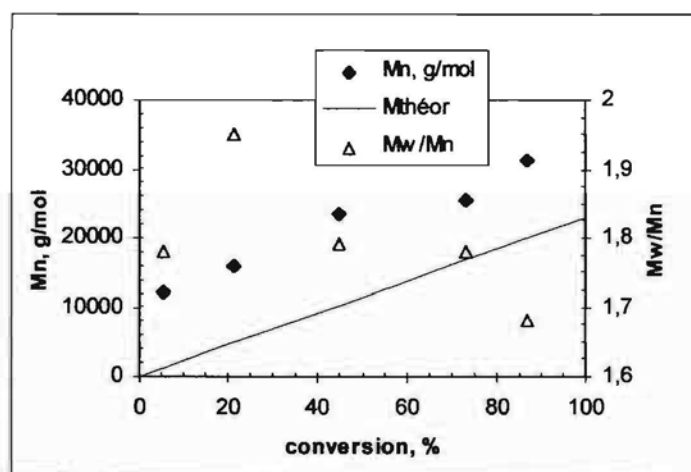
### IV-3.3. RAFT en miniémulsion

En polymérisation en miniémulsion [31], les gouttelettes de monomère ont une taille inférieure au micron. Elles développent une aire spécifique suffisamment grande pour capter des radicaux et sont donc des sites de polymérisation. L'émulsion de monomère doit être préparée dans des conditions spéciales d'agitation (par exemple sonication ou ultrafluidisation) et l'addition d'un cotensioactif comme l'hexadécanol ou l'hexadécane est nécessaire à sa stabilisation.

Finalement, la période de nucléation n'a pas lieu en polymérisation en miniémulsion, puisque les sites de polymérisation existent avant que ne démarre la réaction. La polymérisation en miniémulsion est généralement caractérisée par une période plus longue d'amorçage et une distribution de taille des particules étalée. De plus, il semble plus aisé d'obtenir de grosses particules [32].

## IV-3.3.1. Miniémulsion en présence de CTA1

Pour augmenter l'efficacité de l'agent de transfert, le procédé de miniémulsion a été appliqué. En utilisant CTA1 **4.10** (sty 3m) avec SDS comme tensioactif et l'hexadecane comme cotensioactif en miniémulsion, la conversion finale est 87 % après 24 h et le latex obtenu est stable sans formation du floc. Les masses croissent linéairement avec la conversion mais elles sont fortement au-dessus de la valeur théorique, même à des conversions élevées (cf. Figure IV-6.). C'est une indication qu'un petit nombre de chaînes ont été formées, c.-à-d., que l'amorceur a eu une efficacité basse. La constante de transfert initiale pour ce système est calculée autour de 2. Il semble que l'agent de transfert ne soit pas entièrement consommé avant conversion complète du monomère.



**Figure IV-6.** Masse molaire et polydispersité en fonction du temps dans la polymérisation en miniémulsion (sty3m)

Au niveau de la stabilité des miniémulsions, des résultats contraires ont été observés par Brouver et al [24] en présence soit de SDS, soit d'un tensioactif cationique (CTAB). Les miniémulsions sont stables après la sonification mais une séparation des phases se produit 10-20 minutes après avoir commencé la polymérisation. Pour stabiliser la miniémulsion, ils ont trouvé une voie alternative en présence de tensioactifs non ioniques.

Nous avons remplacé le tensioactif SDS par un de nos tensioactifs réactifs. C'est un tensioactif anionique monoréactif succinique (ABS, **2.5c**, cf. Chapitre 2). Cette fois, aucun contrôle des masses molaires n'a été observé et de plus, pendant la polymérisation, la miniémulsion devient instable.

### IV-3.3.2. Miniémulsion en présence de prépolymère

Dans le premier cas, nous avons utilisé le prépolymère du polystyrène ( $M_n=2800$  g/mol et  $M_w/M_n=1.1$ ) obtenu en polymérisation en masse (cf. Chapitre IV-3.1.) et le SDS comme tensioactif. On peut supposer que si toutes les extrémités de chaînes ont un groupe thiobenzoyl, ces chaînes peuvent être étendues par ajout de nouvelle portion du monomère en miniémulsion. Le cotensioactif (hexadecanol ou hexadecane) n'est pas utilisé, car nous avons supposé que le prépolymère jouera le rôle du composé hydrophobe. Des quantités différentes de SDS ont été mises en jeu. L'amorceur utilisé est le 4,4'-azobis(4-cianovalérique acide), V501 qui est peu soluble dans l'eau. Les conditions expérimentales pour les latex à 10 % de taux de solide et les caractéristiques des latex finaux sont réunies dans le Tableau IV-2.

**Tableau IV-2. Résultats de polymérisation du styrène en miniémulsion à 85°C en présence de prépolymère et de SDS comme tensioactif, 10 mg de V501 comme amorceur**

Manip	SDS, g/l	D, <sup>a)</sup> nm	PDI <sup>b)</sup>	$N_p \cdot 10^{16}/l$	conv., %	$M_n$ , g/mol	$M_w/M_n$	Temps , h
Sty7m	5	127	0.18	6.3	76.7	58400	3.3	7.5
Sty10m	1.5	261	0.14	0.2	25.8	22800	1.27	30
Sty11m	2.05	253	0.15	0.1	13.2	12800	1.11	23
Sty12m	2.5	153	0.18	3.3	71.3	43600	2.59	30

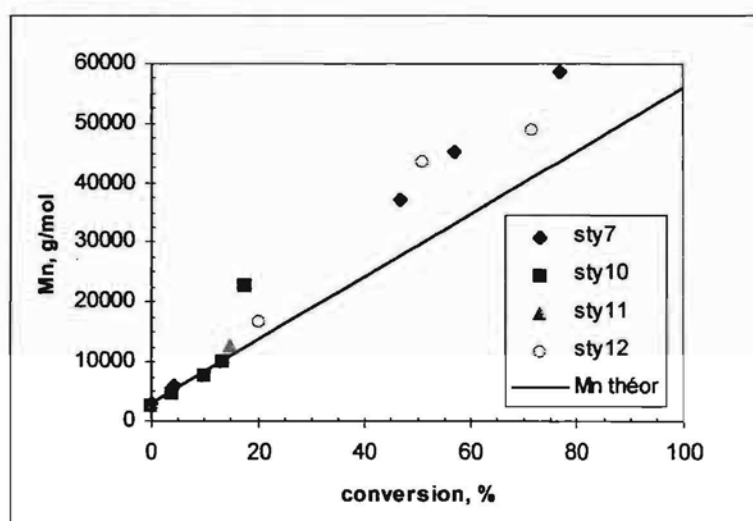
<sup>a)</sup> et <sup>b)</sup> -valeurs obtenus par DDL

Dans tous les cas, des latex stables et un peu colorés (roses) sont obtenus avec des conversions de monomère différentes. Quand la quantité du SDS est  $< [CMC]$ , (Sty10m, Sty 11m), la conversion est très basse (25 %) même après un long temps de réaction. La taille des particules dépend de la quantité de SDS utilisée pour des concentrations d'amorceur et de prépolymère constantes. Si la concentration du SDS augmente dans le milieu réactionnel la taille des particules diminue et la vitesse de polymérisation est plus grande.

Les latex sont polydisperses, car la distribution des tailles des particules est large (PDI de 0.14 à 0.18, résultats obtenus par DDL). La morphologie des particules a été observée par microscopie électronique à transmission. Les photos obtenues permettent de confirmer

l'analyse DDL, et montrent que les particules de polymère formées sont sphériques avec une distribution de taille très large.

Les masses molaires en fonction de la conversion pour ces polymérisations sont montrées dans la Figure IV-7. On voit que jusqu'à la conversion d'environ 20 % la masse molaire expérimentale est en bon accord avec la masse molaire théorique. De plus, pour ces conversions, l'indice de polydispersité est de 1.1 et jusqu'à 1.3. Les polymères aux conversions plus élevées ont un indice de polymolécularité de 2 au 3 et les masses molaires sont plus grandes que les masses théoriques.



*Figure IV-7. Suivi de la masse molaire en fonction de la conversion pour les différentes concentrations de SDS*

#### IV.3.3.4. Polymérisation en présence des tensioactifs réactifs

Ensuite, nous avons testé aussi un des tensioactifs réactifs (VBS, [2.9](#), cf. Chapitre 2) en présence du prépolymère (cf. Chapitre IV-3.1) et de différents amorceurs. Les conditions expérimentales pour les latex à 10 % de taux de solide et les caractéristiques des latex finaux sont réunies dans le Tableau IV-3.

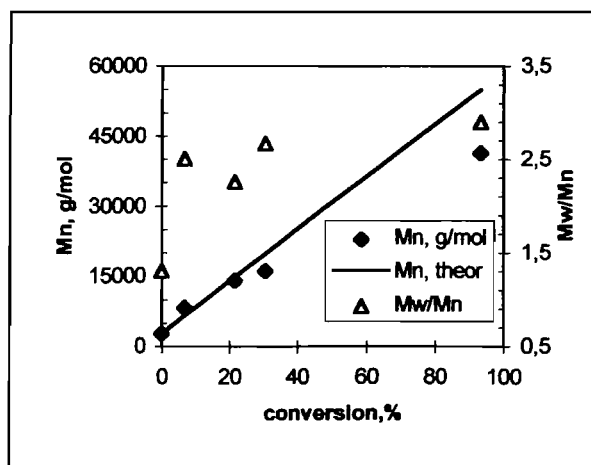


**Tableau IV-3.** Résultats de polymérisation du styrène en miniémulsion à 85°C en présence de prépolymère et de VBS comme tensioactif réactif, et de différents amorceurs

Manip	TA, g/l	Amorceur, mg	D, <sup>a)</sup> nm	PDI <sup>b)</sup>	Np*10 <sup>16</sup> /l	conv., %	Mn, g/mol	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	Temps, h
sty17m	VBS, 0.45	KPS, 10	199	0.15	1.9	93.3	41300	2.9	15.5
sty18m	VBS, 0.45	AIBN, 10	157	0.19	2.1	43.4	69000	9.5	23
sty21m	VBS, 0.45	V501 10	225	0.07	0.4	29.8	54700	5.2	23
sty23m	VBS, 0.45	V50, 10	215	0.09	1.1	69.3	46200	3.4	23

<sup>a)</sup> et <sup>b)</sup> -valeurs obtenus par DDL

Les meilleurs résultats de polymérisation sont obtenus en présence d'amorceur hydrosoluble (KPS, V50). La conversion de la polymérisation **sty17m** en présence de KPS atteint 93 % au bout de 15 heures alors que les autres polymérisations ont une conversion plus basse même après un temps de polymérisation plus long. Il semble que le KPS comme amorceur soit mieux adapté pour ce système. Dans ce cas, on observe une croissance linéaire de la masse molaire en nombre (Mn) en fonction de la conversion (cf. Figure IV-8.).

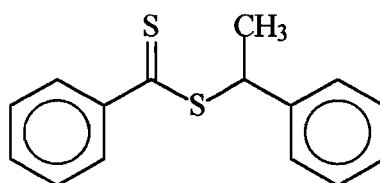


**Figure IV-8.** Masse molaire et l'indice de polymolécularité en fonction de la conversion dans la polymérisation en miniémulsion du styrène en présence de *VBS* comme tensioactif réactif et de *KPS* comme amorceur (*sty17m*)

La constante de transfert pour ce système est de 530 ce qui signifie que la masse molaire initiale est très proche à 2800 g/mol (masse molaire initiale de prépolymère utilisé). Cependant, on observe des indices de polymolécularité élevés dus à la présence des chaînes mortes.

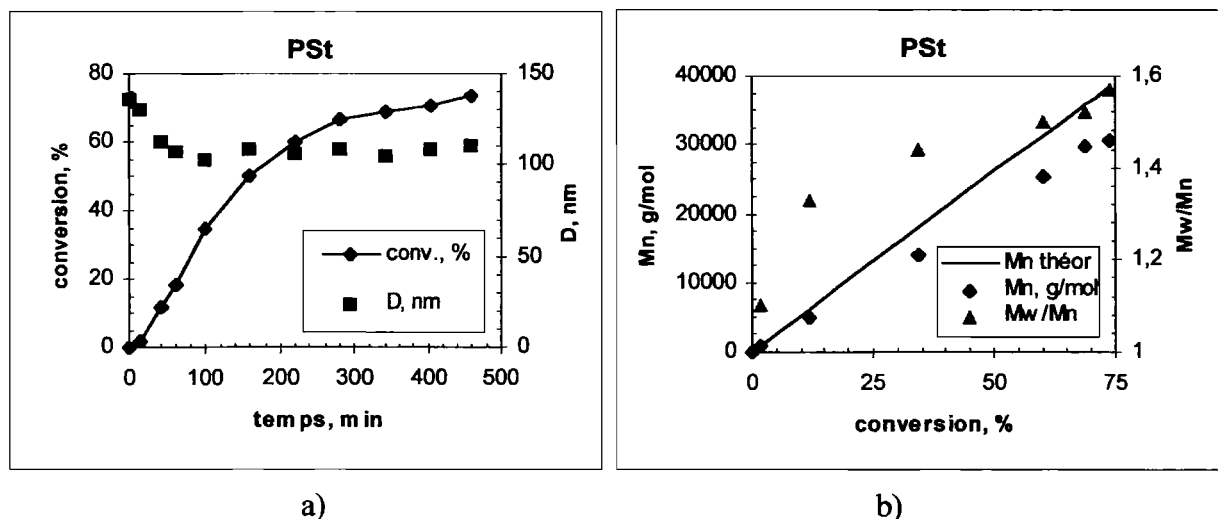
#### IV-3.3.4. Polymérisation en miniémulsion en présence d'un autre agent de transfert

Un agent de transfert (**4.13**) a été préparé en utilisant la méthode décrite dans la littérature [28]. Pour cet agent de transfert, la fragmentation du groupe homolytique  $\text{PhC}(\text{CH}_3)$  est plus efficace que celle du groupe  $\text{CH}_2\text{COOH}$  (**4.10**).



**4.13**

En présence de **4.13**, de SDS comme tensioactif et de l'hexadécane comme hydrophobe une miniémulsion stable a été obtenue après sonification. Elle reste stable pendant la polymérisation. Par plusieurs analyses des prélèvements successifs, il est possible de suivre le déroulement de la réaction. Les résultats de la polymérisation réalisée avec le **4.13** comme agent de transfert sont présentés dans la Figure IV-9. a) et b). Dans le cas a), la conversion du monomère en fonction du temps et l'évolution de la taille des particules en fonction du temps sont montrés. La taille des particules au cours de la polymérisation ne varie pas (autour de 110 nm) ce qui signifie que la polymérisation a bien lieu dans les gouttelettes de monomère.

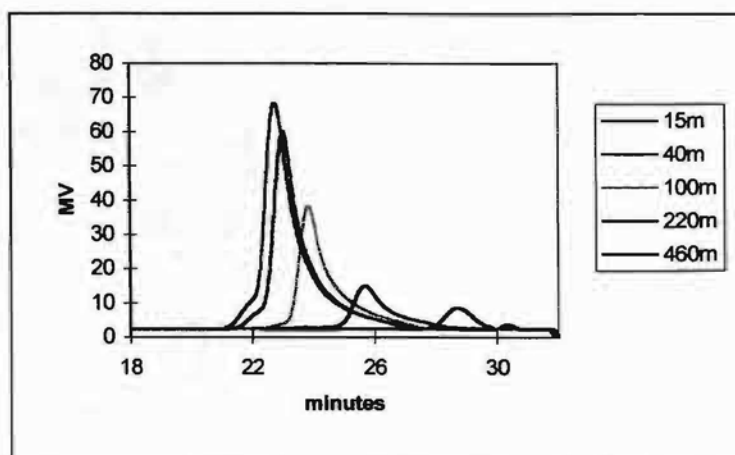


**Figure IV-9.** Suivi du déroulement de la polymérisation en miniémulsion en présence de 4.13

- a) la conversion du monomère et la taille des particules en fonction du temps ;  
 b) la masse molaire et la polydispersité en fonction de la conversion

Les résultats de SEC sont présentés dans la Figure IV-9. b). La linéarité de la courbe  $M_n = f(\text{conversion})$  permet de mettre en évidence le caractère contrôlé de la polymérisation. Les masses molaires expérimentales sont légèrement plus basses que les masses molaires théoriques calculées. A la fin de la polymérisation, le rapport entre la masse molaire théorique et la masse molaire obtenue est de 1.25. L'indice de polymolécularité est de 1.6, ce qui nous permet de penser que des réactions de terminaison ont eu lieu. La constante de transfert initiale pour ce système est calculée à 5200, ce qui est plus grand que ce que l'on pourrait raisonnablement attendre.

Le chromatogramme de SEC (cf. Figure IV-10.) montre l'évolution des masses molaires au cours du temps. Les masses molaires les plus grandes se déplacent vers la gauche en accord avec le caractère vivant de la polymérisation.



**Figure IV-10.** Chromatogrammes de GPC de polymérisation du styrène en miniémulsion en présence de **4.13** comme agent de transfert

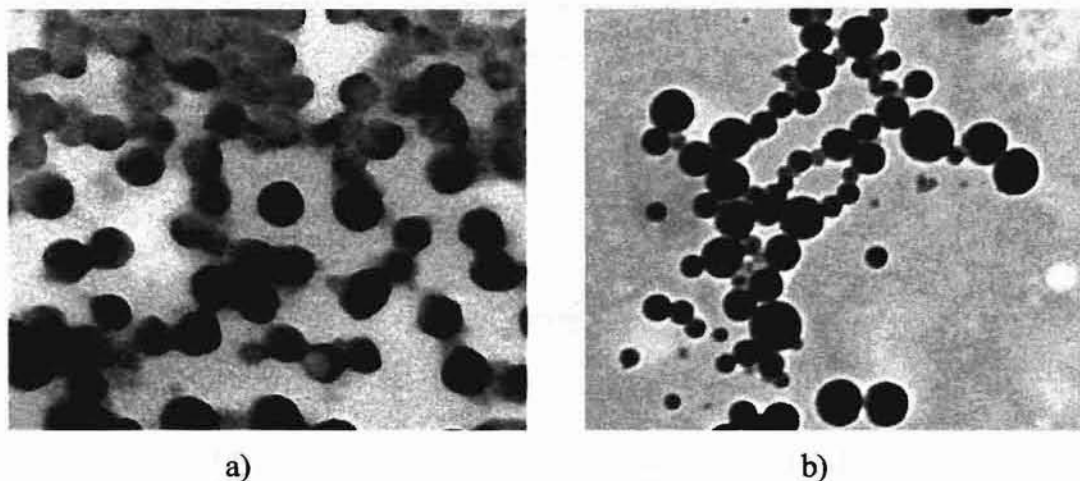
Les caractéristiques finales du latex (**sty30m**) sont rassemblés dans le Tableau IV-4.

**Tableau IV-4.** Caractéristiques finales du latex obtenu par polymérisation en miniémulsion du styrène en présence de l'agent de transfert **4.13**

Manip	D, <sup>a)</sup> nm	PDI <sup>b)</sup>	Np*10 <sup>16</sup> /l	conv., %	Mn, g/mol	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	temps, h
<b>sty30m</b>	110	0.08	9.5	75	30700	1.6	7

<sup>a)</sup> et <sup>b)</sup> déterminé par la DDL

Les résultats obtenus par DDL indiquent une taille de particules de 110 nm et le latex final est monodisperse alors que les photos obtenues par MET montrent que les particules de polymère formées sont sphériques et que la distribution des tailles est large. On observe deux populations de particules (cf. Figure IV-11.).



**Figure IV-11.** Photos de MET pour l'expérience *sty30m*

*a) au début de la polymérisation (conversion 11 %) (agrandissement 88 000 x)*

*b) à la fin de la polymérisation (conversion 75 %) (agrandissement 53 000 x)*

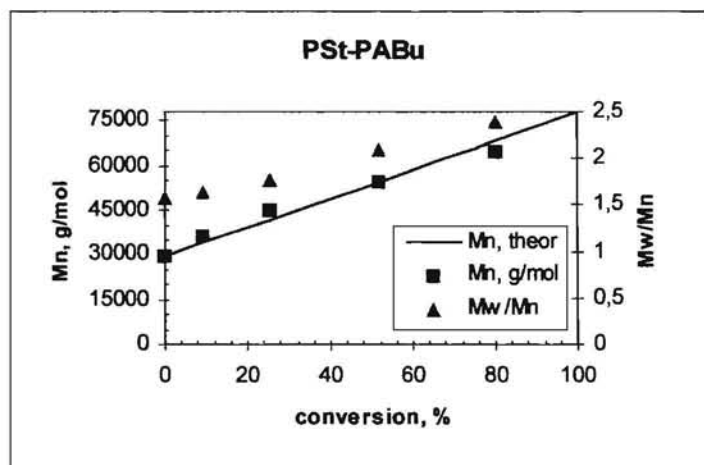
Nous avons fait une expérience en miniémulsion en présence de **4.13** et d'un tensioactif réactif dont la CMC est très proche de la CMC du SDS et avec lequel de bons résultats ont été obtenus en miniémulsion classique [33] : le vinyl benzyle sulfosuccinique, VBSS. Au bout de 70 minutes de réaction, la conversion atteint 7 % et la taille des particules est  $>1 \mu\text{m}$  : la miniémulsion dévient instable. On observe une séparation de phases.

#### IV-3.4. Copolymères à Blocs

La miniémulsion ayant un caractère vivant a été utilisée pour obtenir des polymères à blocs. Ceci a été fait par deux polymérisations successives en batch où la miniémulsion préparée (*sty30m*) sert de semence à la deuxième polymérisation. Le deuxième monomère (ABu) a été ajouté en semicontinu sur une certaine période, juste après que le premier monomère ait atteint une conversion totale. Le copolymère à bloc PS-PABu a été ainsi synthétisé. Une conversion de 80 % est atteinte au bout de 9 heures de polymérisation. Les résultats obtenus par DDL pour le latex final montrent que le latex est monodisperse ( $\text{PDI} = 0.06$ ) et la taille des particules est de 118 nm.

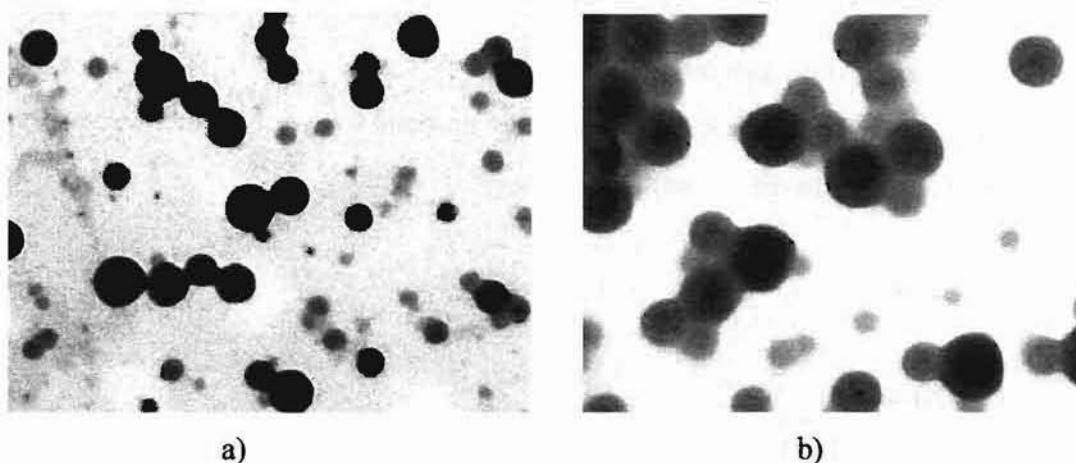
L'évolution des masses molaires et leur distribution en fonction de la conversion est montrée dans la Figure IV-12. D'après ces résultats, on voit bien le caractère vivant du polymère à bloc car les masses molaires expérimentales sont en bon accord avec les masses

molaires calculées. Par contre, l'indice de polymolécularité augmente avec la conversion ce qui nous permet de conclure qu'il y a des réactions de terminaison.



**Figure IV-12.** Les résultats de polymérisation pour la synthèse des copolymères à bloc PS-PABu

La morphologie des particules a été observée par microscopie (cf. Figure IV-13.). Les particules de copolymère sont sphériques avec une distribution large des tailles.



**Figure IV-13.** Photos de MET du copolymère à bloc PS-PABu

a) au bout de 3 h de réaction (conversion 36 %) (agrandissement 53 000 x)

b) à la fin de la polymérisation (conversion 80 %) (agrandissement 88 000 x)

Ces résultats nous montrent qu'à partir de l'agent de transfert **4.13** on peut obtenir des homopolymères et les copolymères à blocs avec une masse molaire contrôlée et un indice de polymolécularité étroit qui augmente dans le cas de copolymères à blocs à cause des réactions de terminaison.

### IV-3.5. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons donc montré qu'un système à base de différents agents de transfert (4.10, 4.12 et 4.13) permettait de contrôler la polymérisation radicalaire en masse, en émulsion ou en miniémulsion en présence de tensioactifs classiques ou de surfmers. On a pu obtenir des dispersions stables en procédé batch. Les différents critères présentés par cette polymérisation (la masse molaire mesurée en accord avec la masse molaire théorique calculée; une évolution de la masse molaire linéaire en fonction de la conversion; un indice de polymolécularité étroit) permettent de mettre en évidence le caractère contrôlé de cette polymérisation.

Le choix de Z et R<sub>1</sub> (4.10-4.13) joue un rôle important dans le succès du processus RAFT. Le groupe stabilisant de radicaux (Z = phényle) active la double liaison C=S vers l'addition radicalaire et ce groupe augmente cette vitesse d'addition. Le groupe homolytique R'' doit être très efficace pour faciliter la fragmentation et cette efficacité dépend de la stabilité des radicaux (R'') et du degré de substitution de ces radicaux.

A partir des homopolymères vivants obtenus par polymérisation en miniémulsion du styrène, il est possible d'obtenir des copolymères à blocs PS-PABu avec une masse molaire contrôlée et un indice de polymolécularité proche de 2 qui est plus élevé que ce que l'on attend, à cause des réactions de terminaison.

Dans toutes les polymérisations effectuées, les particules de polymère sont sphériques avec une distribution des tailles de particules assez large.

### Partie expérimentale

Pour l'ensemble des polymérisations, les monomères et l'eau ultrapure sont préalablement dégazés sous azote, avant introduction dans le réacteur (250 ml).

#### Polymérisation du styrène en masse en présence de 4.10

Le mélange de 30 g du styrène, 2.03 g du CTA et 0.157 g d'amorceur (AIBN) est introduit dans une tube de Schlenk conditionné. La réaction est effectuée à 110°C pendant 45 heures. Les échantillons intermédiaires sont pris et analysés par gravimétrie pour déterminer la conversion du monomère. La masse molaire du polymère formé est suivie par GPC.

### **Polymérisation en émulsion en présence du tensioactif anionique (SDS)**

0.6 g de SDS sont dissous dans 195 g d'eau ultrapure. La solution de CTA1 (4.10) dans 40 g de styrène est ajoutée et la polymérisation est amorcée par l'addition de 0.1 g de KPS dans 5 g d'eau. La température est fixée à 70°C sous agitation de 320 tours/min.

### **Polymérisation en émulsion en présence du tensioactif cationique (CTAB)**

0.163 g de CTA1 (4.10), 0.078 g de triéthylamine ( $\text{NEt}_3$ ) et 0.6 g de CTAB sont dissous dans 195 g d'eau ultrapure. La solution est introduite dans le réacteur (250 ml) et est dégazée par l'azote pendant 30 minutes. Ensuite, 40 g de styrène préalablement dégazés sont ajoutés et la polymérisation est amorcée par l'addition de 2.08 g de V50 dans 10 g d'eau. La température de polymérisation est fixée à 80°C et l'agitation à 320 tours/min.

### **Préparation d'un agent transfert CTA2 (4.12) in situ**

0.163 g (0.77 mmol) de CTA1 (4.10) et 0.078 g (0.77 mmol) de  $\text{NEt}_3$  sont dissous dans 15 g d'eau ultrapure. La solution est chauffée (80°C ou 90°C) et dégazée à l'azote pendant 15 minutes. 2.08 g (7.7 mmol) d'amorceur (V50) sont dissous séparément dans 10 g d'eau. Cette solution aussi est dégazée avec l'azote pendant 15 minutes. Les solutions sont mélangées et la réaction a lieu à 95°C pendant 2-3.5 heures.

### **Polymérisation en émulsion en présence de CTA2 (4.12)**

0.6 g de CTAB sont dissous dans 175 g d'eau. On ajoute à cette solution la solution CTA2 (4.12) préalablement préparée. Ensuite, 40 g de styrène sont additionnés et la polymérisation est amorcée à 80°C et sous agitation de 320 tours/min.

### **Miniémulsion en présence de CTA1 (4.10) (sty3m)**

0.204 g de CTA1 (4.10), 2.0 g de hexadécane sont dissous dans 22 g de styrène. 1.0 g de SDS est dissous dans 190 g d'eau ultrapure et est ajouté à la solution de styrène. Le mélange est placé sous agitation magnétique pendant 20 minutes. Ensuite, le système est préémulsifié à l'aide d'un ultrasonicateur pendant 3 minutes. La dispersion obtenue est dégazée



par l'azote pendant 30 minutes. La polymérisation est amorcée par l'addition de 0.13 g de V501 et 0.05 g de NaHCO<sub>3</sub> dans 10 g d'eau. La température de polymérisation est fixée à 85°C sous agitation de 300 tours/min.

#### **Miniémulsion en présence de prépolymère (sty10m)**

1.0 g de prépolymère (cf. Chapitre IV-3.1.) est dissous dans 20 g de styrène. 0.3 g de SDS sont dissous dans 190 g d'eau et sont ajoutés à la solution de styrène. Le mélange est placé sous agitation magnétique pendant 20 minutes. Ensuite, le système est préémulsifié à l'aide d'un ultrasonicateur pendant 3 minutes. La dispersion obtenue est dégazée par l'azote pendant 30 minutes et la polymérisation est amorcée par l'addition de 10 mg de V501 et 5 mg K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dans 10 g d'eau. La température de polymérisation est fixée à 85°C sous agitation de 300 tours/min.

#### **Miniémulsion en présence de VBS (2.9) comme tensioactif réactif**

0.09 g de VBS, 0.03 g de NaOH dans 195 g d'eau sont ajoutés à la solution de prépolymère (1 g) dans 20 g de styrène. Le mélange est placé sous agitation magnétique pendant 20 minutes. Ensuite, le système est préémulsifié à l'aide d'un ultrasonicateur pendant 3 minutes. La miniémulsion obtenue est dégazée par l'azote pendant 30 minutes. La polymérisation est amorcée par l'addition de 10 mg de KPS dans 5 g d'eau. La température de polymérisation est fixée à 85°C sous agitation de 300 tours/min.

#### **Préparation de l'agent de transfert (4.13)**

1.06 g (5.0 mmol) de CTA1 (4.10) est dissous dans 40 ml de solution de NaOH (10 g/l). 0.76 g (5.5 mmol) de 1-phényléthyle mercaptan est mélangé à cette solution à température ambiante. Le dithiobenzoate (4.13) est séparé après 2 heures. Ensuite, le produit est extrait avec l'éther (1x60 ml, 1x30 ml). L'extrait organique est lavé avec de la soude à 0.1 N (3x30 ml) et de l'eau (3x30 ml). La phase organique est séchée avec MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée. 1.14 g (88 %) de 4.13 sont obtenus sous forme d'huile rouge.

### Miniémulsion en présence de **4.13**

1.5 g de SDS, 0.03 g de NaHCO<sub>3</sub> sont dissous dans 180 g d'eau ultrapure. 0.1 g de **4.13**, 3.0 g d'hexadécane sont dissous dans 20 g de styrène. Les solutions sont mélangées sous agitation mécanique. Ensuite, ce mélange est préémulsifié à l'aide d'un ultrasonicateur pendant 4 minutes. La polymérisation est amorcée par l'addition de 0.01 g de V501 et 0.008 g de NaHCO<sub>3</sub> dans 7 g d'eau.

### Préparation copolymères à bloc PS-PABu

A 145 g de latex (sty30m) obtenus en miniémulsion on additionne 0.009 g de V501 et 0.005 g de NaHCO<sub>3</sub> dans 5 g d'eau et le même temps d'addition de ABu est commencé pendant 7 heures.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Flory P.J., *J Chem Soc*, **1940**, 62, 1561
2. Swarc M., *Nature (London)*, **1956**, 178, 1168
3. Sivaram S., *J of Scientific & Industrial Research*, **1997**, 56,1
4. Webster O.W., *Science*, **1991**, 251, 887
5. Rempp P., *Macromol Chem Symp*, **1992**, 60, 209
6. Miyamoto M., Sawamoto M., Higashimura T., *Macromolecules*, **1984**, 18, 265
7. Grubbs R.H., Gilliom L.R., *J Am Chem Soc*, **1986**, 108, 733
8. Georges M.K., Veregin R.P.N., Kazmaier P.M., Hamer G.K., *Macromolecules*, **1993**, 26, 2987
9. Wang J.S., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, **1995**, 28, 7901
10. Sawamoto M., Kamigaito M., *Trends Polym Sci*, **1996**, 4, 371
11. Le T.P., Moad G., Rizado E., Thang S.H., PCT Int Appl. WO 9801478 A1 980115 ; *Chem Abstr*, **1998**, 128, 115390
12. Chiefari J., Chong Y.K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T.P., Mayadaunne R.T.A., Meijs G.F., Moad C.L., Moad G., Rizado E., Thang S.H., *Macromolecules*, **1998**, 31, 5559
13. Quirk R.P., Lee B., *Polymer International*, **1992**, 27, 359
14. Penczek S., Kubisa P., Szymanski R., *Macromol Chem, Rapid Commun*, **1991**, 12, 77
15. Bon S.A.F., Bosveld M., Klumperman B., German A.L., *Macromolecules*, **1997**, 30, 324
16. Marestin C., Noël C., Guyot A., Claverie J., *Macromolecules*, **1998**, 31, 4041
17. Prodhan T., Dimonie V.L., Sudol E.D., El-Aasser M.S., *Macromol. Symp.*, **2000**, 155, 1
18. Charleaux B., *Macromolecules*, **2000**, 33, 5358

19. Gaynord S.G., Qiu J., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, **1998**, 31, 5951
20. Qiu J., Gaynord S.G., Matyjaszewski K., *Macromolecules*, **1999**, 32, 2872
21. Matyjaszewski K., Schipp D.A., Gaynord S.G., *Macromolecules*, **2000**, 33, 2296
22. Matyjaszewski K., Qiu J., Tsarevsky N.V., Charleaux B., *J. Polymer Sci., Polym. Chem.*, **2000**, 38, 4724
23. Chong Y.K., Le T.P., Moad G., Rizado E., Thang S.H., *Macromolecules*, **1999**, 32, 2071
24. Brouwer H., Tsavalas J.G., Schork J., Monteiro M.J., *Macromolecules*, **2000**, 33, 9239
25. Corpart P., Charmot D., Biadatti T., Zard S.Z., Michelet D., *French Patent*, **1997**, 2 764 892
26. Charmot D., Corpart P., Adam H., Zard S.Z., Biadatti T., Bouhadir G., *Macromol. Symp.*, **2000**, 150, 23
27. Rizado E., Chiefari J., Mayadaunne R.T.A., Moad G., Thang S.H., *Polymer Preprints*, **1999**, 40, 342
28. Doerr N., Polymerization of Acrylic Acid in the Presence of Thiocarbonylthio Compounds. Controlled radical Polymerization, Diplomarbeit, CPE Lyon/CNRS und Technischen Universität Wien, **2000**
29. Mayadaunne R.T.A., Rizado E., Chiefari J., Chong Y.K., Moad G., Thang S.H., *Macromolecules*, **1999**, 32, 6977
30. Mayadaunne R.T.A., Rizado E., Chiefari J., Krstina J., Moad G., Postma A., Thang S.H., *Macromolecules*, **2000**, 33, 243
31. El-Aasser M.S., Miller C.M., *NATA ASI Series, series E: Applied Sciences*, Asua J.M. (Ed), **1997**, 335, 109
32. Delgado J., El-Aasser M.S., Vanderhoff J.W., *J Polym Sci, Polym Chem*, **1986**, 24, 861
33. Boisson B., Uzulina I., Guyot A., soumise *Macrom Rapid Comm*,

**CONCLUSION GENERALE**

## CONCLUSION GENERALE

La polymérisation en émulsion, procédé industriel largement utilisé, connaît aujourd'hui le développement de nouvelles générations de tensioactifs réactifs. En effet, les tensioactifs, souvent indispensables pour stabiliser l'émulsion, sont responsables des difficultés de recyclage du sérum, de l'altération des propriétés du matériau final (propriétés d'adhésion, de résistance mécanique pour les applications peintures). Ces inconvénients, liés à la réversibilité de l'adsorption physique des tensioactifs sur les particules, devraient être palliés par une liaison covalente entre la structure amphiphile et les macromolécules constituant la particule.

La revue bibliographique a montré que de nombreux tensioactifs réactifs avec des doubles liaisons plus ou moins réactives ont été étudiés. Il ressort de la littérature que le surfmer «ideal» devrait avoir une réactivité faible pendant la majeure partie de procédé de polymérisation. Ainsi, il éviterait d'être enterré dans la particule et de ne plus pouvoir la stabiliser. Puis en fin de polymérisation, le surfmer devrait réagir fortement avec le monomère résiduel pour lui permettre de se greffer à la surface de la particule de latex.

Ce travail de thèse a consisté de synthétiser des tensioactifs réactifs dérivés de l'anhydride maléique et leurs analogues de l'anhydride succinique, et les utiliser comme stabilisants dans la polymérisation en émulsion du styrène, de l'acrylate de butyle et du méthacrylate de butyle.

Une large variété de tensioactifs réactifs anioniques et non ioniques a été synthétisée. L'acylation d'un alcool polymérisable avec l'anhydride maléique ou succinique, ou sulfosuccinique, permet d'obtenir des tensioactifs biréactifs ou monoréactifs d'hydrophilie différente. En général, le mode opératoire de synthèses a été assez simple permettant de synthétiser des tensioactifs d'haute pureté sans isomérisation de la fonction maléate avec de bons rendements.

La synthèse de tensioactifs non ioniques a été plus délicate, car d'abord on a

eu besoin d'activer le groupe carboxylique dans les hémioesters maléiques pour le rendre plus réactif dans les réactions avec les aminoalcools. Par contre, les rendements dans le cas de TA non ioniques étaient plus bas et la qualité des produits moins bonne.

La plupart des tensioactifs ioniques et non ioniques a été caractérisée par la RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , IR, analyses élémentaires, et par la CMC. Les CMC déterminées pour les tensioactifs anioniques sont comprises entre 0.002 et 0.22 mol/l et pour les tensioactifs non ioniques - 0.031-0.159 mmol/l.

Dans un premier temps, nous avons testé les tensioactifs préparés dans la polymérisation en procédé batch. Tous les tensioactifs ioniques et non ioniques examinés dans la polymérisation en procédé batch permettent de stabiliser le système colloïdal pendant la polymérisation aussi bien que le latex final à 20 % de taux de solide. Pour avoir la meilleure stabilité des latex préparés avec les tensioactifs non ioniques il faut commencer la nucléation par un tensioactif anionique.

Ensuite nous avons étudié les différents tensioactifs lors des polymérisations en procédé semicontinu pour obtenir les émulsions encemencées (particules coeur / écorce) de méthacrylate de butyle ou d'un mélange équimassique de styrène et d'acrylate de butyle sur une semence de polystyrène. Nous avons pu obtenir des latex dont les principales caractéristiques physiques sont équivalentes. Dans chaque cas, nous avons obtenu des latex stables autour de 20 % de taux de solide et avec une distribution des tailles de particules étroite.

Les tests de stabilité ont été effectués pour tous les latex préparés en polymérisation ensemencée stabilisée par des tensioactifs anioniques ou non ioniques. Les latex stabilisés par des tensioactifs anioniques biréactifs et monoréactifs, montrent des stabilités très proches à l'ajout d'électrolytes, dans certains cas elle est même meilleure pour des tensioactifs monoréactifs. Contrairement aux résultats attendus, aucun latex stabilisé stériquement ne supporte pas l'ajout des électrolytes forts. Aucun latex ne résiste pas aux cycles gel/dégel ni en présence de tensioactif anionique, ni en présence de tensioactif non ionique. Cependant, tous ces latex sont stables lors de l'ajout d'éthanol (test au solvant organique).

Nous pouvons, donc, en conclure d'une manière générale que les latex préparés avec les tensioactifs réactifs sont sensibles aux électrolytes et aux cycles gel / dégel. Ceci indique

que les tensioactifs réactifs n'apportent pas une meilleure stabilité colloïdale.

Les dosages conductimétriques des latex stabilisés par les tensioactifs réactifs anioniques nous ont permis de connaître le pourcentage de tensioactif anionique à la surface de particules. 39 à 100 % du tensioactif anionique mis en jeu ont été retrouvés à la surface pour l'ensemble des latex préparés en procédé batch et ensemencé, pourtant l'incorporation des tensioactifs était plus importante dans le cas des tensioactifs monoréactifs (succiniques et sulfosucciniques).

La précipitation dans l'acétone des latex en présence des surfmers non ioniques et l'analyse du résidu soluble dans l'acétone nous montrent que les surfmers maléiques (amidesters et diesters) sont greffés à la surface des particules

Les images obtenues par la microscopie électronique à transmission montrent que les particules de latex sont sphériques et dans le cas de polymérisation ensemencée elles ont une structure coeur/écorce. Les tailles des particules mesurées par MET sont légèrement plus petites que celles mesurées par DDL.

Dans le dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à l'application de nos surfmers dans la polymérisation radicalaire contrôlée. A partir de différents agents de transfert (**4.10**, **4.12** et **4.13**) il est possible de contrôler la polymérisation radicalaire en masse, en émulsion ou en miniémulsion en présence de tensioactifs classiques ou de surfmers. On a obtenu des dispersions stables en procédé batch. Les différents critères caractéristiques pour cette polymérisation (la masse molaire mesurée en accord avec la masse molaire théorique calculée; évolution de la masse molaire linéaire en fonction de la conversion; l'indice de polymolécularité étroit) permettent de mettre en évidence le caractère contrôlé de cette polymérisation.

Le choix de Z et R<sub>1</sub> (**4.10-4.13**) joue un rôle important dans le succès du processus RAFT. Le groupe stabilisant de radicaux (Z = phényle) active la double liaison C=S vers l'addition radicalaire et ce groupe augmente la vitesse d'addition. Le groupe homolytique R'' doit être très efficace pour faciliter la fragmentation et cette efficacité dépend de la stabilité des radicaux (R'') et du degré de substitution des radicaux.

A partir des homopolymères vivants obtenus par polymérisation contrôlée en miniémulsion du styrène, il est possible d'obtenir des copolymères à blocs PS-b-PABu avec

une masse molaire contrôlée et un indice de polymolécularité proche de 2 qui est plus élevé dû aux réactions de terminaison.

Cependant les tentatives d'utilisation de tensioactifs réactifs pour faire des polymérisation en miniémulsion avec l'agents de RAFT n'ont pas été couronné de succès. En effet, soit la miniémulsion est destabilisé lorsqu'on lance la polymérisation, soit celle-ci ne montre pas un caractère contrôlé.

Dans le cadre de cette étude, l'utilisation de tensioactifs réactifs a permis de stabiliser des particules de latex dans la polymérisation en émulsion en procédé batch et ensemencé, ainsi que les polymères vivants ont été obtenus dans la polymérisation radicalaire contrôlée en utilisant la technique du RAFT en présence des composés dithio.



**ANNEXES**

## ANNEXE AI : CARACTERISATIONS CHIMIQUES DE TENSIOACTIFS

### AI-1. Spectres RMN $^1\text{H}$ et $^{13}\text{C}$

Tous les spectres RMN  $^1\text{H}$  ont été prises par M<sup>me</sup> M.F. Cadot au Centre de RMN de l'école CPE. L'appareil utilisé est Bruker 200 MHz.

**La comparaison du VBA (2.7) avec du VBC (2.6) par les déplacements chimiques à partir du RMN  $^1\text{H}$ .** Les déplacements chimiques sont identiques pour les parties aromatique et vinylique (solvant  $\text{CDCl}_3$ ), mais se distinguent avec le déplacement du groupe -  $\text{CH}_2$  :

7.42-7.27 ppm (q, 4H, H aromatiques)

6.80-6.65 ppm (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$ )

5.80-5.71 ppm (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$  trans,  $^3J_{\text{trans}}=17.5$  Hz)

5.28-5.23 ppm (dd, 1H,  $\text{CH}_2=\text{CH}$  cis,  $^3J_{\text{trans}}=11$  Hz)

4.43 ppm (s, 2H, H benzylique dans le VBC, **2.6**), **mais**

**4.62 ppm** (s, 2H, H benzylique dans le VBA, **2.7**) et

**2.80 ppm** (s, 1H, H de la fonction hydroxyl dans le VBA, **2.7**).

Dans le cas de VBA (**2.7**), on ne voit que le signal à 4.62 ppm lequel nous assure qu'il n'a pas de produit de départ (VBC, **2.6**).

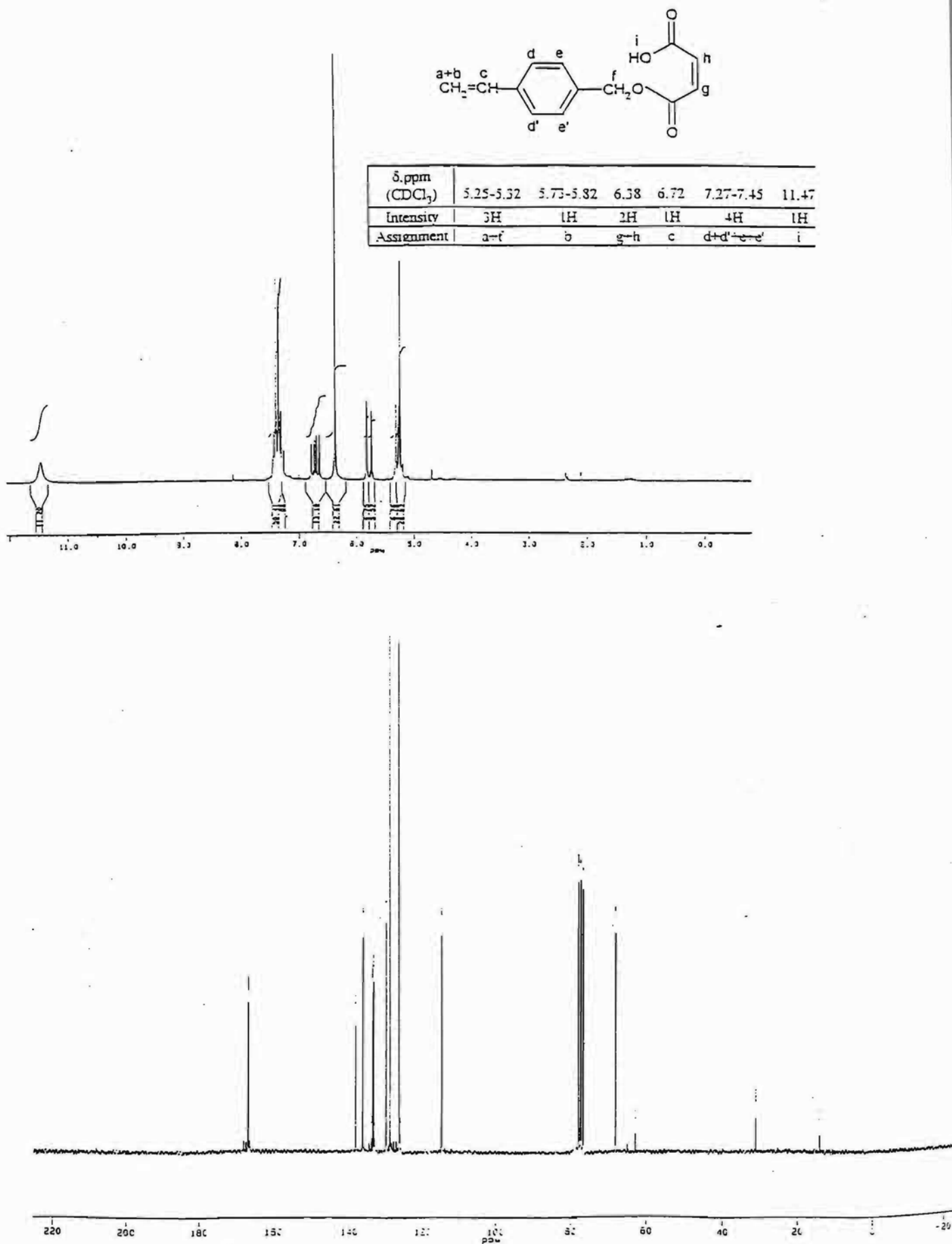


Figure AI-1. RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C de 4-vinylbenzyle maléate (2.8) dans le CDCl<sub>3</sub>

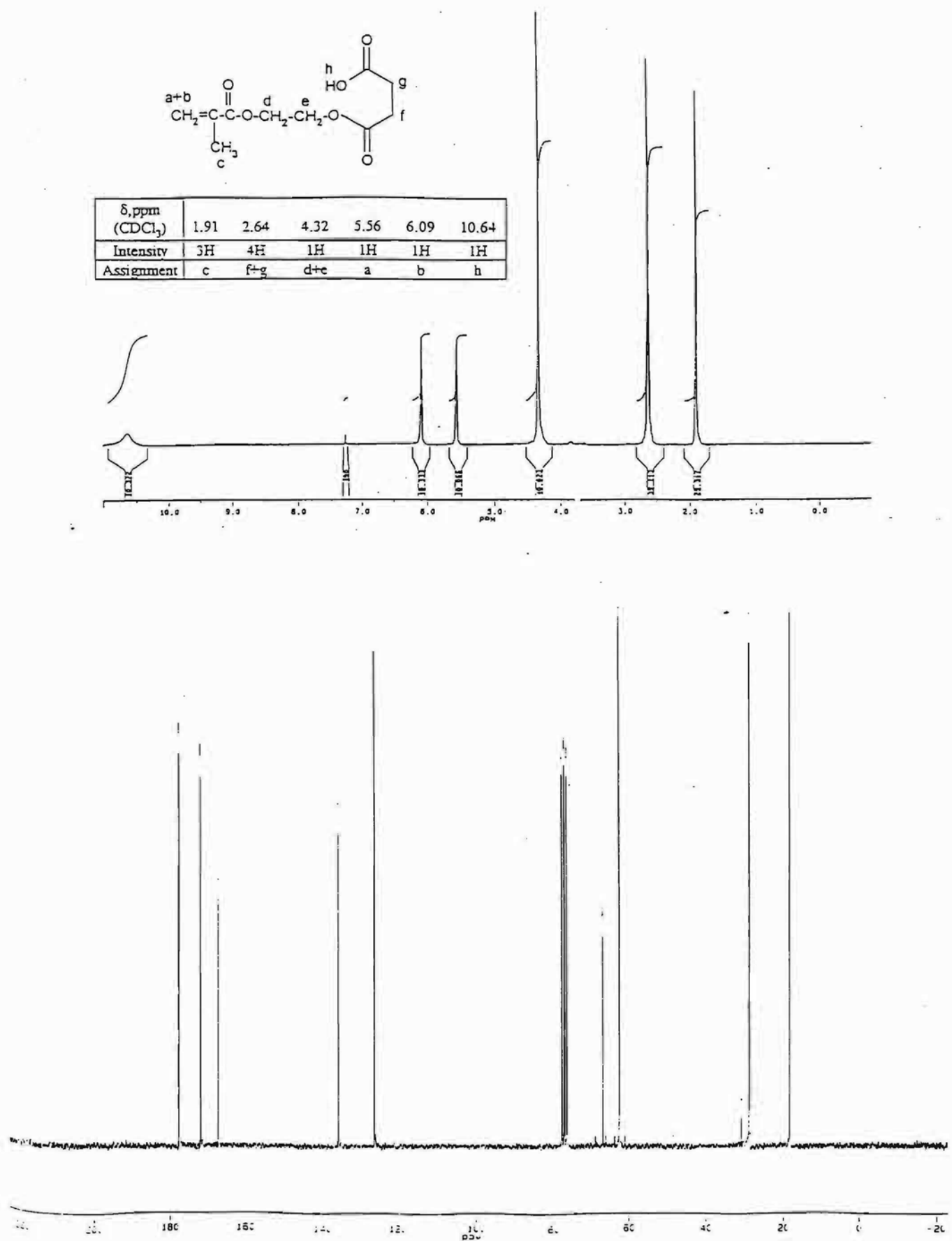


Figure AI-2. RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  de 2-(méthacroyloxy)éthyle succinate (2.5a) dans le  $\text{CDCl}_3$

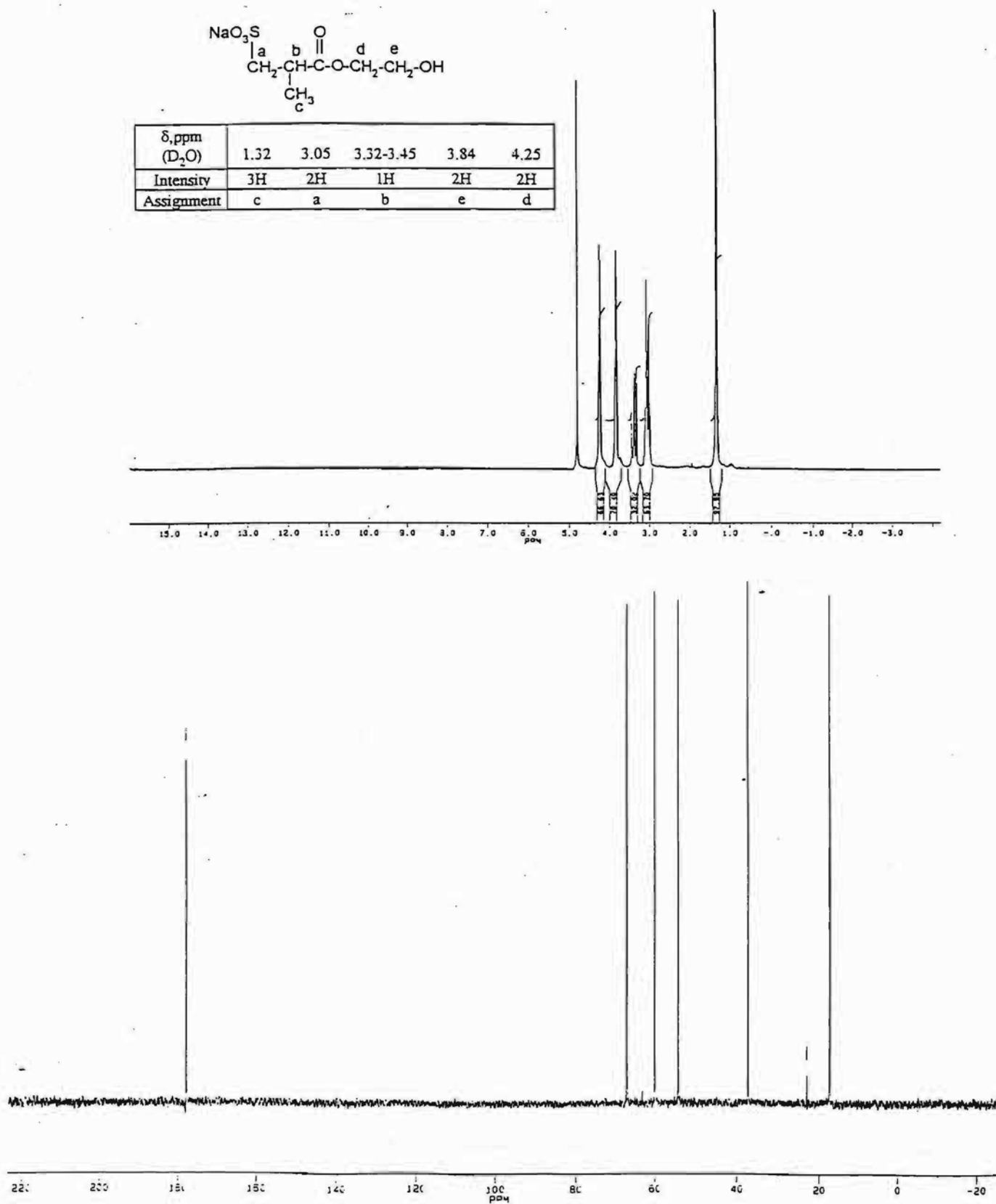


Figure AI-3. RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C de sodium 2'-hydroxyéthyl 2-méthyl-3-sulfopropanoate (2.10a) dans le D<sub>2</sub>O

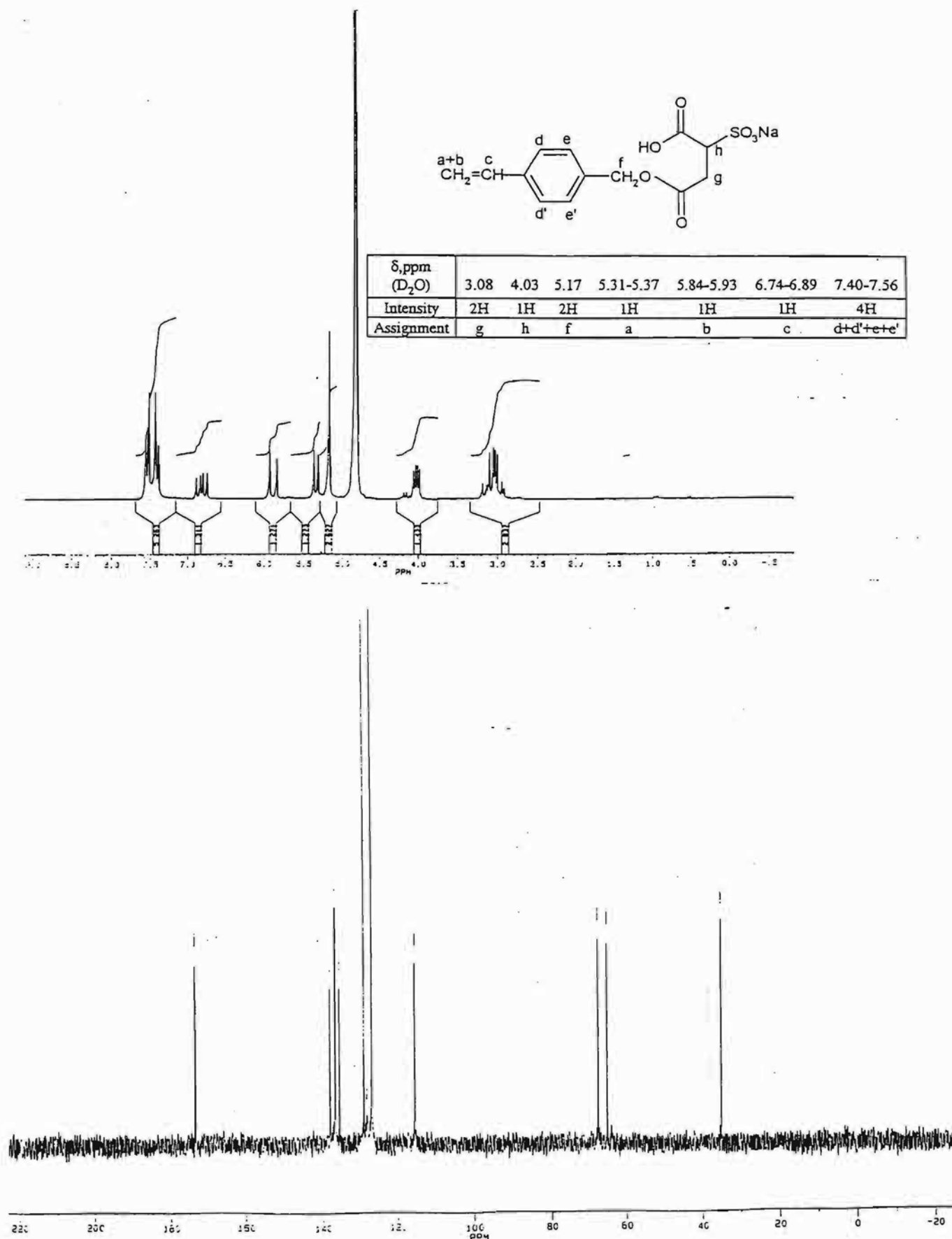
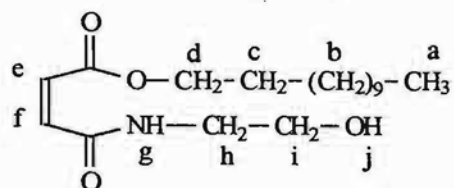


Figure AI-4. RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C de sodium 4-vinylbenzyl sulfosuccinate (2.17) dans le D<sub>2</sub>O



$\delta$ , ppm (CDCl <sub>3</sub> )	0.88	1.26	1.67	2.55	3.51	3.80	4.16	6.10-6.43	8.09
Intensity	3H	18H	2H	1H	2H	2H	2H	2H	1H
Assignment	a	b	c	j	h	i	d	e+f	g

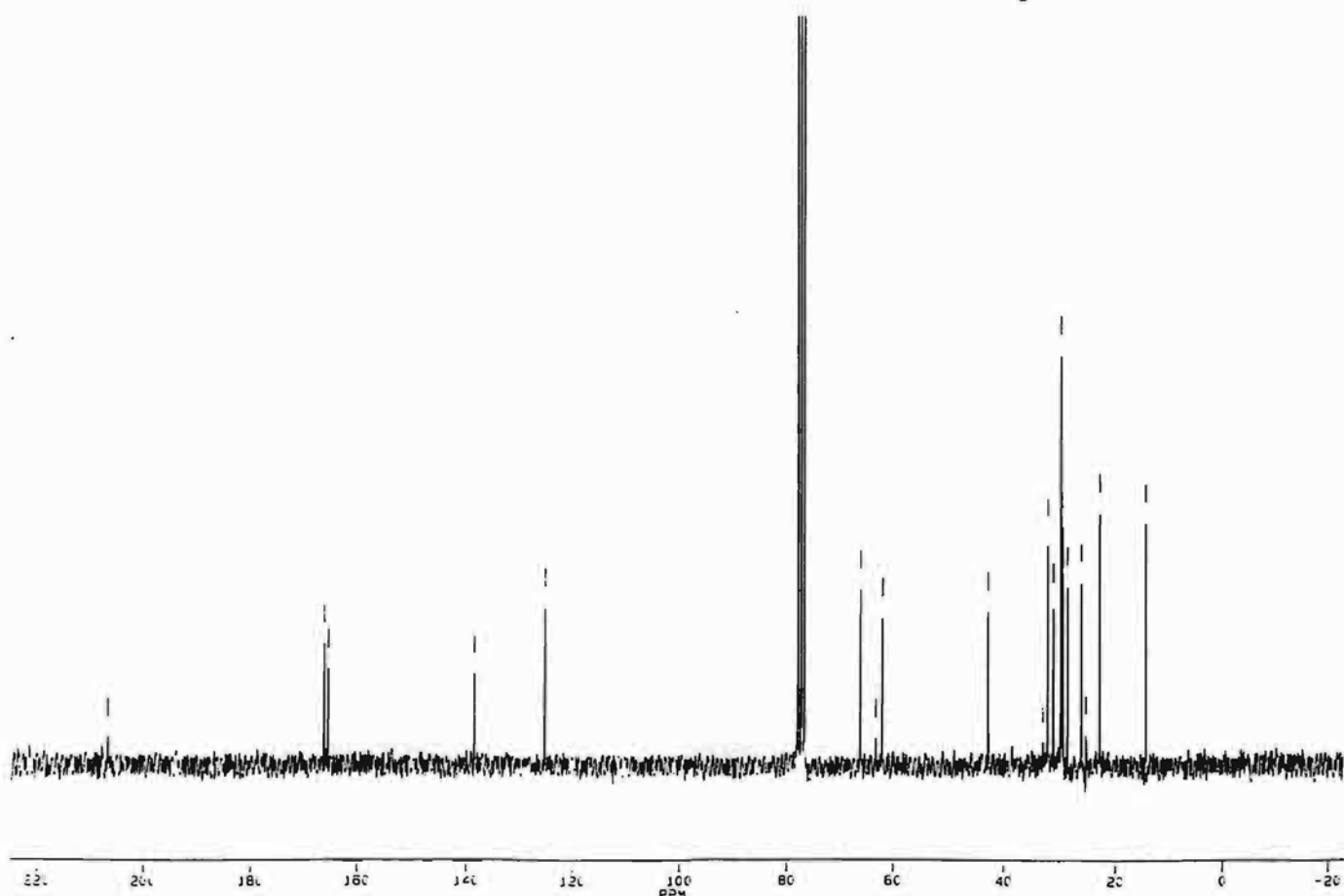
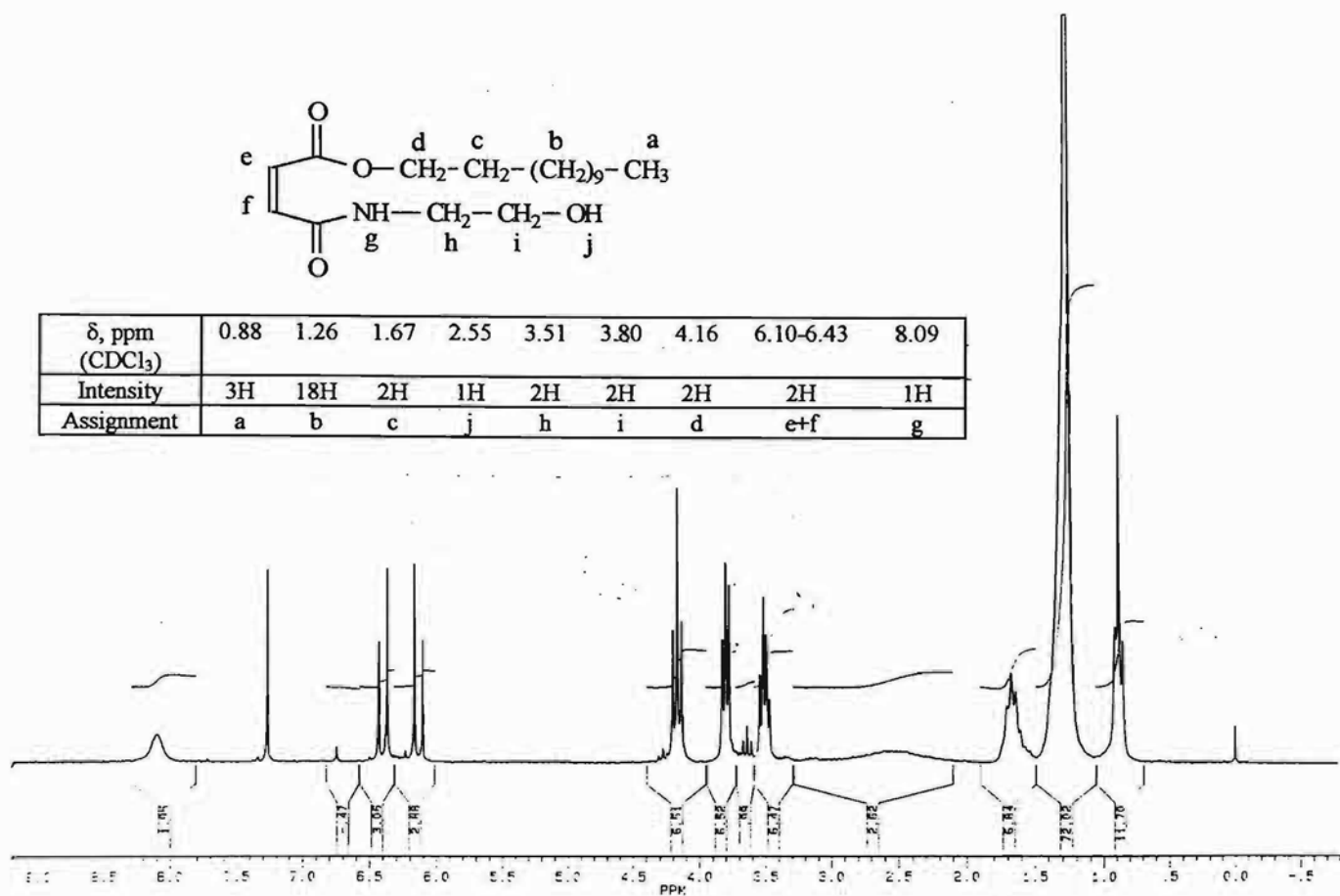
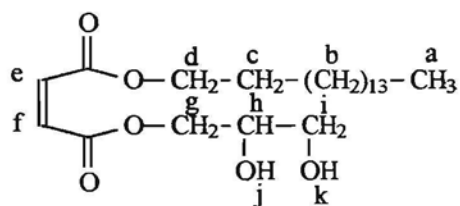


Figure AI-5. RMN<sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C de dodecyl-N-(2-hydroxy)éthyle maléamide (2.29d) dans le CDCl<sub>3</sub>



$\delta$ , ppm (CDCl <sub>3</sub> )	0.87	1.25	1.65	3.38-4.04	4.16	4.27	6.19-6.32
Intensity	3H	26H	2H	5H	2H	2H	2H
Assignment	a	b	c	h+i+j+k	d	g	e+f

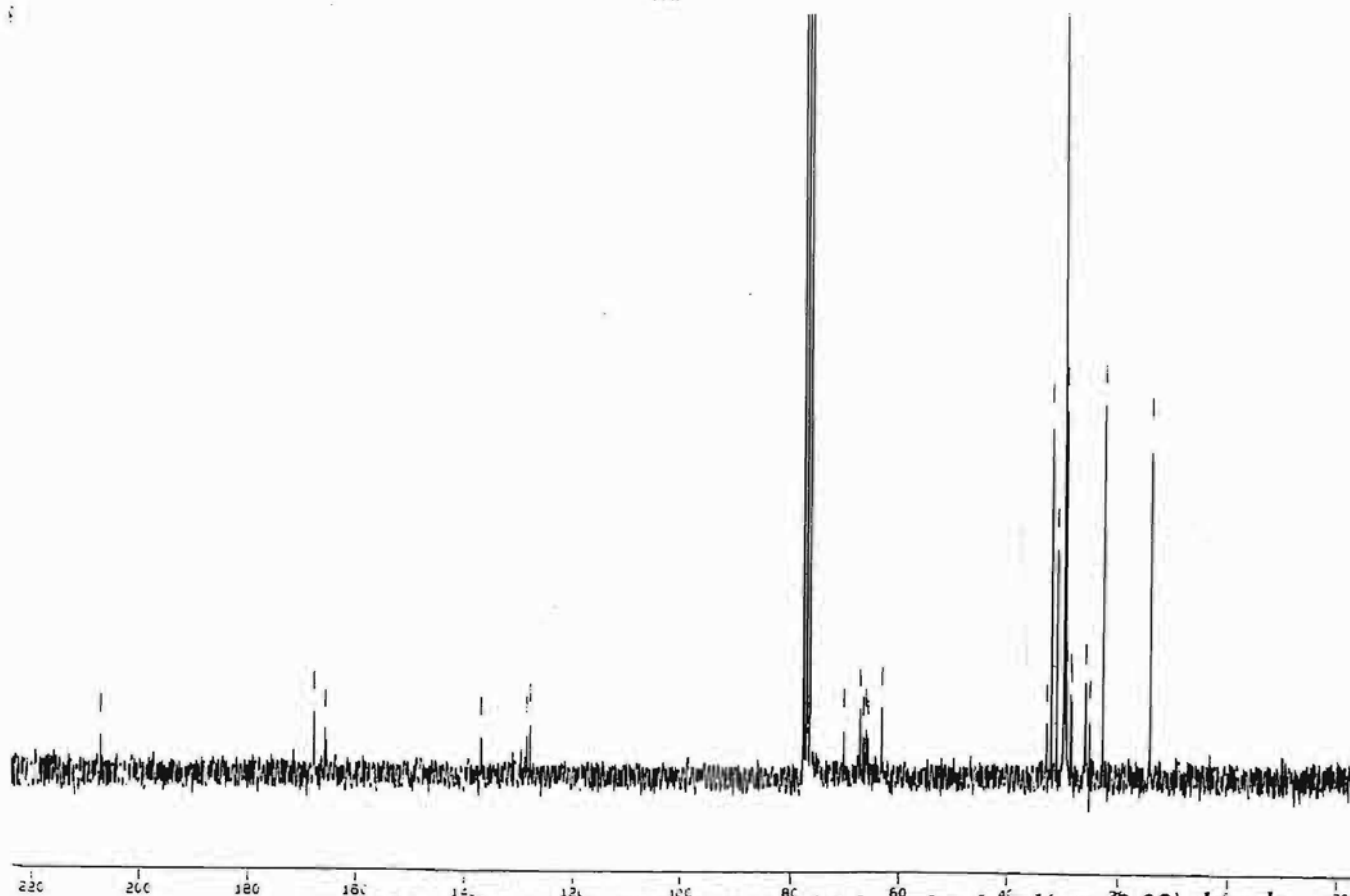
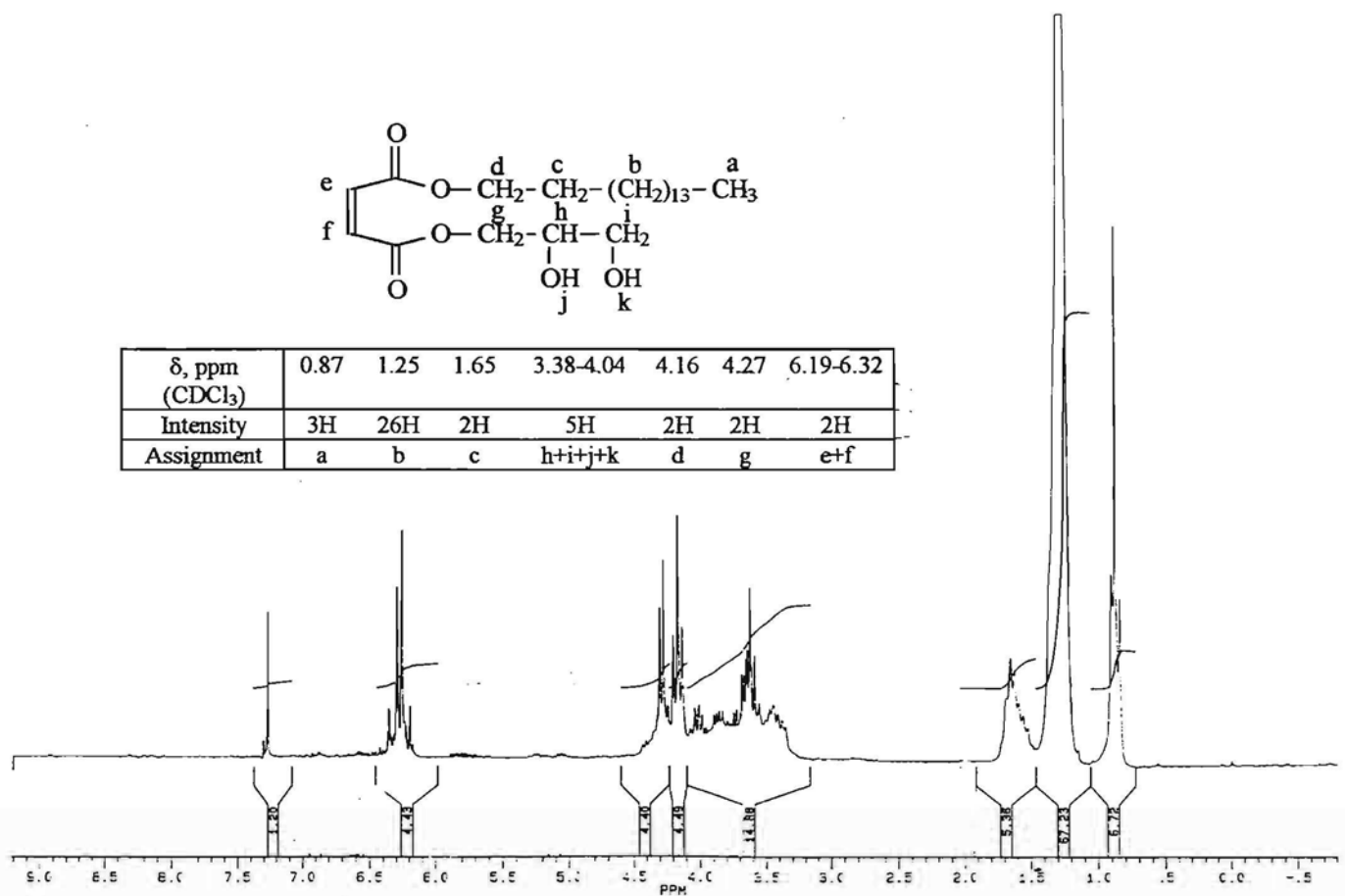
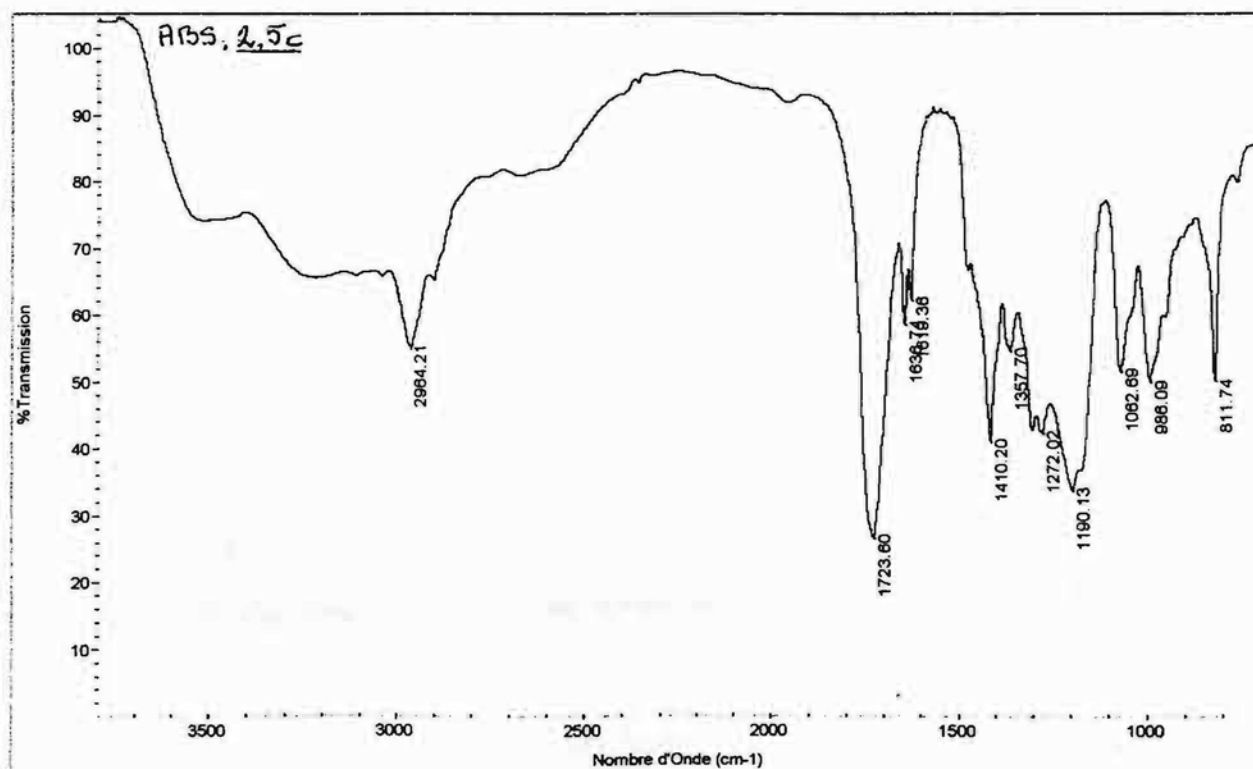
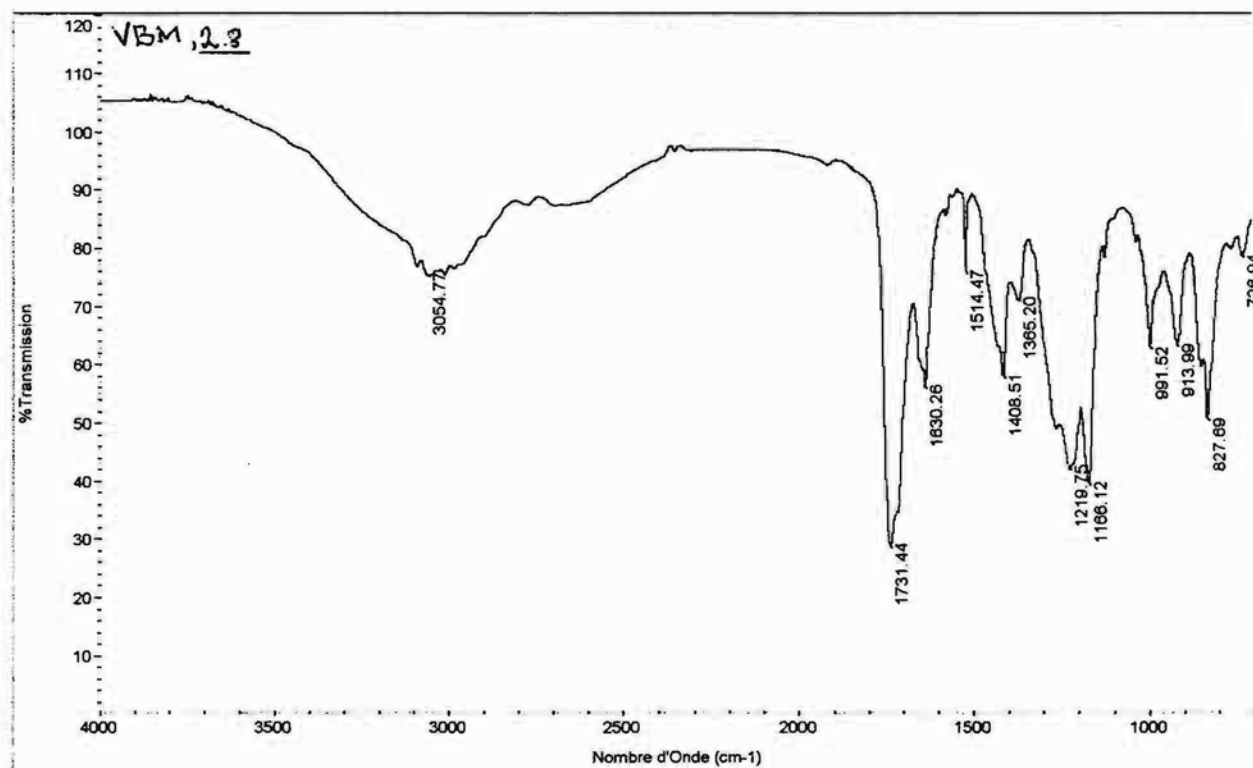
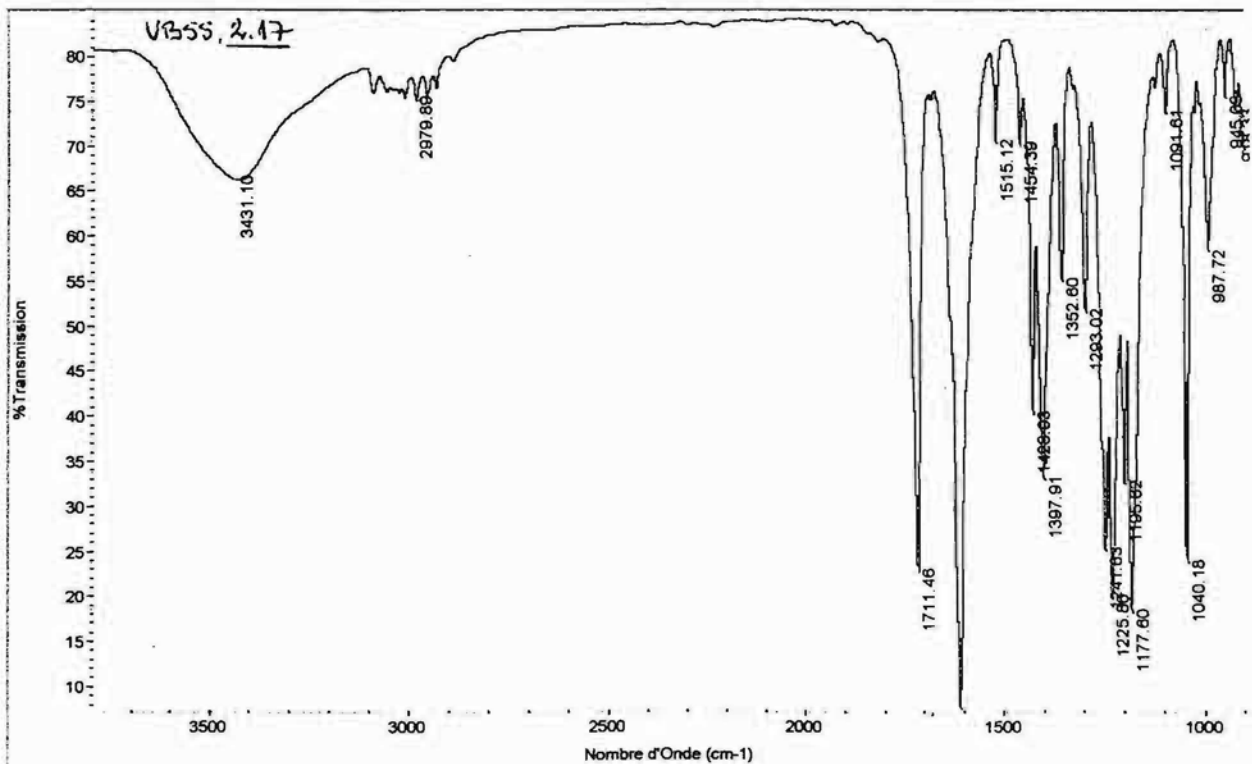
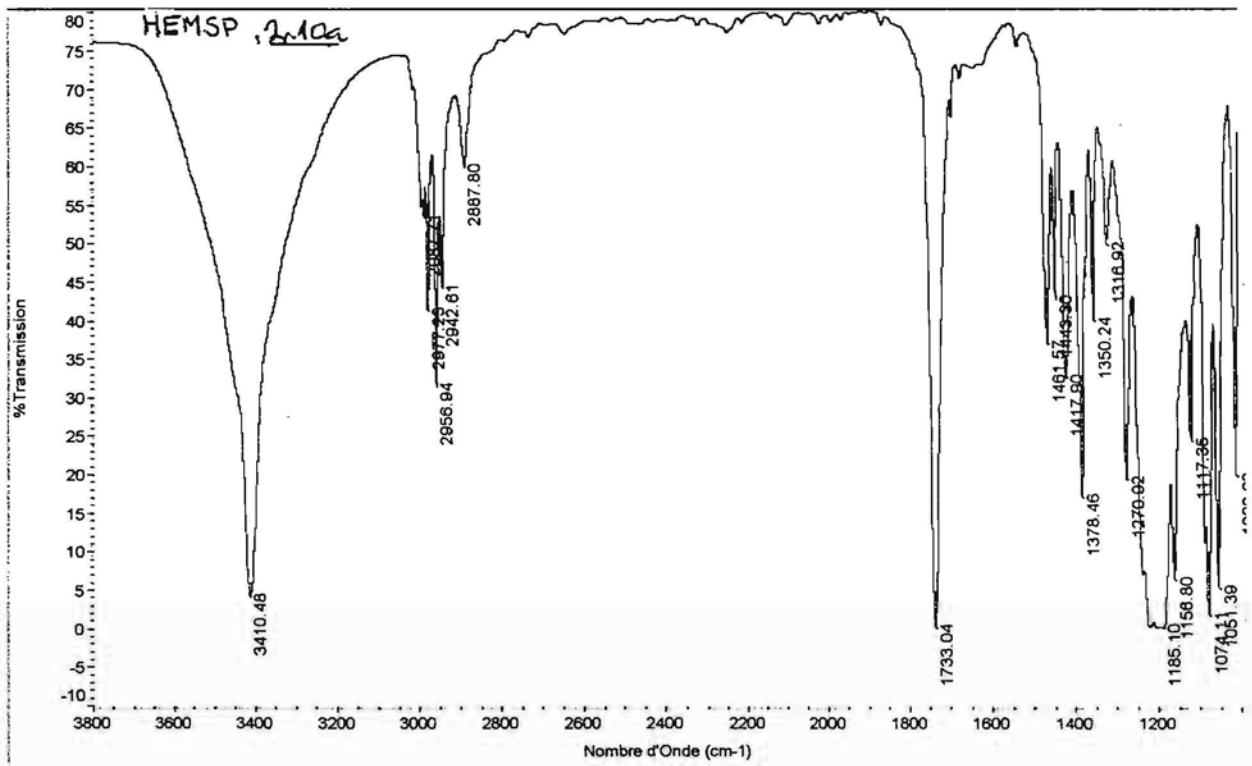


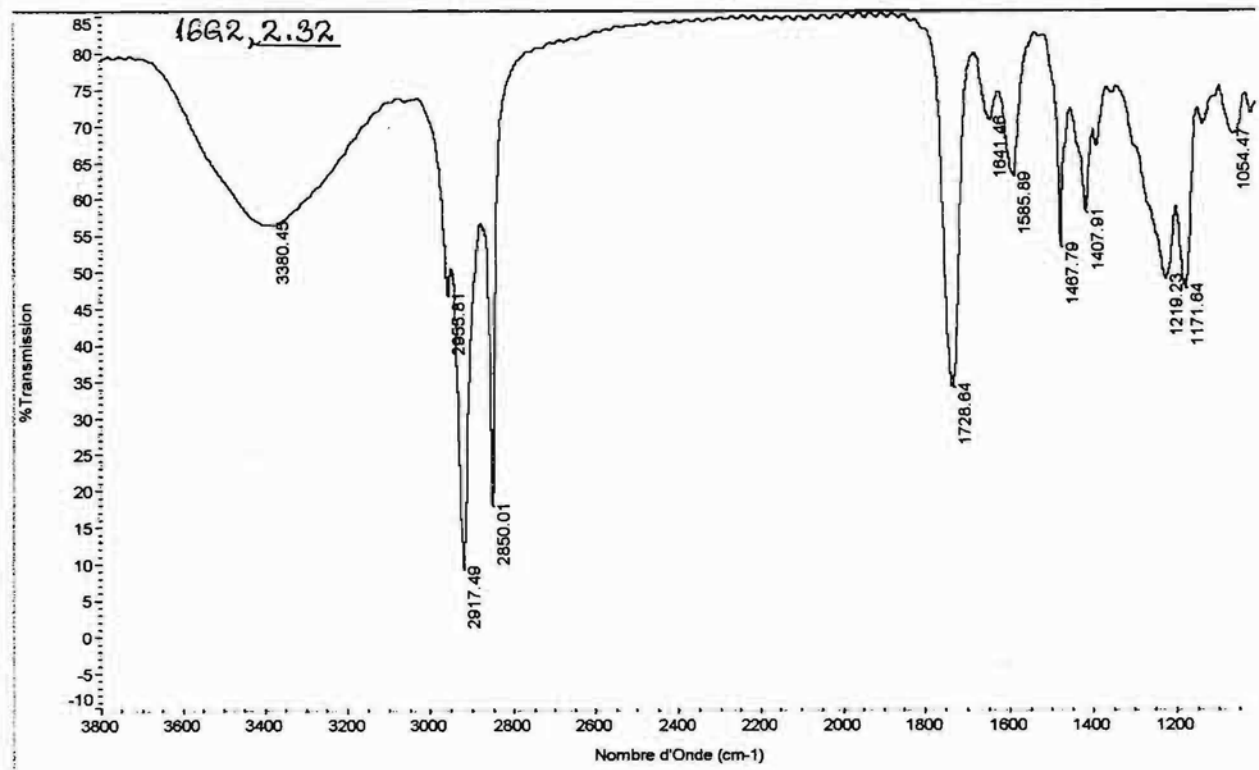
Figure AI-6. RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C de 2,3-dihydroxypropyl-1-hexadecyl maléate (2.32) dans le CDCl<sub>3</sub>



## AI-2. Analyse Infra-Rouge (IR)







## AI-3. Analyse élémentaire

Tableau AI-1. Résultats d'analyse élémentaire pour les tensioactifs anioniques

	MAEM, <u>2.3a</u>	MAPM, <u>2.3b</u>	ABM, <u>2.3c</u>	VBM, <u>2.8</u>	MAES, <u>2.5a</u>	ABS, <u>2.5c</u>	VBS, <u>2.9</u>	HEMSP, <u>2.10a</u>	MAESS, <u>2.15a</u>	VBSS, <u>2.17</u>
C <sub>calc</sub> , %	52.63	54.54	54.54	67.24	52.17	54.09	66.66	30.77	36.15	46.43
C <sub>exp</sub> , %	51.79	54.28	54.30	67.03	51.79	54.32	66.51	30.21	33.48	46.12
H <sub>calc</sub> , %	5.30	5.83	5.83	5.21	6.13	6.60	6.02	4.73	3.94	3.90
H <sub>exp</sub> , %	5.31	6.06	5.61	5.14	6.25	6.76	5.96	4.59	4.09	3.67
S <sub>calc</sub> , %								13.69	9.65	9.54
S <sub>exp</sub> , %								13.86	8.12	9.75
Na <sub>calc</sub> , %								9.81	21.20	6.83
Na <sub>exp</sub> , %								9.46	19.31	6.59

Tableau AI-2. Résultats d'analyse élémentaire pour les tensioactifs non ioniques

	16M, <u>2.29a</u>	16D, <u>2.29b</u>	16T, <u>2.29c</u>	12M, <u>2.29d</u>	12D, <u>2.29e</u>	12T, <u>2.29f</u>	16G1, <u>2.31</u>	16G2, <u>2.32</u>
C <sub>calc</sub> , %	68.88	67.40	64.97	66.02	64.65	61.98	66.33	66.33
C <sub>exp</sub> , %	69.70	66.92	66.04	65.27	63.28	61.78	66.61	67.94
H <sub>calc</sub> , %	10.77	10.61	10.22	10.16	10.04	9.62	10.21	10.21
H <sub>exp</sub> , %	11.14	10.89	10.44	10.19	10.22	9.77	10.33	10.93
N <sub>calc</sub> , %	3.65	3.27	3.16	4.28	3.77	3.61		
N <sub>exp</sub> , %	3.23	3.18	2.65	4.21	4.46	3.42		

## ANNEXE AII : POLYMERISATION EN EMULSION

### AII-1. Montage

Toutes les polymérisations en émulsion ont été faites avec le même montage. Il est composé d'un réacteur en verre de 250 ml équipé d'une double enveloppe, d'un réfrigérant, de quatre ouvertures perforées dans le couvercle. Le réacteur possède une vanne de soutirage, très pratique pour tous les prélèvements au cours de la polymérisation. Un bain thermostaté Braun Thermomix 1441 permet de contrôler la température du réacteur. L'agitation mécanique est assurée par un moteur Digital 2000, Heidolph RZR-2000 entraînant une pale en verre en forme d'ancre. Des ouvertures dans le couvercle servent à l'introduction des réactifs, en injection rapide ou en addition continu. Une des ouvertures est réservée à l'arrivée d'azote, qui permet de travailler sous atmosphère inerte. En procédé semicontinu, le réacteur est alimenté en monomères et en solution aqueuse de tensioactif par deux pousse-seringues, modèle Braun Perfusor Secura FT, de type médical, d'une capacité de 50 ml chacun, avec un débit réglable sur la plage 0.1-100 ml/h.

### AII-2. Différents procédés utilisés

Le procédé batch (réacteur fermé) - tous les réactifs font partie de la charge initiale avant le début de la réaction sans qu'il y ait de rajouts ultérieurs..

Le procédé semicontinue ensemencé se compose d'une étape de gonflement par un monomère de la semence préalablement synthétisée celle-ci constitue la charge initiale et d'une période d'addition du (des) monomère(s) et de la solution aqueuse de tensioactif.

### AII-3. Préparation d'une semence du polystyrène (PS)

Le latex de semence de polystyrène avec le taux de solide de 9 % est stabilisé pendant la polymérisation par du SDS. La polymérisation a été effectuée en procédé batch à 70°C et amorcée par persulfate de potassium (KPS). Le Tableau AII-1. donne une charge type de semence.

*Tableau AII-1. Charge pour une semence de polystyrène (PS) à 9% de taux de solide*

	Masse, g	% massique
H <sub>2</sub> O	1000	90.64
Styrène	100	9.06
SDS	1.5	0.14
NaHCO <sub>3</sub>	1	0.09
KPS	0.75	0.07

#### • Mode opératoire de préparation de la semence du polystyrène

1.5 g du tensioactif (SDS) et 1 g du NaHCO<sub>3</sub> comme tampon sont dissous dans 995 g d'eau ultrapure. La solution est introduite dans le réacteur en verre (1 l) et est dégazée par l'azote pendant 1 heure. 100 g de styrene préalablement dégazé sont ajoutés et la polymérisation est commencée par l'ajout d'amorceur (0.75 g KPS) qui est dissous dans 5g d'eau. La température de polymérisation est fixée à 70 °C sous agitation à 250 tours/min. La durée de polymérisation est de 6 heures.

La polymérisation se déroule facilement, au bout de 5 heures la conversion atteint 100 % qui est déterminé par des mesures gravimétriques. La taille des particules est contrôlée par la DDL. Les résultats sont réunis dans le Tableau AII-2.

*Tableau AII-2. Les principales caractéristiques du latex de semence avant et après lavage*

	T. S., %	D, nm	PDI	conv., %
<b>Latex brut</b>	9.35	95	0.06	100
<b>Latex lavé</b>	9.02	94	0.05	-

La semence obtenue a été lavée sur des résines échangeuses d'ions pour retirer le SDS adsorbé à la surface des particules, avant de l'utiliser dans la polymérisation ensemencée. Le

lavage du latex n'influence pas sur la stabilité et le diamètre des particules ne varie pas (cf. Tableau AII-2.). Après le lavage, les particules du latex ne sont stabilisées que par les charges résiduelles ( $\text{SO}_3^-$ ) dues à la décomposition de l'amorceur.

#### • Lavage du latex de la semence

Le latex de la semence est dilué jusqu'à un taux de solide entre 1 et 2%. Un mélange de résines échangeuses d'ions (anionique/cationique, DOWEX MR-3, Aldrich) est introduit sous agitation. Toutes les 2 heures environ, le latex est filtré sur laine de quartz, et sa conductivité et sa tension superficielle sont mesurées. Ces lavages sont poursuivis jusqu'à ce que la conductivité du latex soit inférieure à  $10 \mu\text{S}/\text{cm}$  et la tension superficielle soit supérieure à  $70 \text{ mN}/\text{m}$ . 2 ou 3 lavages sont nécessaires pour obtenir un latex pur. Ensuite, le latex est reconcentré (à son taux de solide initial) à l'évaporateur rotatif.

Enfin, l'analyse de la masse moléculaire moyenne par GPC donne  $M_n = 285\,000 \text{ g}/\text{mol}$ , avec un indice de polymolécularité,  $I = M_w/M_n = 2.10$ .

### **AII-4. Suivi de la polymérisation**

#### Prise d'échantillon

La prise d'échantillon du réacteur se fait grâce à la vanne de soutirage. Des échantillons de 2 ou 3 ml sont prélevés assez régulièrement du réacteur et sont placés dans des flacons en verre de 10 ml étanches, contenant quelques cristaux d'hydroquinone, qui permet de stopper la polymérisation.

#### Mesure du taux de solide et calcul de la conversion

Le taux de solide est déterminé par gravimétrie. Le latex est versé dans une coupelle d'aluminium préalablement pesée ( $m_{\text{vide}}$ ) et l'ensemble est pesé ( $m_{\text{plein}}$ ), puis cette coupelle est placée dans une étuve ventilée à  $110^\circ\text{C}$ .

Après 24 heures, la coupelle est à nouveau pesée ( $m_{\text{sec}}$ ). Le taux de solide (TS) du latex à l'instant  $t$  est calculé :

$$\text{TS}(t) = \frac{(m_{\text{sec}} - m_{\text{vide}})}{(m_{\text{plein}} - m_{\text{vide}})} \times 100$$

Pour connaître le taux de polymère (TP) à l'instant  $t$ , il suffit de soustraire au taux de solide la fraction massique de matières solide non polymères, c'est à dire d'espèces minérales, tensioactives, amorceur.

$$\text{TP}(t) = \text{TS}(t) - \frac{m_{\text{non polymère}}(t)}{m_{\text{latex}}(t)} \times 100$$

Nous estimons la conversion instantanée  $X_{\text{Inst}}(t)$  au cours de temps, en connaissant le taux de polymère  $\text{TP}(t)$  et les masses de latex ( $m_{\text{latex}}$ ) et de monomère ( $m_{\text{mon}}$ ) à l'instant  $t$ . La conversion instantanée nous renseigne sur l'avancement de la réaction à un temps  $t$ , indépendamment des quantités additionnées après ce temps  $t$ .

$$X_{\text{Inst}}(t) = \frac{\text{TP}(t) \times m_{\text{latex}}(t)}{m_{\text{mon}}(t)}$$

Nous pouvons aussi calculer la conversion globale  $X_{\text{Glob}}(t)$ . Cette conversion tient compte de la masse de monomère introduit au total.

$$X_{\text{Glob}}(t) = \frac{\text{TP}(t) \times m_{\text{latex}}(t)}{m_{\text{mon}}(t_{\text{final}})}$$

### Nombre de particules

Pour chaque échantillon, on peut calculer le nombre de particules  $N_p$  à partir du diamètre moyen des particules (déterminé par diffusion dynamique de la lumière) :

$$N_p(t) = \frac{6 \times m_{\text{pol}}(t)}{\rho \pi D^3} = \frac{6 \times m_{\text{latex}}(t) \times \text{TP}(t)}{\rho \pi D^3}$$



avec  $m_{\text{pol}}(t)$  - masse de polymère à l'instant  $t$ , g  
 $m_{\text{latex}}(t)$  - masse de latex à l'instant  $t$ , g  
TP( $t$ ) - taux de polymère à l'instant  $t$ ,  
 $\rho$  - densité du polymère, g/cm<sup>3</sup>  
D - diamètre des particules, cm

#### Détermination du taux de coagulum

Après la polymérisation, le latex est filtré sur une toile filtrante à 100  $\mu\text{m}$ . Le coagulum recueilli dans le filtre est séché pendant 24 h dans l'étuve à 110. Le taux de coagulum est exprimé comme le rapport de la masse solide ( $m_{\text{coag}}$ ) dans le réacteur après la polymérisation sur la masse totale de polymère ( $m_{\text{pol}}$ ) :

$$\text{Coag, \%} = \frac{m_{\text{coag}}}{m_{\text{pol}}} \times 100$$

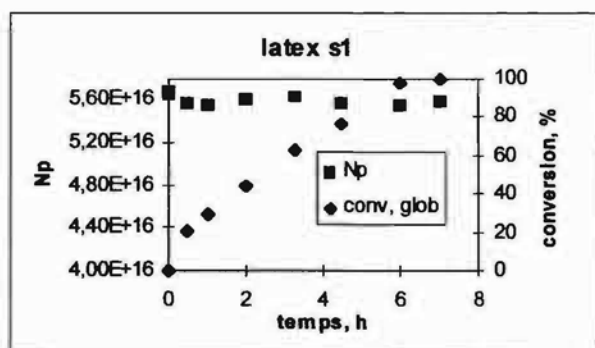
## Cinétique de la polymérisation latex s1

latex s1	g	TSsemence/70g				
eau	120		solid / émuls	3,00		
semence	70	5,85	mon / émuls	17,31		
MAEM, 3a	0,8		sol+mon/émuls	20,31		
NaOH	0,14				semence	
MABu	40				T.S., %	8,36
S	0				D, nm	94
KPS	0,15				poly	0,05
total	231,09					

Gonflage						
Temps, h	semence	monomère	eau	TA	NaOH	KPS
-14	70	6	55	0,2	0,03	
0			5			0,15

Temps, h	Taux de solide	m, monomère	m, TA solution	TA	NaOH	m, émulsion
0	4,64	0,00	0,00	0,00	0,00	131,24
0,5	9,93	9,40	6,07	0,06	0,01	145,86
1	11,76	12,80	12,14	0,12	0,02	155,33
2	13,8	19,60	24,28	0,24	0,04	174,27
3,25	16,05	28,10	39,46	0,39	0,07	197,94
4,5	16,94	36,60	54,63	0,54	0,10	221,62
6	19,9	40,00	60,70	0,60	0,11	231,09
7	20,31	40,00	60,70	0,60	0,11	231,09

Temps, h	taux de pol	conv, glob	conv, inst	D moy (nm)	PDI	Np
0	4,46	0	0	100	0,07	5,67E+16
0,5	5,61	20,44	87,00	105	0,08	5,56E+16
1	7,66	29,73	92,89	119	0,06	5,56E+16
2	10,06	43,83	89,45	135	0,07	5,61E+16
3,25	12,67	62,69	89,24	152	0,06	5,62E+16
4,5	13,84	76,68	83,81	163	0,04	5,58E+16
6	16,90	97,62	97,62	177	0,07	5,55E+16
7	17,31	99,99	99,99	178	0,06	5,58E+16



m floc 0,21  
% floc 0.46

latex final  
pH 5.4  
tens. superf. 70.12 mN/m

## ANNEXE AIII : TECHNIQUES EXPERIMENTALES DE LA CARACTERISATION DES POLYMERES

### AIII-1. Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL)

La méthode la plus couramment utilisée pour mesurer la taille moyenne des particules est la Diffusion Dynamique de la Lumière (à un seul angle de détection : 90°). Au laboratoire, nous disposons d'un appareil de type Autosizer Low C (Malvern) et Zetasizer 3000 (Malvern).

Cette technique utilise le principe selon lequel une particule soumise à un rayon lumineux diffuse une certaine intensité. Elle est très communément utilisée, car elle est rapide et ne requière pas d'étalonnage. Il nécessite de très faibles quantités de latex puisqu'il doit être dilué avant analyse.

Dans une dispersion très diluée, le déplacement des particules est dû au mouvement Brownien, c'est à dire à l'agitation thermique. Elles reçoivent une lumière monochromatique provenant d'une source laser. Cette lumière est diffusée par les particules en mouvement et le signal varie autour d'une valeur moyenne. Les mesures sont effectuées à l'aide d'un autocorrélateur-calculateur qui permet de relier le coefficient de diffusion de lumière  $\alpha_D$  des particules à leur taille (D) par la loi de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta\alpha_D}$$

avec  $k_B$  - constante de Boltzmann

$\eta$  - la viscosité de l'eau

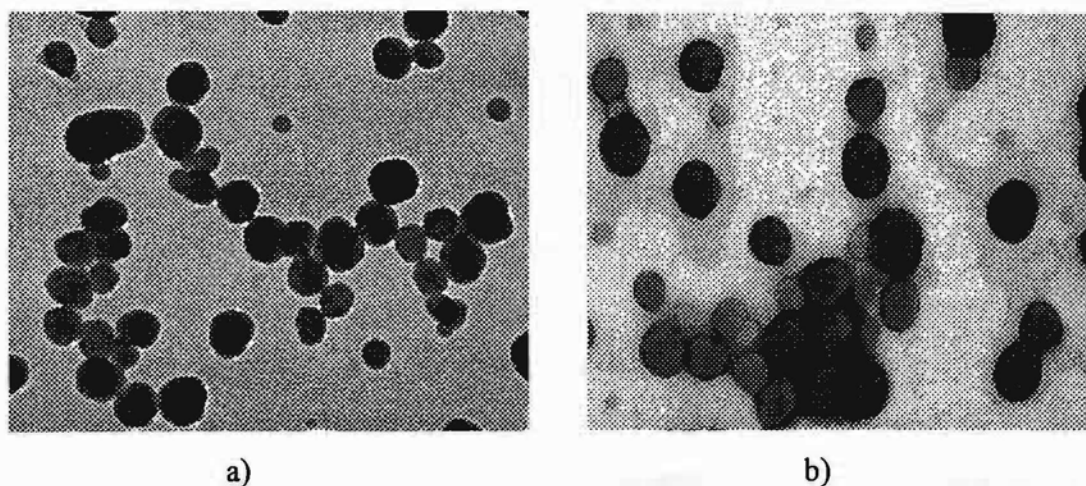
T - température de l'eau

## AIII-2. Microscopies électroniques

Pour déterminer la morphologie des particules, une des techniques les plus employées est la microscopie électronique. Elle a plusieurs variantes à transmission et à balayage.

Nous avons observé nos particules par Microscopie Électronique à Transmission (MET) (Philips CM 120). En MET, nous avons travaillé à température ambiante uniquement.

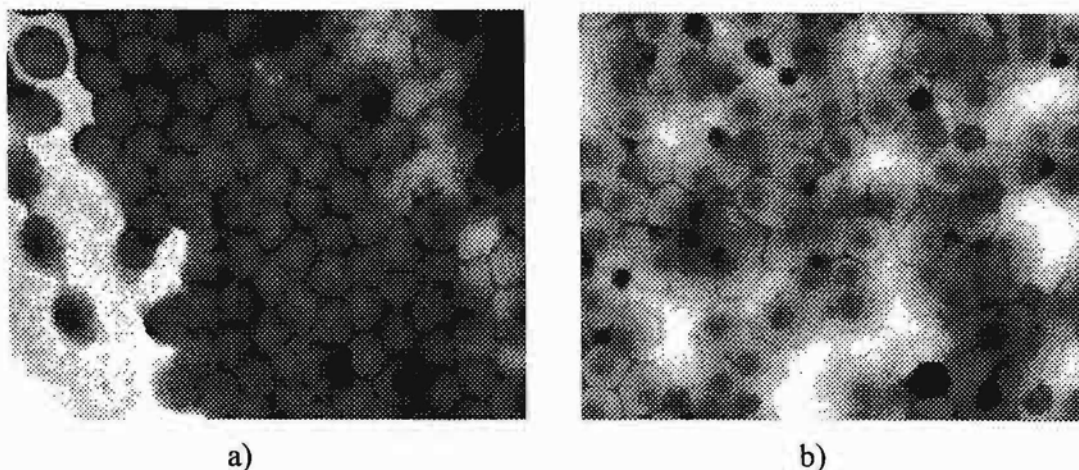
Dans le cas où l'on cherche un contraste entre les phases particules et milieu dispersant, il est souvent nécessaire de faire appel au marquage sélectif, dont la fiabilité est fonction des systèmes étudiés. La mise au point de la procédure de marquage (type de marquer, concentration à employer et temps de marquage) peut, cependant, ne pas être immédiate. Une bonne dilution du latex à observer peut aussi, dans tous les cas, faciliter l'obtention de bonnes images.



*Figure AIII-1. Images MET des latex préparés en batch avec des tensioactifs anioniques*

*a) latex b4 (S + VBM, 2.8 anionique) (agrandissement 75 000x)*

*b) latex b9 (S + VBSS, 2.17, anionique) (agrandissement 75 000x)*



**Figure AIII-2.** Images MET des latex préparés en procédé ensemencé en semicontinu avec des tensioactifs non anioniques

a) latex s16T (PS/PABu + 16T, 2.29c, non ionique) (agrandissement 25 000x)

b) latex s16G2 (PS/PABu + 16G2, 2.32, non ionique) (agrandissement 31000x)

Dans nos conditions d'utilisation, la microscopie nous fournit une analyse qualitativement très satisfaisante mais limitée quantitativement dans le cas des latex coeur/écorce.

### AIII-3. Dosage conductimétrique

Un dosage conductimétrique est un dosage base-acide suivi par conductimétrie. Par cette technique, on peut déterminer des charges carboxyliques provenant du tensioactif utilisé et des sulfates présents dans le milieu provenant de la décomposition d'amorceur.

Avant le dosage, le latex est lavé sur résines échangeuses d'ions (cf. Annexe AII-3). Après ce traitement, les contre-ions des charges négatives sont remplacés par des protons. Le dosage se déroule en deux étapes.

#### 1<sup>ère</sup> étape

On ajoute en excès la solution de  $10^{-2}$  N NaOH au colloïde afin de transformer les fonctions acides en sulfates et en carboxylates. L'acide le plus forte ( $\text{RSO}_4\text{H}^+$ ) est dosé en premier. Les contre-ions  $\text{H}^+$  sont remplacés par des contre-ions sodium. Une diminution de la conductivité du milieu est observée. A la fin du dosage à la soude, les ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{OH}^-$

retrouvent en excès dans le milieu et provoquent une forte augmentation de la conductivité.

### 2<sup>ème</sup> étape

Une fois la conductivité stabilisée, le dosage par la solution de  $10^{-2}$  N HCl déroule elle-même en trois étapes. La soude introduite en excès est dosée en premier. La conductivité du milieu diminue alors fortement. Puis on a donc accès à la quantité des fonctions carboxyliques (les contre-ions  $\text{Na}^+$  sont remplacés par  $\text{H}^+$ ). La conductivité du milieu augmente. L'excès d'acide chlorhydrique introduit se traduit alors par une nouvelle augmentation de la conductivité. Le dosage conductimétrique peut être schématisé dans la Figure AIII-3.

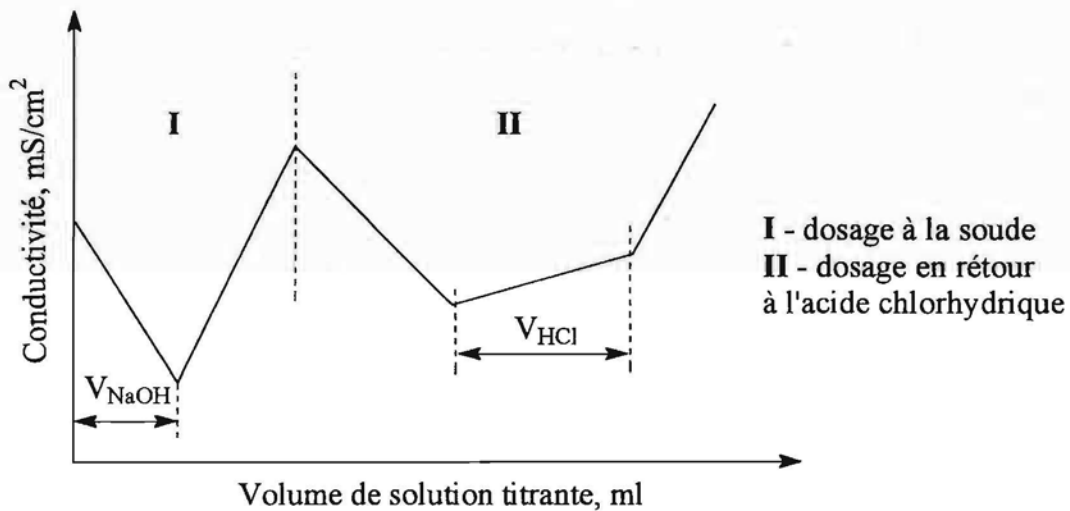


Figure AIII-3. La représentation schématique de dosage conductimétrique

- Quantité de fonctions carboxyliques en  $\mu\text{eq}$  par gramme de polymère sec :

$$[\text{COOH}] = \frac{V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}}}{m_{\text{latex}} \times \text{TS} \times 10^{-2}}$$

avec  $V_{\text{HCl}}$  - volume de solution ajoutée, ml

$N_{\text{HCl}}$  - normalité de la solution de HCL, N

TS - taux de solide, %

$m_{\text{latex}}$  - masse de latex dosé, g

- Surface totale de 1 g de polymère

$$S_T = N_p \times \pi D^2 = \frac{6m_{\text{pol}}}{\rho \pi D^3} \times \pi D^2 = \frac{6}{\rho D}$$

avec  $\rho$  - densité du polymère,  $\text{g/cm}^3$

D - diamètre des particules, cm

- Surface de 1 g polymère occupée par COOH

$$S_{\text{COOH}} = [\text{COOH}] \times N_A \times S_p$$

avec  $N_A$  - nombre d'Avogadro

$S_p$  - surface par tête polaire du TA,  $\text{\AA}^2$

- Taux de couverture, %

$$\text{taux de couverture} = S_{\text{COOH}} / S_T \times 100 \%$$

- Taux de greffage de tensioactif, %

$$\text{taux de greffage} = [\text{COOH}] / n_{\text{COOH}} \times 100 \%$$

avec  $n_{\text{COOH}}$  - tensioactif mis en jeu pour 1 g de polymère, mmol/1g

#### AIII-4. Spectres RMN $^1\text{H}$

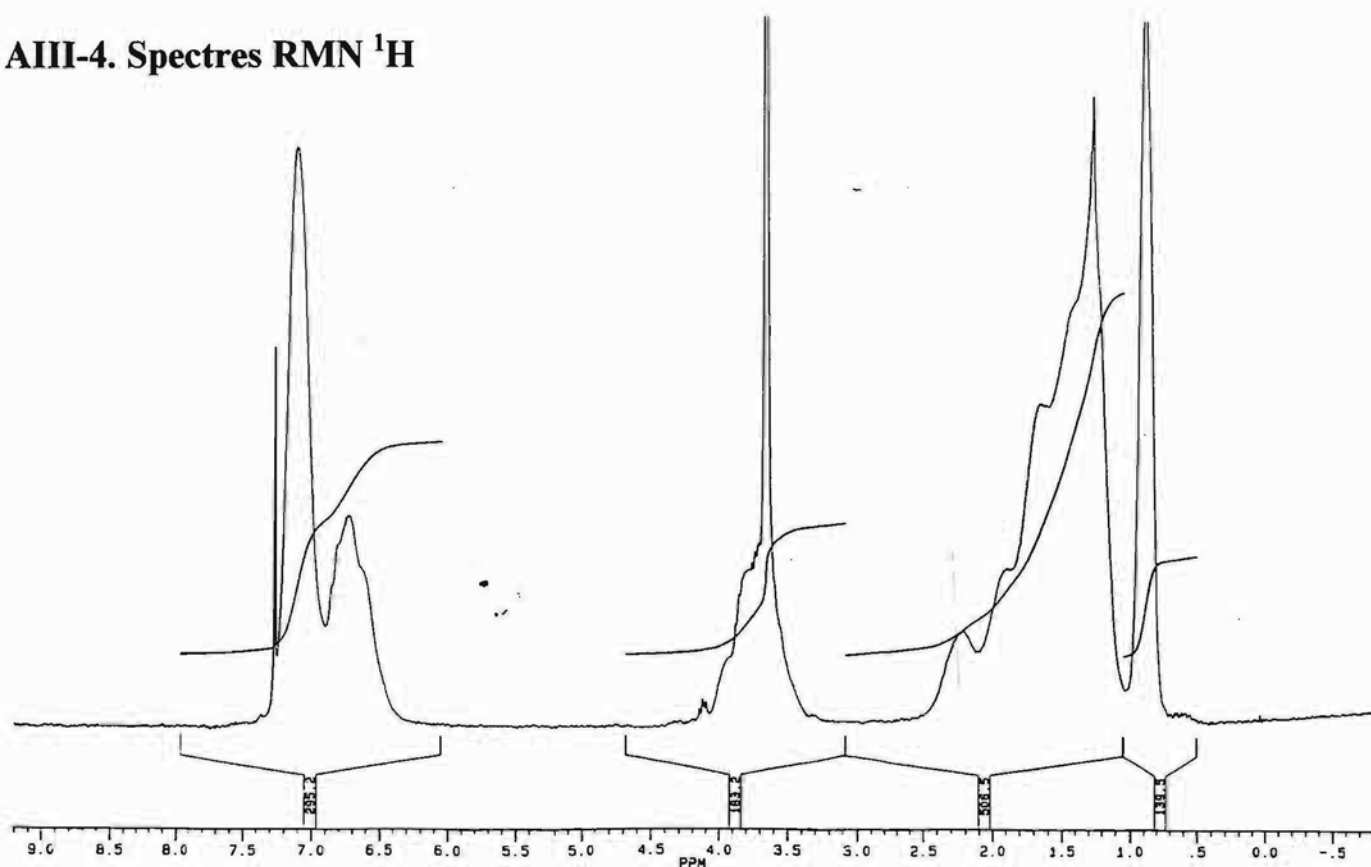


Figure AIII-4. Spectre RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz) du résidu soluble dans l'acétone (sNP30)

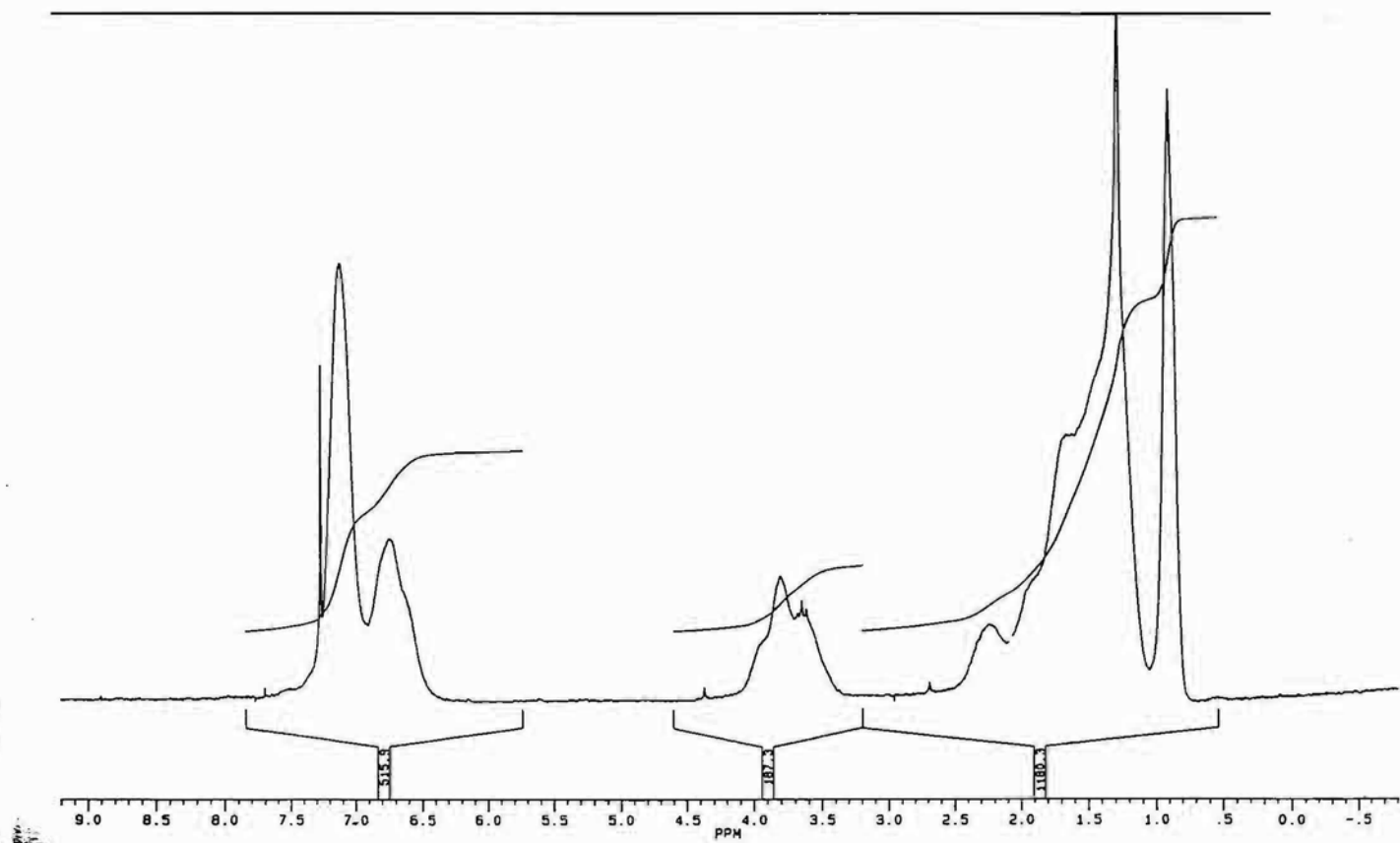


Figure AIII-5. Spectre RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz) du résidu soluble dans l'acétone (s16M)

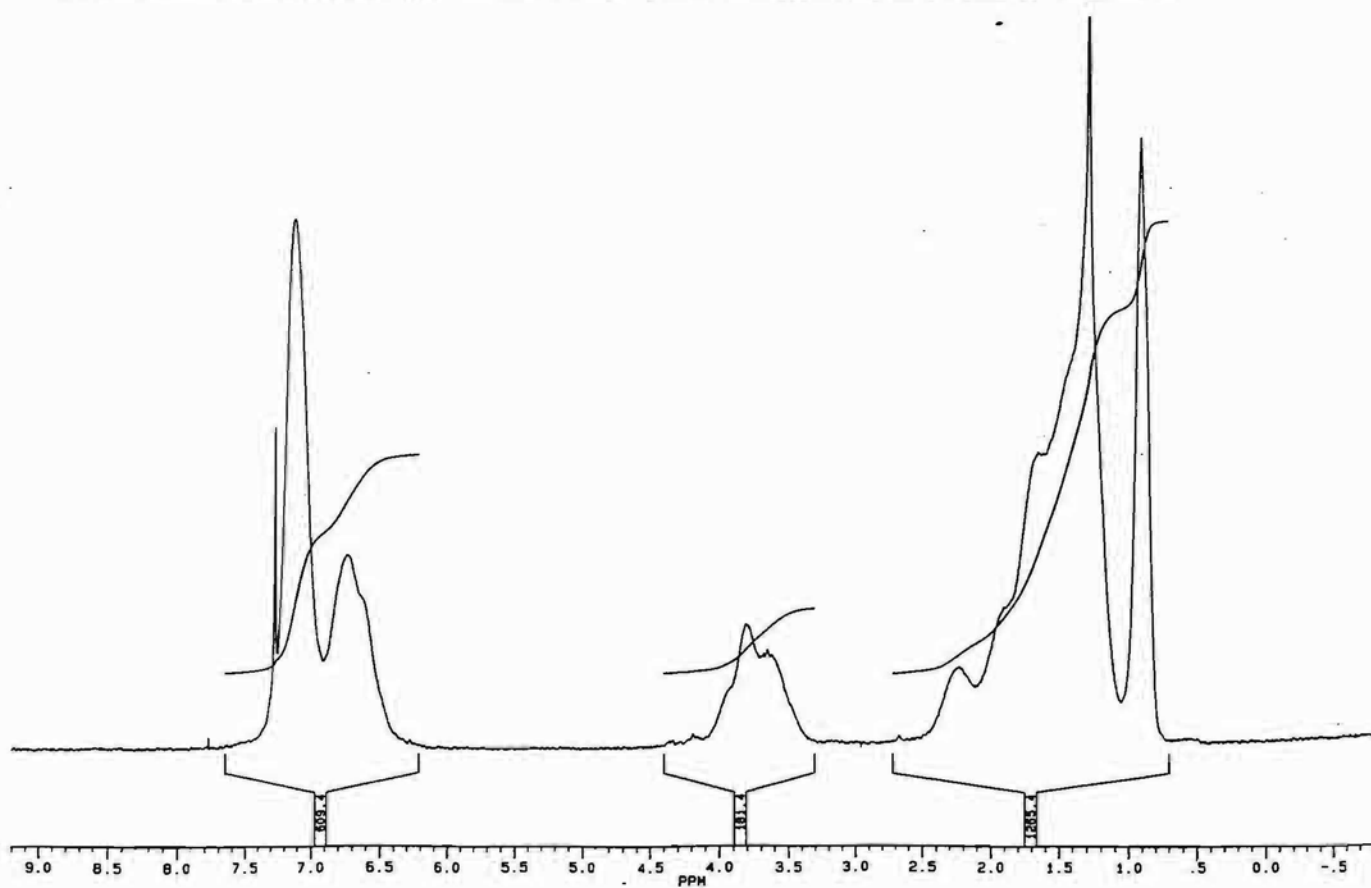


Figure AIII-6. Spectre RMN  $^1\text{H}$  (200 MHz) du résidu soluble dans l'acétone (s16G2)



### **AIII-5. Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)**

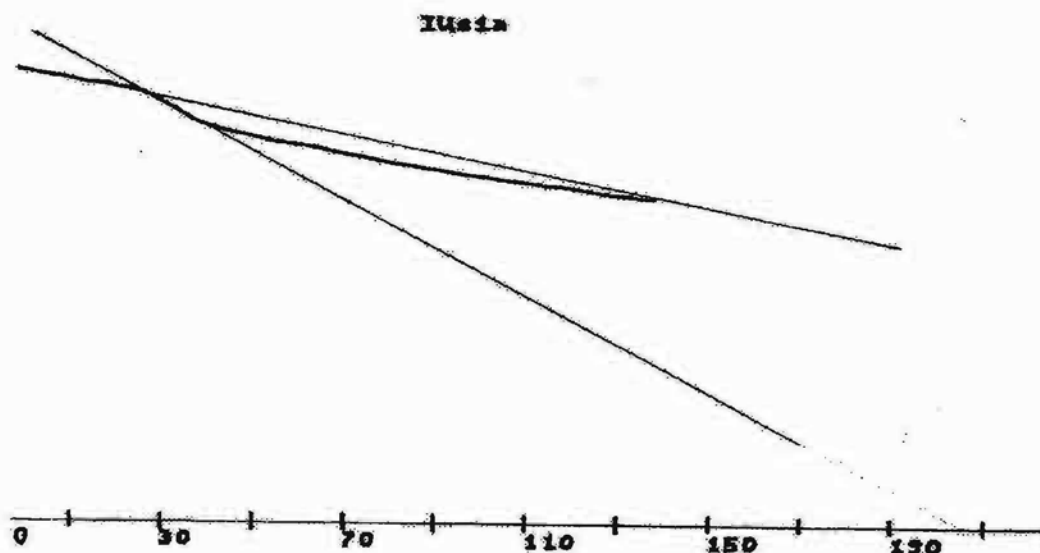
Les masses molaires de polymères sont déterminées par la SEC (Chromatographie d'Exclusion Stérique) sur un appareil WATERS possédant des colonnes Styragel HR 4E, Styragel HR 5E et Eurogel HE 145. La détection s'opère avec un réfractomètre Waters 410. Le débit du tétrahydrofuran (THF) dans la colonne est maintenu à 1 ml/min. Le volume d'injection est de 50 µl, pour une solution concentrée à 1 % en masse de polymère avant filtré avec une filtre Millipore (0.2 µm). L'étalonnage préalable est fait avec des étalons standards de polystyrène. Les calculs des masses molaires moyennes sont effectués avec le logiciel Millennium<sup>32</sup>.

### **AIII-6. Analyse thermique différentielle (ATD)**

L'analyse thermique différentielle, ATD, est une méthode de caractérisation qui permet la détection d'effets thermiques provoqués par des transformations physiques ou chimiques d'un échantillon. Le principe consiste à chauffer ou refroidir un échantillon et une référence d'une façon programmée (solicitation) et à mesurer la différence de température existant entre les deux (réponses) à tout moment de l'expérience. Cette différence est une fonction complexe des variables telles que la masse volumique, la conductivité thermique et la chaleur spécifique de l'échantillon et de la référence. Dans un thermogramme classique d'ATD, on enregistre la variation de température entre l'échantillon et la référence en fonction de la température programmée. En général, on fait varier celle-ci à une vitesse constante, le plus souvent égale à 10°C par minute.

Les expériences ont été conduites en chauffant l'échantillon (40 mg) et la référence à une vitesse constante de 10°C/min, dans un calorimètre SETARAM DSC 101. Cet appareil est un calorimètre ATD ayant des détecteurs de température à l'extérieur des cellules lui permettant d'effectuer les mesures quantitatives. Une capsule vide a été utilisée comme référence. Les thermogrammes d'ATD ont été utiles pour connaître la température de transition vitreuse,  $T_g$ , des polymères étudiés et donc d'avoir des renseignements qualitatifs sur le degré d'homogénéité du polymère. La Figure AIII-7. montre un thermogramme expérimental pour un copolymère PS/PABu, sur lequel la méthode d'évaluation de la

température de transition vitreuse et de l'étalement de cette transition est illustrée (méthode des tangentes).



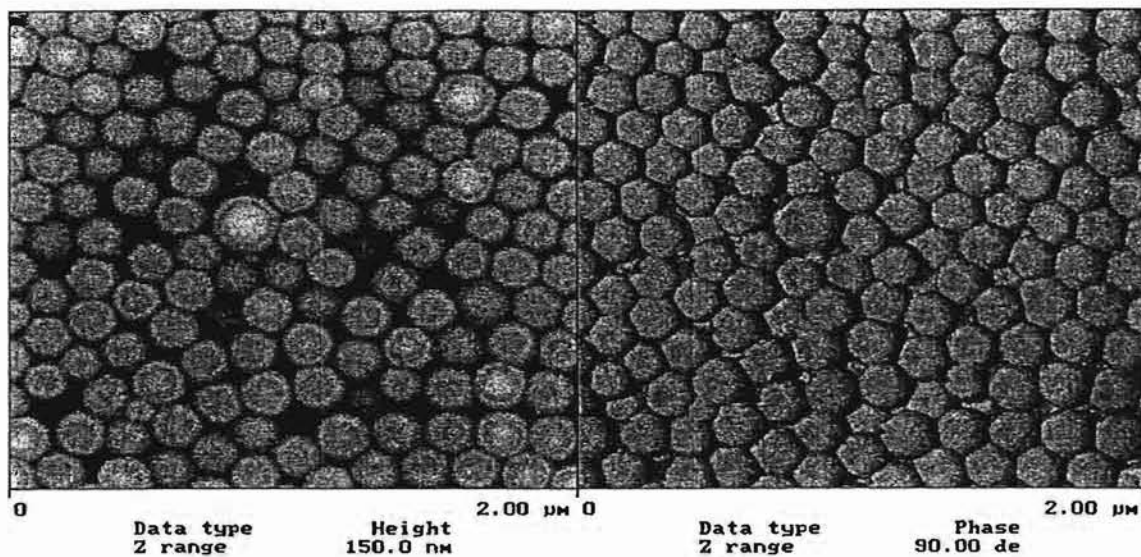
*Figure AIII-7. Thermogramme expérimental d'un copolymère PS/PABu (50/50 massique), latex s1a préparé avec le tensioactif maléique MAEM, 2.3a; méthode d'évaluation de Tg*

### AIII-7. Microscopie à force atomique (AFM)

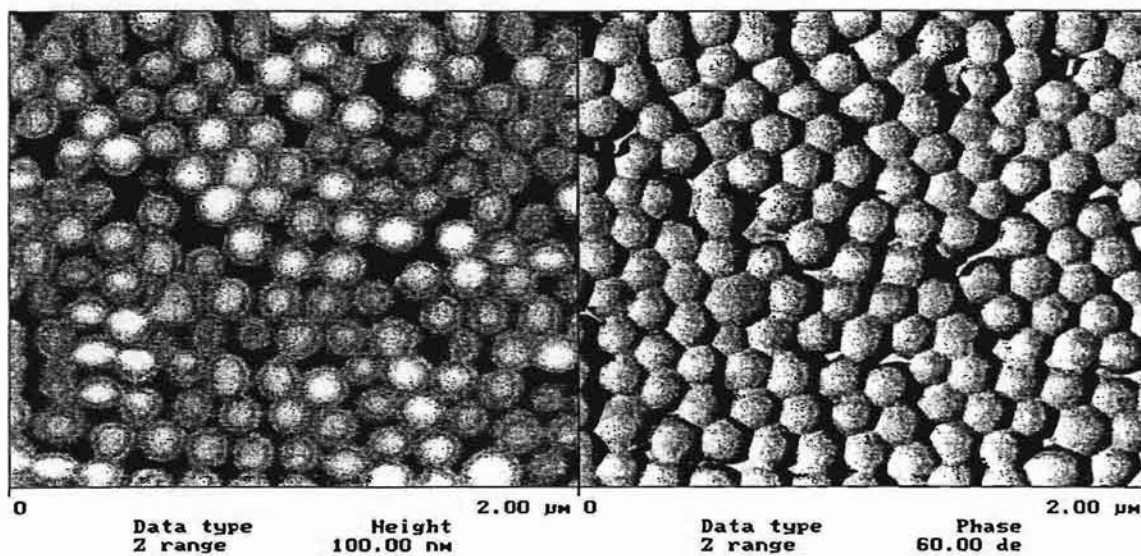
L'appareil utilisé est un Nanoscope III, Digital Instruments Multimode. Les dispersions humides ont été préparées sur des lames en verre de microscopie et ont été écartées avec un applicateur pour une épaisseur de film de 60  $\mu\text{m}$ . Le latex est séché dans une chambre climatique à température ambiante. Aux différentes étapes de formation du film, ceux-ci sont observés avec l'AFM en utilisant le «Tapping Mode». Dans le «Tapping Mode», la pointe oscille au-dessus de la surface, soit à une hauteur et une force constante. Les images d'évolution de la topographie de surface et de la composition de surface donnent l'ampleur de la coalescence de particules. L'image de phase montre la composition des différentes propriétés du matériau à la surface. Des zones plus dures et plus douces sont tracées ainsi par la topographie de surface. L'image de phase est très sensible et on peut observer des couches très minces qui ne peuvent être observés dans l'image topographique.

Les images d'AFM sont montrés dans les Figures AIII-8 à AIII-10.

Latex s4



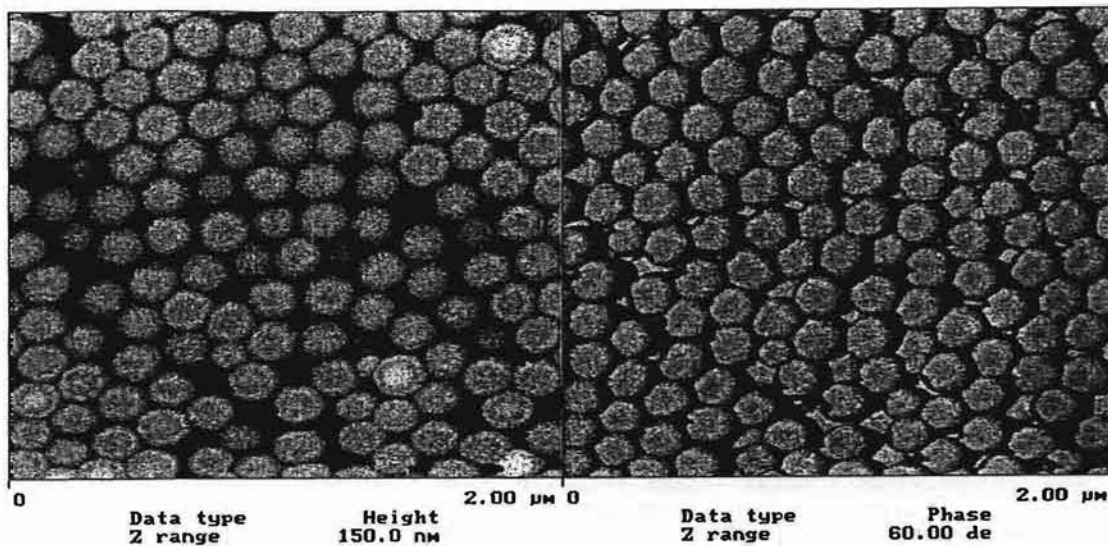
30 minutes de formation de film



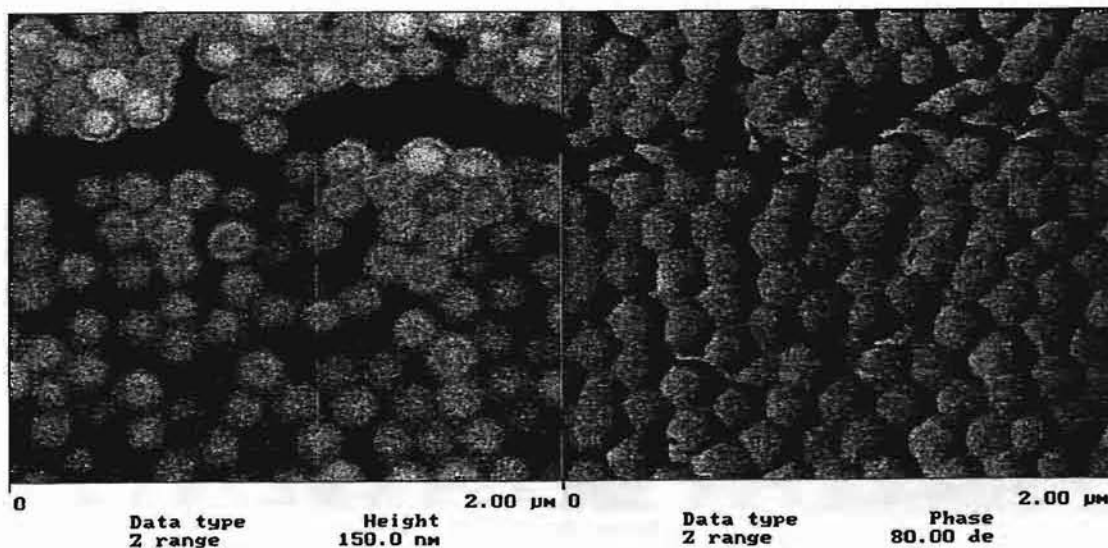
4 semaines de formation de film

*Figure AIII-8. Image AFM TM de latex s4, stabilisé avec le tensioactif maléique VBM, 2.8. (cf. Chapitre II)*

Latex s7



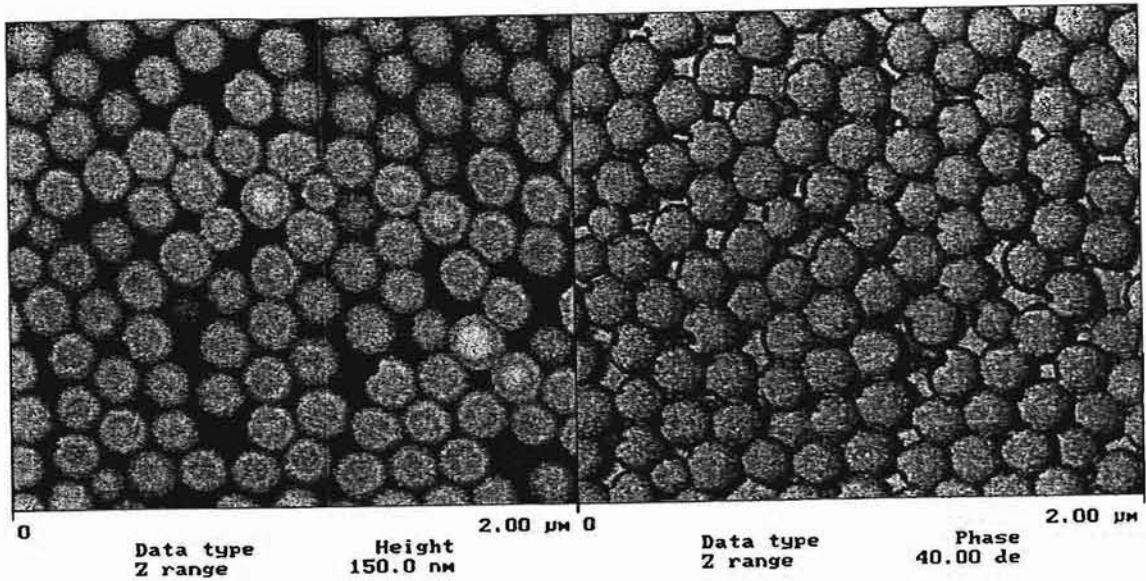
30 minutes de formation de film



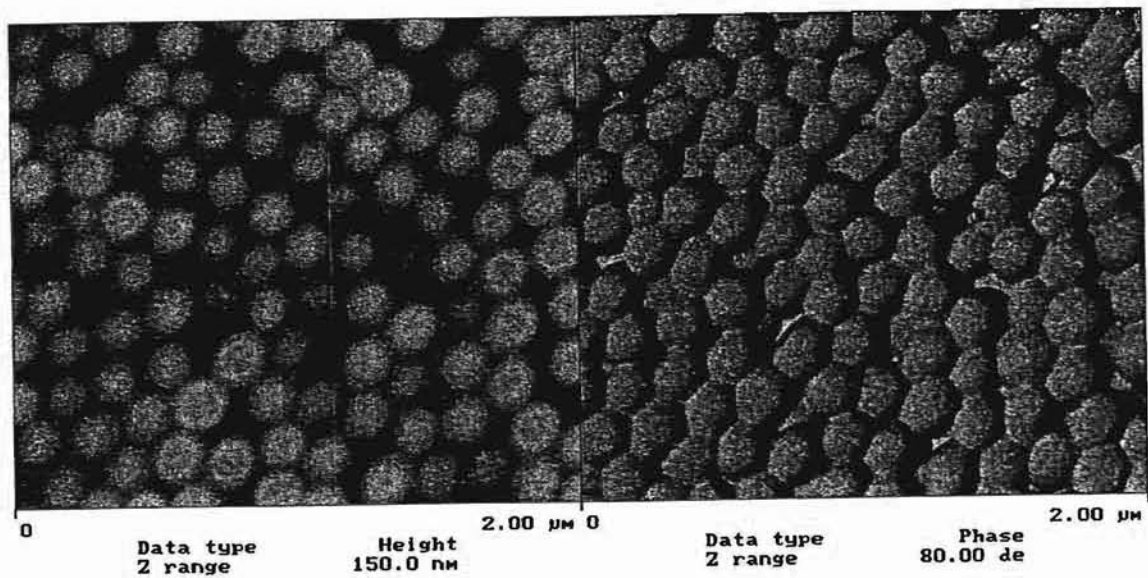
4 semaines de formation de film

Figure AIII-9. Image AFM TM de latex s7, stabilisé avec le tensioactif succinique VBS, 2.9. (cf. Chapitre II)

Latex s9



30 minutes de formation de film



4 semaines de formation de film

Figure AIII-10. Image AFM TM de latex s9, stabilisé avec le tensioactif sulfosuccinique VBSS, 2.17. (cf. Chapitre II)

### **AIII-8. Analyse Chimique par Electron Spectroscopie (ESCA)**

L'ESCA spectres ont été enregistré en utilisant Kratos AXIX HS x-rayon photoélectron spectromètre (Kratos Analytical, Manchester, UK). Les échantillons ont été analysés en utilisant un monochromateur (source x-rayon Al). La surface d'analyse était inférieur à 1mm<sup>2</sup>.

Dans l'analyse les gammes étendues obtenus au premier passage permet de détecter les éléments de la couche extérieure.

Des spectres de haute résolution du carbone ont été également effectués (les liaisons avec l'oxygène déplacent les signaux dus aux carbones).

Doktora Disertācija, sadarbojoties Kloda Bernāra 1. Universitātei Lionā  
un Latvijas Universitātei Rīgā

Vārds, Uzvārds                      ŪZULIŅA Iveta

Disertācijas aizstāvēšana        2001. gada 22. jūnijs

Nosaukums                              Polimerizēties spējīgu virsmas aktīvu vielu sintēze, to pielietošana  
emulsijas polimerizācijā un radikāļu emulsijas polimerizācijā

Kopsavilkums :

Šīs disertācijas mērķis bija divu dažādu emulsijas polimerizācijas veidu izmantošana polimerizēties spējīgu virsmas aktīvo vielu klātbūtnē.

Pirmkārt, darba gaitā tika sintezētas anjonās un nejonogēnās polimerizēties spējīgas virsmas aktīvas vielas (VAV) – maleīnskābes atvasinājumi. Pirmais sintēzes etaps vienmēr ir maleīnskābes cikla atvēršanās, tam reaģējot ar hidroksialkilētiem vai ar garu hidrofobu alkilķēdi saturošiem spirtiem. Neitralizējot iegūtos hemiesterus ar neorganisku bāzi, iegūstam anjonās VAV. Iegūto hemiesteru funkcionalizēšana ar dažāda sastāva aminospirtu vai glicidolu ļauj iegūt nejonogēnas VAV. Bez tam tika sintezētas analogas struktūras anjonās VAV (sukcināti un sulfosukcināti).

Šīs iegūtās VAV tika raksturotas ar IS, PMR <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C spektriem, kā arī noteikta to micellu veidošanās kritiskā koncentrācija. Tālāk šīs VAV tika izmantotas stirola polimerizācijā slēgtajā reaktorā un dīgļa polimerizācijā, izmantojot butilmetakrilātu vai stirola un butilakrilāta maisījumu.

Tika iegūti stabili un monodispersi lateksi, kas satur 20 % cietā atlikuma. Izmantojot dažādas VAV grupas (anjonās, nejonogēnās), netika novērota ievērojama iegūto rezultātu atšķirība. Visi iegūtie lateksi ir jutīgi pret augstas koncentrācijas elektrolītu pievienošanu, kā arī neiztur sasaldēšanu, toties tie iztur organisko testu pret etanolu. Dažādu anjono VAV atrašanās uz polimēra daļiņu virsmas tika noteikta, izmantojot konduktimetrisko titrēšanu.

Visbeidzot, dažas anjonās VAV tika pētītas radikāļu kontrolētajā polimerizācijā, pielietojot RAFT mehānismu. Šis pētījums ļauj secināt, ka izmantojot *ab initio* sistēmu ir iespējams iegūt stabilus lateksus, kuri satur «dzīvas» polimēru ķēdes.

Atslēgvārdi : Polimerizēties spējīgas virsmas aktīvas vielas, maleīnskābes anjonās un nejonogēnās virsmas aktīvās vielas, emulsijas polimerizācija, virsmas aktīvo vielu daudzums uz polimēra virsmas, radikāļu kontrolētā polimerizācija.

Laboratorijas, kurās tika veikti pētījumi :

- Organiskās ķīmijas laboratorija, Ķīmijas fakultāte, Latvijas Universitāte, Raiņa bulvāris 19, LV-1586, Rīga, Latvija;
- Ķīmijas un Polimerizācijas Procesu laboratorija (LCPP), CNRS-CPE, Bât. 308F – BP 2077, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69616 Villeurbanne Cedex, France.

**THESE EN COTUTELLE**

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

et

devant l'UNIVERSITE DE LETTONIE - RIGA

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT  
(arrêté du 30 mars 1992)

par

**Iveta UZULINA**

**SYNTHESE DE TENSIOACTIFS POLYMERISABLES.  
APPLICATION EN POLYMERISATION EN EMULSION ET  
EN POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE**

soutenue le 22 juin 2001 devant la commission d'examen

Jury : M. Chaumont (Président)  
Mme Charleux (Rapporteur)  
M. Mestach (Rapporteur)  
Mme Abele  
M. Claverie  
M. Guyot  
M. Zicmanis



THESE en COTUTELLE entre L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I  
et L'UNIVERSITE de LETTONIE (RIGA)

Nom et Prénom  
de l'auteur : UZULINA Iveta

Date de soutenance : 22 Juin 2001

Titre de la thèse : Synthèse de tensioactifs polymérisables. Application en  
polymérisation en émulsion et en polymérisation radicalaire contrôlée

Résumé de la thèse :

L'objectif de cette thèse est l'étude de deux systèmes différents de polymérisation en émulsion en présence de tensioactifs réactifs.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé des tensioactifs réactifs du type anioniques et non ioniques dérivés de l'anhydride maléique. La synthèse commence toujours par ouverture du cycle de l'anhydride maléique avec des alcools hydroxyalkylés ou gras. Après la neutralisation des hémiesters obtenus par la soude on possède déjà les tensioactifs anioniques. La fonctionnalisation des hémiesters obtenus par un aminoalcool ou le glycidol permet d'obtenir les tensioactifs non ioniques. Quelques tensioactifs succiniques anioniques ont été synthétisés.

Ces tensioactifs réactifs ont été caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$ , IR, détermination de la concentration micellaire critique. Ils ont ensuite été étudiés lors des polymérisations en émulsion en réacteur fermé du styrène et en procédé ensemencé en semicontinu avec du méthacrylate de butyle ou un mélange styrène /acrylate de butyle.

Des latex stables à 20 % de taux de solide et monodisperses ont été obtenus. On n'observe pas de différence importante entre des différents groupes de tensioactifs. Tous les latex obtenus sont sensibles aux électrolytes et aux cycles gel/dégel. Ils supportent le test à l'éthanol. Le greffage des différents tensioactifs ioniques a été déterminé par dosage conductimétrique.

Finalement, nous avons finalisé notre étude par l'utilisation de quelques surfimers anioniques dans la polymérisation radicalaire contrôlée par le mécanisme transfert réversible par addition fragmentation (RAFT). Cette étude permet de montrer qu'il est possible, à partir d'un système *ab initio*, d'obtenir un latex stable, formé de polymère vivant.

Mots clés : Tensioactifs réactifs – Tensioactifs anioniques et non ioniques maléiques –  
Polymérisation en émulsion – Greffage des tensioactifs – Polymérisation radicalaire  
contrôlée – RAFT

Laboratoires de recherches :

- Laboratoire de Chimie Organique, Université de Lettonie, Faculté de Chimie, 19, Bd Rainis, LV-1586, Riga, Lettonie;
- Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation (LCP), CNRS-CPE, Bât. 308F – BP 2077, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69616 Villeurbanne Cedex, France.