

N° d'ordre 101-98

Année 1998

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

Silvija ABELE

**PREPARATION ET CARACTERISATION DE TENSIOACTIFS
REACTIFS DERIVES DE L'ANHYDRIDE MALEIQUE.
UTILISATION DANS LA POLYMERISATION EN EMULSION**

soutenue le 22 juin 1998 devant la commission d'examen

Jury : M. Chaumont (Président)
Mme Gauthier
M. Guyot
M. Mestach (Rapporteur)
M. Van Es (Rapporteur)
M. Zicmanis

TABLE DES MATIERES

	page
INTRODUCTION GENERALE.....	1
<u>CHAPITRE 1 TENSIOACTIFS REACTIFS DANS LA POLYMERISATION</u>	
 EN EMULSION. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
1.1. Polymérisation en émulsion.....	5
1.1.1. Description de la polymérisation en émulsion.....	5
1.1.2. Les tensioactifs, leurs propriétés et rôle dans la polymérisation.....	10
1.1.3. Différents types de tensioactifs.....	12
1.1.4. Modes de stabilisation colloïdale des particules.....	14
1.1.4.1. Stabilisation électrostatique.....	14
La théorie D.L.V.O.....	15
1.1.4.2. Stabilisation stérique.....	17
1.1.4.3. Stabilisation électrostérique.....	18
1.1.5. Les tensioactifs réactifs.....	19
1.1.5.1. Avantages des tensioactifs réactifs.....	19
1.1.5.2. Les tensioactifs ioniques.....	20
1.1.5.2.a. Anioniques.....	21
1.1.5.2.b. Cationiques.....	24
1.1.5.2.c. Zwitterioniques.....	25
1.1.5.2.d. Maléates.....	26
1.1.5.2.e. Fumarates.....	31
1.1.5.3. Les tensioactifs non ioniques.....	32
1.1.5.4. Combinaison des deux types des tensioactifs (ioniques + non ioniques).....	34
1.1.5.5. Conclusion.....	35
1.1.6. Choix du procédé et type de la stabilisation.....	36
1.2. Choix et synthèse des tensioactifs réactifs maléiques.....	38
1.2.1. Utilisation des dérivés de l'acide maléique.....	38
1.2.2. L'anhydride maléique - agent d'acylation.....	40
1.2.3. Synthèse des tensioactifs maléiques, historique.....	41
1.2.3.1. Synthèse des esters.....	41
1.2.3.2. Synthèse des amides.....	47
1.2.3.3. Autres modifications possibles.....	49
1.2.3.3.a. L'introduction du groupe sulfonique.....	49
1.2.3.3.b. L'isomérisation.....	49
1.2.4. Conclusion.....	50
Références bibliographiques.....	51

<u>CHAPITRE 2</u> SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES	
TENSIOACTIFS REACTIFS.....	60
2.1. Synthèse des tensioactifs réactifs.....	61
2.1.1. Tensioactifs anioniques	61
2.1.2. Tensioactifs cationiques.....	64
2.1.3. Tensioactifs zwitterioniques.....	67
2.2. Détermination de la CMC.....	68
2.3. Surface par tête polaire des tensioactifs.....	70
2.3.1. L'interface l'eau / air.....	70
2.3.2. L'interface polymère / eau.....	72
2.4. Conclusion.....	74
Références bibliographiques.....	75
<u>CHAPITRE 3</u> POLYMERISATION EN EMULSION.....	76
3.1. Polymérisation en réacteur fermé.....	77
3.1.1. Tensioactifs anioniques.....	78
3.1.2. Tensioactifs cationiques.....	80
3.1.3. Tensioactifs zwitterioniques.....	80
3.2. Polymérisation ensemencée du styrène et de l'acrylate de butyle.....	81
3.2.1. Tensioactifs anioniques.....	82
3.2.2. Tensioactifs cationiques.....	86
3.2.3. Tensioactifs zwitterioniques.....	88
3.3. Conclusion.....	90
Références bibliographiques.....	90
<u>CHAPITRE 4</u> CARACTÉRISATION DES LATEX.....	92
4.1. Lavage des latex	93
4.2. Détermination des charges de la surface par dosage conductimétrique.....	94
4.3. Microscopie électronique	98
4.4. Tests de stabilité	100

4.5. Températures de transition vitreuse des polymères.....	104
4.6. Masses molaires des polymères.....	108
4.7. Conclusion.....	110
Références bibliographiques.....	110
<u>CHAPITRE 5</u> FORMATION DES FILMS.....	112
5.1. Rappels bibliographiques.....	113
5.2. Préparation des films.....	115
5.3. Tests mécaniques de traction.....	116
5.4. Reprise en eau	127
5.5. Conclusion.....	132
Références bibliographiques.....	133
<u>CHAPITRE 6</u> LA QUESTION DU GREFFAGE DES TENSIOACTIFS.....	134
6.1. Comparaison des tensioactifs maléiques et succiniques en polymérisation.....	135
6.2. RMN du proton des latex dans l'eau.....	136
6.3. Dosage conductimétrique.....	141
6.4. Surface des tensioactifs incorporés en surface des polymères.....	141
6.5. Analyse élémentaire des polymères.....	143
6.6. RMN du proton des polymères.....	143
6.7. Résultats de l'étude des propriétés des films.....	145
6.8. Conclusion.....	145
Références bibliographiques.....	146
CONCLUSION GENERALE.....	147

ANNEXES.....152

ANNEXE 1 : « Hemiesters and Hemiamides of Maleic and Succinic Acid : Synthesis and Application of Surfactants in Emulsion Polymerization with Styrene and Butyl Acrylate »

S.Abele, C.Graillat, A.Zicmanis, A.Guyot,
soumise à Langmuir

ANNEXE 2 : « Cationic and Zwitterionic Polymerizable Surfactants - Quaternary Ammonium Dialkyl Maleates : Part I. Synthesis and Characterization »

S.Abele, A.Zicmanis, C.Graillat, C.Monnet, A.Guyot,
soumise à Langmuir

ANNEXE 3 : « Cationic and Zwitterionic Polymerizable Surfactants - Quaternary Ammonium Dialkyl Maleates : Part II. Emulsion Polymerization of Styrene and Butyl Acrylate »

S.Abele, A.Zicmanis, C.Graillat, A.Guyot,
soumise à Langmuir

ANNEXE 4 : Abele S., Sjöberg M., Hamaide T., Zicmanis A. and Guyot A. « Reactive Surfactants in Emulsion Polymerization. X. Characterization of the Surface Activity of New Polymerizable Surfactants Derived from Maleic Anhydride »,

Langmuir 1997, 13, 176-181

ANNEXE 5 : Zicmanis A., Hamaide T., Graillat C., Monnet C., Abele S., Guyot A. « Synthesis of new alkyl maleates ammonium derivatives and their uses in emulsion polymerization »,

Colloid Polym Sci 275 : 1-8 (1997)

ANNEXE 6 : « Methacrylic Maleic Bifunctional Stabilizer in Emulsion Polymerization »

I.Uzulina, S.Abele, A.Zicmanis and A.Guyot,
soumise à Macromolecular Chemistry and Physics,
Macromolecular Rapid Communications

RESUME**RESUME (en LETTON)**

LISTE DES ABREVIATIONS

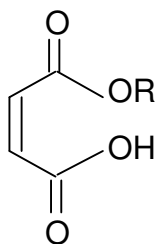
(ordre alphabétique)

ABu	acrylate de butyle
AcV	acétate de vinyle
Aerosol-MA	dihexyl sulfosuccinate de sodium
CMC	concentration micellaire critique
CTAB	bromure de céthyl triméthylammonium
D	taille des particules, en nm
DDL	diffusion dynamique de la lumière
DMAP	4-diméthyl aminopyridine
HLB	balance hydrophile - lipophile
HA R	alkyl (R) hémiamide maléique
HAS R	alkyl (R) hémiamide succinique
HE R	alkyl (R) hémioester maléique
HES R	alkyl (R) hémioester succinique
IR	spectre infra rouge
KPS	persulfate de potassium
MAL 14	3-sulfopropyl tetradecyl maléate de sodium
MEB	microscopie électronique à balayage
MeOPEGMA	poly(oxyde d'éthylène) méthacrylique
MET	microscopie électronique à transmission
NaAAS	9-(et 10-)-acrylamido stéarate de sodium
PABu	polyacrylate de butyle
PDI	l'indice de la polydispersité

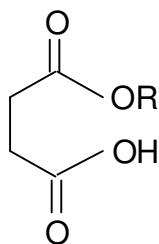
PF	point de fusion
PS	polystyrène
RMN	résonance magnétique nucléaire
S	styrène
SDS	dodecylsulfate de sodium
SSDSE	éther du styrène et dodecylsulfonate de sodium
TA	tensioactif
T _g	température de transition vitreuse
TMFF	température minimale de formation de film
TREM LF-40	dodecylallyl sulfosuccinate de sodium
TS	taux de solide, en %
V50	hydrochlorure de 2,2'-azobis(2-amidinopropane)

LISTE DES TENSIOACTIFS

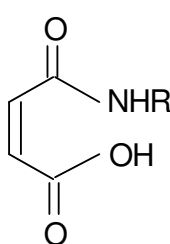
A / TENSIOACTIFS ANIONIQUES



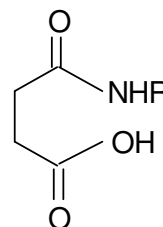
HE R



HES R



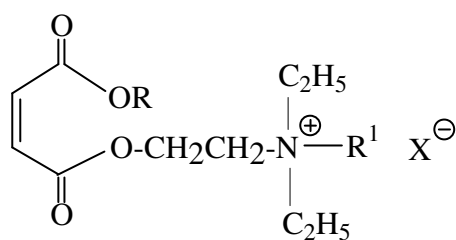
HA R



HAS R

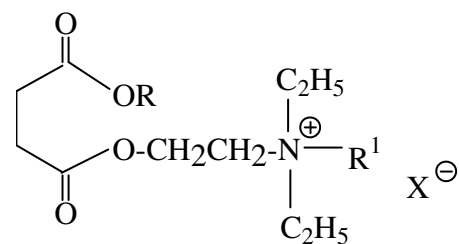
TA	R	TA	R
HEMIESTERS		HEMIAMIDES	
HE8	C_8H_{17}	HA8	C_8H_{17}
HE10	$C_{10}H_{21}$	HA10	$C_{10}H_{21}$
HE12	$C_{12}H_{25}$	HA12	$C_{12}H_{25}$
HE16	$C_{16}H_{33}$	HA16	$C_{16}H_{33}$
HES16	$C_{16}H_{33}$	HAS16	$C_{16}H_{33}$

B / TENSIOACTIFS CATIONIQUES



7(A, B, C).R

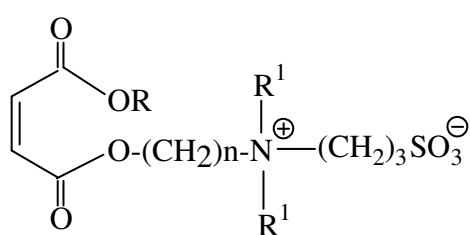
9.R



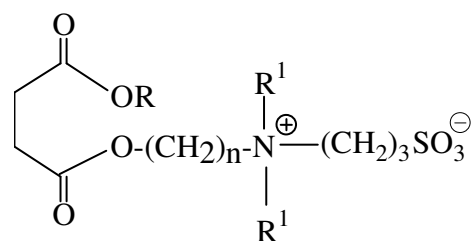
10.R

TA	R	R ¹	Anion X
7A10	C ₁₀ H ₂₁	C ₂ H ₅	I
7A12	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₅	I
7A16	C ₁₆ H ₃₃	C ₂ H ₅	I
7B10	C ₁₀ H ₂₁	C ₂ H ₅	Br
7B12	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₅	Br
7B16	C ₁₆ H ₃₃	C ₂ H ₅	Br
7C16	C ₁₆ H ₃₃	C ₂ H ₅	HSO ₄
9-16	C ₁₆ H ₃₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	Br
9-18	C ₁₈ H ₃₇	-CH ₂ -CH=CH ₂	Br
10-16	C ₁₆ H ₃₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	Br

C / TENSIOACTIFS ZWITTERIONIQUES



12.R



13.R

TA	R	R ₁	n
12A	C ₁₆ H ₃₃	CH ₃	3
12B	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	3
12C	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₅	2
12D	C ₁₆ H ₃₃	C ₂ H ₅	2
12E	C ₁₈ H ₃₇	C ₂ H ₅	2
13D	C ₁₆ H ₃₃	C ₂ H ₅	2

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Des millions de tonnes de polymères sont aujourd'hui produits par l'industrie sous forme de dispersions aqueuses, essentiellement par polymérisation radicalaire en émulsion. Cette technique présente de très nombreux avantages pour l'industriel : productivité élevée, faible coût de réactifs, contrôle de la réaction, obtention directe du polymère sous forme divisée. Les latex, qui sont issus des réacteurs de polymérisation, sont constitués de particules colloïdales de polymères en suspension dans une phase aqueuse. La polymérisation radicalaire en émulsion est aujourd'hui la technique la plus utilisée pour préparer les dispersions aqueuses de polymères qui entrent dans la composition des peintures ou d'autres revêtements.

La polymérisation en émulsion est le procédé le plus écologique parmi les autres méthodes de synthèse des polymères, puisque l'eau est utilisée comme milieu réactionnel. Néanmoins, la pollution de la phase aqueuse par les tensioactifs utilisés comme stabilisants, reste un problème actuel du point de vue écologique. Pour résoudre ce problème, une nouvelle génération de stabilisants - tensioactifs réactifs ou polymérisables - a été proposée récemment [1-3]. Ce nouveau type de tensioactifs est largement étudié pendant les dernières années. L'idée générale est de lier chimiquement des tensioactifs réactifs au polymère pendant le procédé émulsion. Lors de toutes les manipulations avec le latex final, le tensioactif reste copolymérisé et ne désorbe pas dans la phase aqueuse ce qui est un avantage par rapport aux tensioactifs couramment utilisés pour la stabilisation des colloïdes.

Différents types de tensioactifs réactifs ont été élaborés. La fonction chimique permet leur participation au cours d'une des trois étapes du procédé de polymérisation : amorçage, propagation ou transfert [1]. Nous nous sommes limités à l'étude des tensioactifs jouant le rôle de comonomère, et la fonction maléique a été choisie parmi les différentes fonctions réactives. Avec l'utilisation systématique de tensioactifs réactifs en polymérisation en émulsion, quelques problèmes ont apparu, le plus important est celui lié à la formation d'oligomères solubles dans l'eau susceptibles de provoquer la floculation du latex [4, 5]. Les oligomères hydrosolubles portent les charges provenant du tensioactif, c'est à dire, ces oligomères hydrosolubles se

comportent comme des électrolytes en augmentant la force ionique dans le milieu ce qui diminue en conséquence la stabilité du latex.

En tenant compte des études précédentes sur les tensioactifs réactifs, nous avons décidé de synthétiser des dérivés de l'anhydride maléique - tensioactifs anioniques, cationiques et zwitterioniques. Les tensioactifs maléiques, l'objet de notre étude, possèdent un avantage de plus par rapport aux autres tensioactifs polymérisables. Puisque ils ne homopolymérisent pas dans les conditions de la polymérisation à cause de la faible réactivité [6], la formation d'oligomères hydrosolubles est peu probable ce qui devrait conduire à une meilleure stabilité de latex.

Le sujet de thèse

L'objet de cette thèse consiste donc à étudier la synthèse de tensioactifs réactifs (dérivés de l'anhydride maléique) et la polymérisation en émulsion du styrène et de l'acrylate de butyle en utilisant les tensioactifs synthétisés. Quelques tensioactifs analogues non réactifs préparés, nous permettront d'estimer l'efficacité des tensioactifs maléiques. Nous nous intéresserons aussi aux taux du greffage des tensioactifs réactifs. Les propriétés des films préparés à partir des latex seront déterminées par des tests mécaniques et par l'absorption de l'eau.

Le travail de thèse peut être décomposé en plusieurs parties :

- synthèse et caractérisation des tensioactifs maléiques et ses analogues non réactifs,
- étude de la polymérisation en émulsion,
- caractérisation des latex préparés,
- formation des films, suivie de tests mécaniques.

Le manuscrit comporte six chapitres principaux.

Dans un premier chapitre, nous présenterons quelques généralités sur la polymérisation en émulsion et une petite étude bibliographique sur la synthèse des tensioactifs utilisés pour notre travail.

Dans un seconde chapitre, nous décrirons la synthèse et la caractérisation des tensioactifs.

Le troisième chapitre concernera la polymérisation en émulsion utilisant des tensioactifs synthétisés comme stabilisants.

Dans le quatrième chapitre, nous proposerons une caractérisation des latex obtenus - lavage, détermination des températures de transition vitreuse, dosage conductimétrique, etc.

Dans le cinquième chapitre, nous étudierons les propriétés des films issus des latex.

Dans le dernier chapitre, nous discuterons la question du greffage des tensioactifs.

Enfin, dans la conclusion générale, les principaux résultats obtenus au cours de ce travail seront résumés et commentés.

Les résultats obtenus pendant la thèse ont fait l'objet de trois publications. Les projets de ces publications sont ajoutés en Annexe du manuscrit. Pour cette raison les Chapitres 2, 3, et 4 de la thèse seront présentés sous une forme assez courte.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Guyot A., Tauer K., Reactive Surfactants in Emulsion Polymerization, *Adv Polymer Sci* 1994, 111, 43-65.
2. Guyot A., Polymerizable surfactants, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 1996, 1 : 580-586.
3. Holmberg K., Polymerizable Surfactants, *Progress in Organic Coatings* 1992, 20, 325-337.
4. Guillaume J.L., Pichot C., and Guillot, Emulsifier-Free Emulsion Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate. II. Kinetic Studies in the Presence of Ionogenic Comonomers, *J Polym Sci Part A : Polym Chem* 1988, 26, 1937-1959.
5. Guillaume J.L., Pichot C., and Guillot, Emulsifier-Free Emulsion Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate. III. Kinetic Studies in the Presence of a Surface Active Comonomer, the Sodium Acrylamido Undecanoate, *J Polym Sci Part A : Polym Chem* 1990, 28, 137-152.
6. Busfield W.K., Jenkins I.D., and Heiland K. Free Radical Initiation Mechanisms in the Polymerisation of Diethyl Fumarate and Diethyl Maleate Studied by the Nitroxide Trapping Technique, *Eur Polym J* 1994, 30, N°11, 1259-1267.

CHAPITRE 1

TENSIOACTIFS REACTIFS DANS LA POLYMERISATION EN EMULSION. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. POLYMERISATION EN EMULSION

Un des buts de cette thèse est la synthèse des latex par le procédé émulsion, stabilisés par des molécules de tensioactif chimiquement greffées ou adsorbées sur les particules. Tout d'abord, nous allons rappeler quelques généralités sur la polymérisation en émulsion, le rôle d'un tensioactif dans la polymérisation et les différents types de stabilisation des colloïdes. Une petite recherche bibliographique sur les tensioactifs réactifs nous permettra de choisir les tensioactifs optimaux pour notre étude.

1.1.1. DESCRIPTION DE LA POLYMERISATION EN EMULSION

La polymérisation en émulsion est un procédé hétérogène radicalaire en phase aqueuse. Elle consiste à polymériser les monomères sous forme d'émulsion. Le produit final de la polymérisation en émulsion, appelé latex, est une dispersion colloïdale (de taille submicronique) des particules du polymère dans l'eau.

La polymérisation en émulsion a été utilisée en particulier au cours de la 2^{ème} guerre mondiale pour la fabrication des caoutchoucs synthétiques à partir du 1,3-butadiène et du styrène. La polymérisation en émulsion constitue aujourd'hui le procédé le plus souvent employé pour les polymérisations industrielles de l'acétate de vinyle, du chloroprène, des acrylates ainsi que pour les copolymérisations du butadiène avec le styrène et l'acrylonitrile [1].

La polymérisation en phase aqueuse offre plus d'avantages que la polymérisation en masse ou la polymérisation en solution. Dans la polymérisation en émulsion on peut obtenir des polymères de très grandes masses molaires. Le meilleur contrôle du processus permet d'éviter les problèmes de température et de viscosité. En effet, 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. Le produit final est sous forme de dispersion colloïdale dans l'eau et peut être utilisé tel quel, sans séparation, dans les peintures, les revêtements et les adhésifs. L'utilisation de l'eau comme phase réactionnelle est aussi très importante du point de vue écologique.

La description du mécanisme de la polymérisation en émulsion est basée sur la représentation qualitative originale de Harkins qui date de 1947. Le traitement quantitatif du processus a été donné par Smith et Ewart en 1948 [2]. Les principaux constituants de la polymérisation en émulsion sont les monomères (molécules insaturées), le milieu dispersant (l'eau), l'émulsifiant (tensioactif) et l'amorceur (générateur de radicaux libres) soluble dans l'eau. L'émulsion peut comporter divers autres composés (tampons de pH, agents de transfert, agents redox). Les divers constituants sont dispersés dans le milieu aqueux grâce à l'émulsifiant (tensioactif).

Dans une émulsion, le monomère se trouve sous forme de gouttelettes, ainsi que solubilisé dans l'eau et dans les micelles. Une faible partie du tensioactif reste dissous dans l'eau à l'état moléculaire. Une autre partie sert à stabiliser les gouttelettes du monomère. Mais la grande majorité du tensioactif est localisée dans les micelles - dans la plupart des polymérisations en émulsion, la concentration en tensioactif (0.1-3 % en poids par rapport à la phase aqueuse) est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à la concentration micellaire critique. L'amorceur est dissous dans la phase aqueuse. Pour visualiser les endroits où peuvent se trouver les divers composants du système, leur localisation est décrite dans la Figure 1.1.

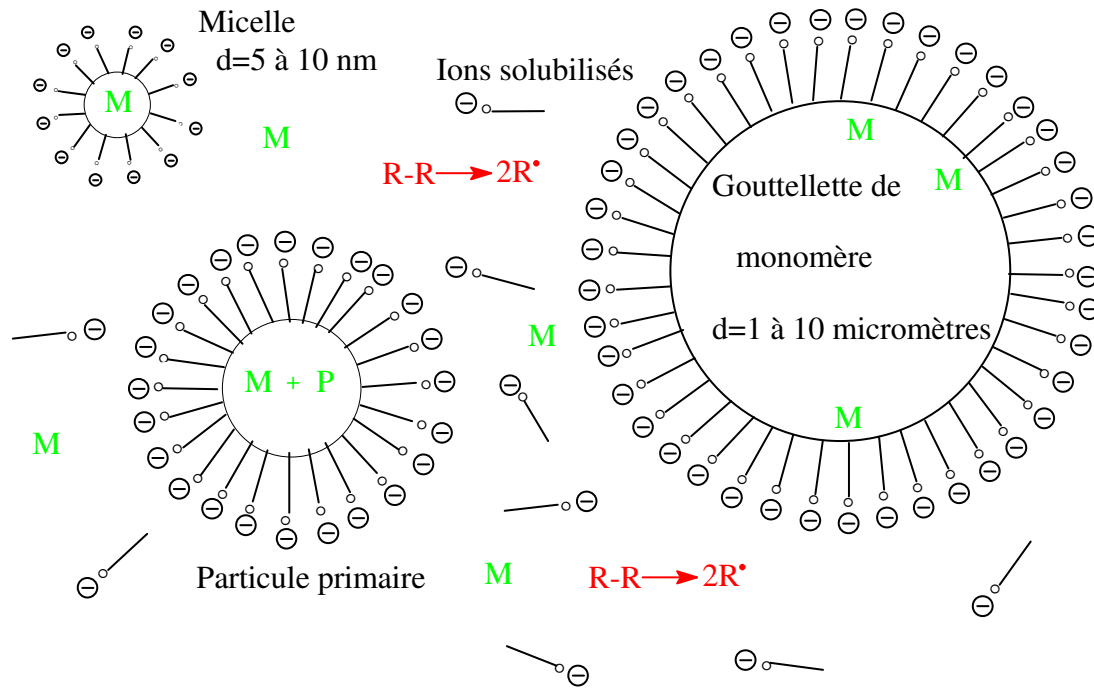


Figure 1.1. Milieu réactionnel schématique dans la phase aqueuse pendant l'intervalle (I) de la nucléation selon Harkins (M-monomère, P-polymère, R-radical)

Le déroulement de la polymérisation en émulsion est décrit en trois étapes:

- (I) la période de nucléation,
- (II) l'état stationnaire (croissance des particules),
- (III) l'étape de terminaison.

(I) La nucléation

Au début de la réaction, on a l'étape de nucléation, c'est à dire, formation des particules. Trois mécanismes ont été largement discutés dans la littérature: nucléation micellaire, nucléation homogène et nucléation coagulative.

La nucléation micellaire implique l'absorption des radicaux libres dans les micelles, où ils provoquent la polymérisation du monomère [2]. Cette théorie n'est valable que si le tensioactif peut former des micelles et si le monomère est insoluble dans l'eau (monomères

apolaires). Dans la plupart des autres cas, on note des comportements tout à fait différents. Il s'agit alors soit d'une émulsion en absence d'émulsifiant et de micelles, soit l'utilisation des électrolytes pour augmenter la force ionique ou encore l'utilisation de monomères polaires [3].

La nucléation homogène - la polymérisation est amorcée dans la phase aqueuse. La précipitation des oligoradicaux se produit lorsqu'ils atteignent un degré de polymérisation critique et forment des particules primaires qui ne sont plus hydrosolubles [4]. Les espèces précipitées se stabilisent en adsorbant des molécules de tensioactif et se transforment en particules de polymère, équivalentes à celles formées par nucléation micellaire.

La nucléation coagulative a été récemment proposée par Gilbert et Napper [5, 6] comme une extension du mécanisme de la nucléation homogène. La théorie considère que les oligoradicaux forment des particules très peu actives car elles ne contiennent pas assez de monomère. Elles coagulent avec d'autres particules primaires ou particules actives de latex tant qu'elles ne sont pas stabilisées.

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.

Rappelons le mécanisme de la polymérisation dans le cas où la nucléation commence dans la phase aqueuse (nucléation homogène). La phase aqueuse est la seule phase où coexistent l'amorceur et monomère (Figure 1.1) et où la polymérisation est amorcée par les radicaux libres provenant de l'amorceur. Ces radicaux vont réagir avec le monomère dissous dans l'eau. Une réaction radicalaire en chaîne conduit à la formation d'oligoradicaux qui possèdent une partie hydrophile (fragment de l'amorceur) et une partie hydrophobe (contribution du monomère). En fait, la structure des oligoradicaux est similaire à celle de l'émulsifiant. Pour cette raison les oligoradicaux formés migrent dans des micelles et forment des micelles mixtes. Maxwell et al. [7] ont montré que les oligoradicaux peuvent pénétrer dans les micelles, s'ils ont atteint une taille suffisante - le degré de propagation critique.

La polymérisation a lieu dans les micelles activées où la concentration en monomère est maintenue à l'équilibre par diffusion dans la phase aqueuse depuis les gouttelettes. Pour stabiliser les particules en croissance, il leur faut plus de tensioactif. Ce dernier se déplace alors depuis les micelles non activées vers la particule du polymère. Dans cette étape de nucléation, le nombre de particules de polymère et la vitesse de polymérisation augmentent (Figure 1.2). La vitesse est limitée par la diffusion du monomère vers les micelles. Ce processus se déroule jusqu'à ce que les micelles non activées aient disparu. La formation des nouvelles particules de polymère n'est plus alors possible. Ainsi, à la fin de la période de nucléation, le nombre de particules est fixé et reste constant pendant les prochaines étapes de la polymérisation. L'intervalle I est en général le plus court des trois étapes, sa durée correspond à des taux de conversion compris entre 2 et 15 %.

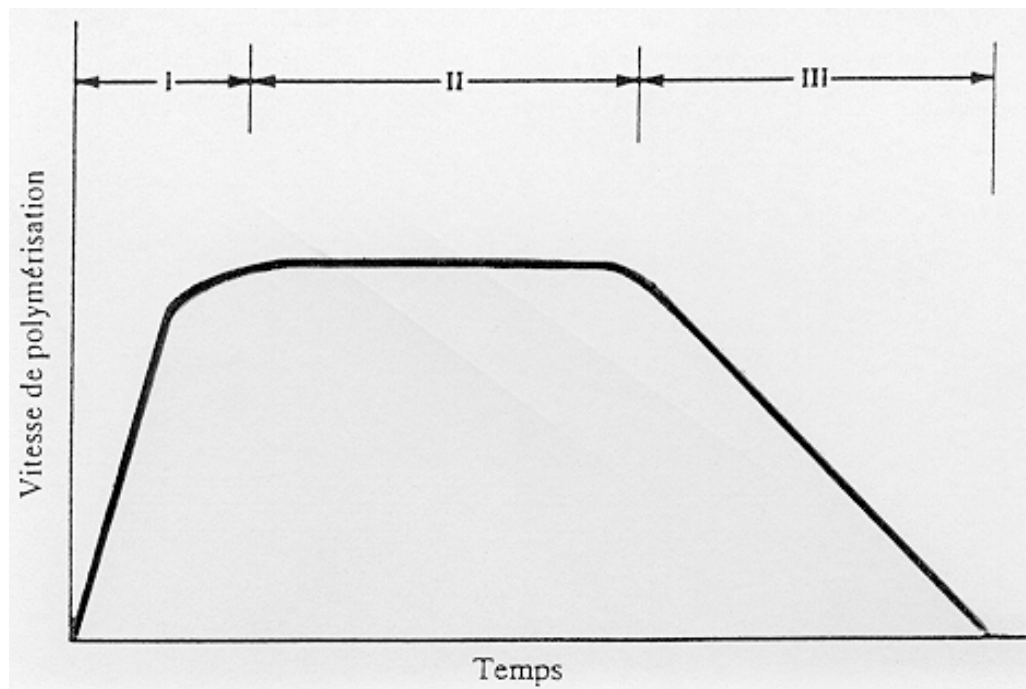


Figure 1.2. Vitesses observées en polymérisation en émulsion

(II) L'état stationnaire - croissance des particules

Pendant la période de croissance, la taille des particules augmente grâce à la diffusion du monomère depuis les gouttelettes et par capture des oligoradicaux. Durant cette phase, la vitesse

de la polymérisation est constante. Le degré de polymérisation est contrôlé par le nombre de particules et par l'intervalle de temps entre deux captures. Cette étape est terminée, lorsque les gouttelettes ont disparu et lorsque tout le monomère résiduel se trouve à l'intérieur des particules ou dans la phase aqueuse. Le passage de l'intervalle II à l'intervalle III s'effectue à des taux de conversion compris entre 80 et 90 %.

(III) L'étape de terminaison

Les gouttelettes de monomère ont disparu. Le monomère dans les particules continue de polymériser. Le nombre de particules reste constant dans l'intervalle III, mais la concentration en monomère et la vitesse de polymérisation décroissent avec le temps. La polymérisation atteint 100 % de conversion lorsque tout monomère résiduel est polymérisé. Les particules de polymères obtenues sont sphériques et possèdent des diamètres compris entre quelques dizaines et 1000 nm.

1.1.2. LES TENSIOACTIFS, LEURS PROPRIETES ET ROLE DANS LA POLYMERISATION

Le tensioactif est une molécule amphiphile qui contient une partie hydrophile (polaire ou ionique) et une partie hydrophobe (chaîne hydrocarbonée de 8 à 20 carbones). Les tensioactifs peuvent être anioniques, cationiques, zwitterioniques, selon la charge de leur partie hydrophile, ou non ioniques. Grâce à sa double fonctionnalité, la molécule de tensioactif peut s'adsorber aux interfaces eau - milieu hydrophobe, et ainsi diminuer la tension superficielle de l'eau [8].

Dans une solution aqueuse très diluée, les tensioactifs se trouvent sous forme isolée. Cet état permet d'abaisser la tension superficielle par adsorption du tensioactif à la surface de l'eau. Lorsque la concentration en tensioactif augmente, le caractère hydrophobe de la molécule devient plus marqué et sature la solution. Si cette concentration excède une valeur définie (0.001-0.1 %), les molécules se rassemblent sous forme de petits agrégats colloïdaux appelés micelles. La présence de ces micelles provoque la diminution de l'énergie libre du système et une chute brutale de la tension superficielle de la solution.

La concentration en tensioactif à laquelle les micelles peuvent se former s'appelle "concentration micellaire critique" (CMC). Au-delà de la CMC la tension superficielle de la

solution reste constante [9]. Les micelles permettent de solubiliser des composés organiques en milieu aqueux.

La CMC se détermine par un changement brutal de la tension superficielle (γ) en fonction de la concentration en tensioactif (Figure 1.3).

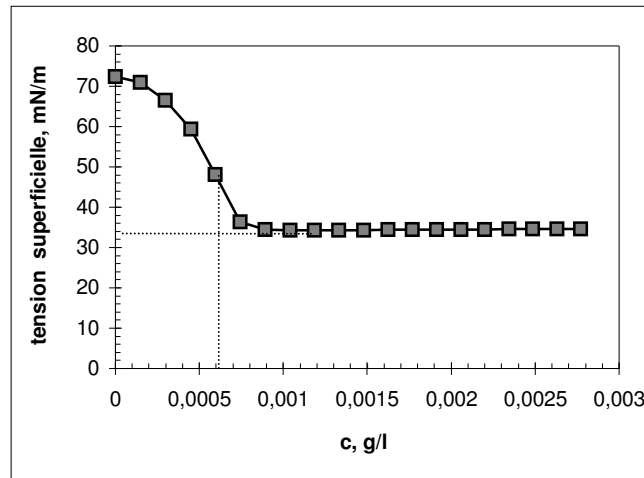


Figure 1.3. Détermination de la CMC de tensioactif

A la CMC, on observe un changement marqué de diverses propriétés de la solution, telles que la conductivité électrique, l'activité des ions, la viscosité, etc. Les valeurs des CMC sont comprises entre 0.001 et 0.1 mole/litre.

Dans une micelle, les molécules de tensioactif sont disposées de telle sorte que leur partie hydrophobe soit dirigée vers l'intérieur de la micelle, et que la partie hydrophile soit orientée vers la phase aqueuse. Chaque micelle contient de 50 à 100 molécules de tensioactif. Cette quantité de molécules est le nombre d'agrégation. On représente en général les micelles sous forme sphérique, mais elles peuvent aussi exister sous forme lamellaire. La forme et la taille des micelles dépendent de la nature et de la concentration en tensioactif.

Le rôle d'un tensioactif est très complexe pendant la polymérisation. Il stabilise à la fois l'émulsion de départ, il détermine la nucléation et la croissance des particules, et il stabilise également le latex final. Dans la plupart des cas, les tensioactifs sont simplement adsorbés à la surface des particules, en équilibre dynamique avec la phase aqueuse. On utilise les tensioactifs à des concentrations supérieures à CMC. De nos jours, il existe une large palette de tensioactifs à propriétés spécifiques.

1.1.3. DIFFERENTS TYPES DE TENSIOACTIFS

On peut classer les tensioactifs de différentes manières, en considérant soit la structure chimique, soit le mode de stabilisation, ou encore, la nature de la fonction réactive (Schéma 1.1). Dans le cadre de notre travail nous parlerons surtout des tensioactifs réactifs (écrits en rouge dans le schéma).

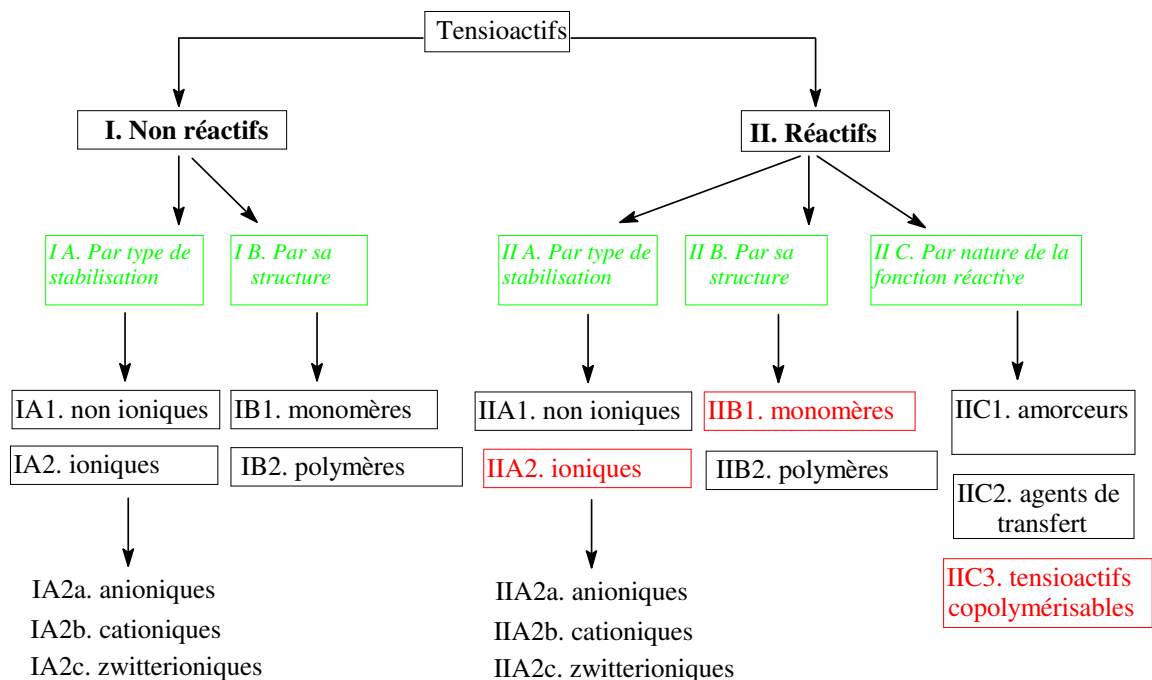


Schéma 1.1. Classification des tensioactifs en fonction de leur structure et de leur réactivité chimique

Généralement, l'efficacité d'un tensioactif, dans la stabilisation des colloïdes, dépend du mode de stabilisation et de sa capacité d'adsorption sur les particules. C'est la partie hydrophile qui est normalement responsable du mode de stabilisation, puisque la partie hydrophobe reste immobile sur le polymère à l'état polymérisé ou adsorbé. Selon la nature de la partie hydrophile du tensioactif, on distingue deux grands groupes:

1) les tensioactifs ioniques - tensioactifs ayant la partie hydrophile chargée :

a) positivement - tensioactifs cationiques,

- b) négativement - tensioactifs anioniques,
- c) portant deux charges opposées - tensioactifs zwitterioniques.

La stabilisation se fait par la double couche ionique conférant ainsi aux particules une stabilisation électrostatique.

- 2) les tensioactifs non ioniques - contiennent une longue chaîne hydrophile non chargée qui stabilise les colloïdes au niveau stérique. Cette stabilisation est fonction de la longueur de la chaîne.

De nombreux travaux ont porté sur l'optimisation de la structure chimique du tensioactif pour un monomère donné. Les tensioactifs le plus appropriés sont en général de faible masse molaire. Il existe cependant des polymérisations sans tensioactif pour lesquelles l'émulsifiant est formé *in situ*. L'utilisation intensive de tensioactifs réactifs, depuis ces dernières années [10, 11], est un compromis entre la polymérisation classique et la polymérisation sans tensioactif. Une forte adsorption du tensioactif polymère peut être une alternative à l'incorporation covalente du tensioactif pendant la copolymérisation.

Les tensioactifs les plus couramment employés en polymérisation en émulsion sont de type anionique. Il s'agit de savons dérivés d'acides gras (stéarate, laurate, palmitate de sodium ou de potassium), sulfates et de sulfonates d'alkyle (laurylsulfate de sodium et dodécylbenzène sulfonate de sodium). Les latex synthétisés avec des tensioactifs anioniques sont sensibles aux électrolytes. Egalement, les latex sont instables pendant le cycle congélation-décongélation, et les tensioactifs peuvent désorber des particules de polymère [12].

Les tensioactifs non ioniques (tels que les dérivés du poly(oxyde d'éthylène)) sont parfois utilisés en parallèle aux tensioactifs anioniques, afin d'améliorer la stabilité du polymère au cisaillement ou lors des étapes de congélation-décongélation, ou encore pour mieux contrôler la distribution des tailles de particules. La présence d'un tensioactif non ionique est responsable d'un second mode de stabilisation colloïdale - la stabilisation stérique. Le stabilisant non ionique bloque des forces attractives de Van der Waals entre les particules par une répulsion stérique ce qui améliore la stabilité de latex.

Les tensioactifs non ioniques sont rarement utilisés seuls car leur efficacité à stabiliser les émulsions est moindre que celle des tensioactifs anioniques.

Les tensioactifs cationiques (chlorure de dodécylammonium ou bromure de céthyl triméthylammonium) sont beaucoup plus rarement employés que les tensioactifs anioniques car ils sont moins efficaces pour la stabilisation des émulsions et peuvent interférer avec la décomposition de l'amorceur. De plus, les tensioactifs cationiques ne sont pas biodégradables, et ils sont plus coûteux que les tensioactifs anioniques [13, 14].

1.1.4. MODES DE STABILISATION COLLOIDALE DES PARTICULES

Les latex sont des dispersions colloïdales où les particules de polymère sont dispersées dans le milieu aqueux. Les particules subissent des forces d'attraction et de répulsion. Pour maintenir la stabilité colloïdale, les particules doivent être protégées par des composés tensioactifs. Sinon, les particules dispersées s'agrègent très rapidement. La cause principale de la floculation des particules est les forces attractives de Van der Waals entre molécules.

Les forces attractives de Van der Waals peuvent être d'origines diverses. Citons les forces dipôle-dipôle qui sont des forces attractives de longues distances, appelées forces de dispersion de London. Pour éviter l'attraction des particules, on sature leur environnement d'une double couche ionique (stabilisation électrostatique) ou avec des molécules de polymère ou d'oligomère adsorbées ou liées chimiquement (stabilisation stérique).

Les forces de répulsion les plus courantes sont de type électrostatique. Elles sont issues des doubles couches d'ions qui entourent chaque particule. L'efficacité de la stabilisation est liée à l'épaisseur de la double couche, elle-même très sensible à la force ionique du milieu et à la température.

1.1.4.1. STABILISATION ELECTROSTATIQUE

En utilisant des tensioactifs ioniques au cours de la polymérisation, la stabilisation du latex est assurée par une répulsion électrostatique. Pour surmonter les forces attractives de Van der Waals-London entre les particules colloïdales, il faut créer des répulsions coulombiennes de manière à augmenter la barrière d'énergie potentielle des particules. Dans le cas d'une dispersion en phase liquide, les groupes ioniques peuvent être fixés sur les particules de différentes

manières avec la même quantité de contre ions dans le milieu pour maintenir l'électroneutralité et pour créer une double couche autour de chaque particule [15]. Finalement, en solution chaque particule est entourée d'une double couche électronique. La répulsion qui s'établit entre celles-ci permet de stabiliser le système. Les charges, issues du tensioactif, se trouvent à la surface des polymères. Elles créent un potentiel électrostatique, et en conséquence, elles améliorent la stabilité colloïdale du milieu.

Les dimensions de la double couche sont très sensibles à la présence des ions. L'épaisseur de la double couche est fonction de la force ionique du milieu et elle est mesurée en longueur de Debye $1/k$:

$$1/k \text{ (nm)} \approx 0.3/C^{1/2} \quad \text{Equation 1.1}$$

où C - la concentration molaire en électrolyte monovalent.

Par exemple, pour un électrolyte monovalent (1 : 1, NaCl) à une concentration supérieure à 10^{-2} mol/l, la longueur de Debye devient inférieure à 3 nm ce qui est trop bas pour une répulsion efficace - le système colloïdal va flocculer. En augmentant la conductivité du milieu, l'épaisseur de la double couche des particules et la portée de la répulsion électrostatique diminuent [16].

La théorie D.L.V.O.

La caractérisation quantitative de la stabilisation électrostatique des colloïdes a été décrite par Derjaguin et Landau [17] d'une part et par Verwey et Overbeek [18] d'autre part en 1940. Leur travaux classiques sont plus connus sous le nom de la théorie D.L.V.O. Ils expliquent la stabilité électrostatique des particules colloïdales par un diagramme d'énergie potentielle, dans lequel l'énergie potentielle de répulsion V_R et l'énergie potentielle de l'attraction V_A sont combinées et définissent une énergie totale V_T de répulsion. Selon leur hypothèse et tenant compte la répulsion de Born V_B , l'énergie potentielle d'interaction peut être décrite par l'équation suivante :

$$V_T = V_R + V_A + V_B \quad \text{Equation 1.2}$$

Elle est fonction de la distance h entre les particules. L'allure de la courbe d'interaction entre deux particules sphériques est illustrée par la Figure 1.4.

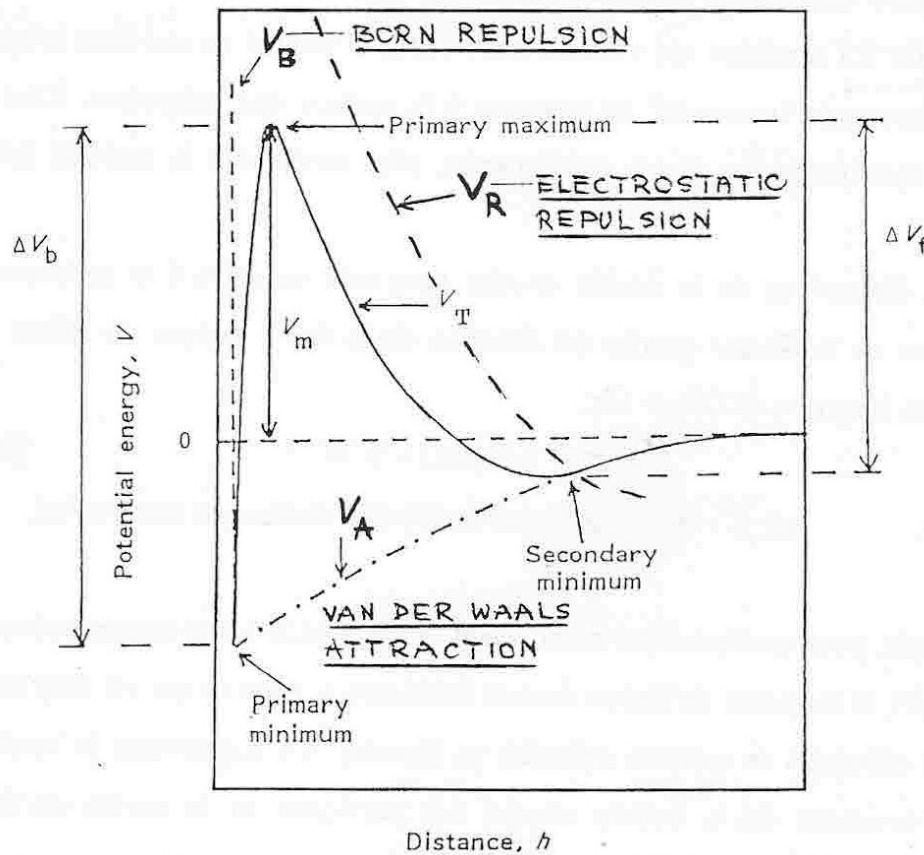


Figure 1.4. Energie totale d'interaction entre deux particules stabilisées électrostatiquement

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

1. dimensions atomiques - si les orbitales des atomes peuvent s'interpénétrer ce qui provoque une forte répulsion, mais à faible échelle ($1/d^{14}$). Cette répulsion est appelée la répulsion de Born (V_B);
2. faibles distances intercolloïdales - un minimum primaire d'énergie apparaît et représente la distance minimale h_0 de rapprochement des particules. Ceci a lieu dans les cas de floculation irréversible (équilibre stable du colloïde);
3. distances intermédiaires - la répulsion électrostatique peut être plus grande que les forces attractives de Van der Waals. On observe alors un maximum de la courbe qui

correspond à la distance entre particules pour laquelle la stabilité du latex est maximale;

4. grandes distances intercolloïdales - on observe le minimum secondaire qui est dû à la décroissance exponentielle de la répulsion électrostatique lorsque la distance entre les particules augmente. Il s'agit d'un équilibre métastable du système colloïdal (floculation réversible).

De nombreux tensioactifs ont été utilisés en polymérisation en émulsion pour obtenir une stabilité électrostatique du latex. Néanmoins, cette stabilisation a comme inconvénient majeur, une sensibilité aux électrolytes et aux cycles gel-dégel.

1.1.4.2. STABILISATION STERIQUE

Un autre mode de stabilisation est la stabilisation stérique, créée par des macromolécules non ioniques adsorbées à la surface des particules colloïdales. Ces macromolécules doivent être attachées aux particules assez fortement pour ne pas se désorber sous l'effet du mouvement Brownien. Il est impératif que les chaînes macromoléculaires soient solubles dans le milieu dispersant. Les forces de répulsion n'interviennent dans la stabilisation stérique que si les couches de polymères de deux particules différentes sont en contact.

Le terme de "stabilisation stérique" est souvent employé pour décrire différents mécanismes de stabilisation, faisant appel à l'adsorption de macromolécules non chargées. La conformation particulière et la longueur des chaînes macromoléculaires à l'interface sont des facteurs importants dans la stabilisation des particules.

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.

La stabilisation stérique offre une meilleure stabilité colloïdale aux électrolytes, aux variations de pH, aux cycles gel-dégel et au cisaillement que celle des latex stabilisés par des tensioactifs ioniques [19]. Les dispersions stabilisées stériquement sont sensibles aux changements de température. La floculation irréversible peut se produire soit en chauffant, soit en refroidissant la dispersion colloïdale. La floculation d'un système pourvu d'une stabilisation

stérique efficace est réversible - il suffit de diluer le système pour le retrouver sous sa forme dispersée.

Ce mode de stabilisation est couramment employé pour conférer aux latex une résistance aux électrolytes. Néanmoins, ces derniers peuvent influencer la solubilité des macromolécules et peuvent indirectement diminuer l'efficacité de la stabilisation. La stabilisation stérique peut être aussi utilisée dans les solvants organiques.

Dans la stabilisation stérique, on peut utiliser des macromonomères qui sont des oligomères dont les chaînes ont en extrémité une fonction polymérisable (vinylique). Ces oligomères réactifs sont connus comme des bons stabilisants stériques en polymérisation en émulsion ou en dispersion.

1.1.4.3. STABILISATION ELECTROSTERIQUE

Dans la stabilisation électrostatique ce sont les forces de répulsion coulombienne entre les charges qui conduisent à un système colloïdale stable. La stabilisation stérique est assurée par des stabilisants non ioniques, adsorbés ou greffés sur les particules. La combinaison des deux types précédents de stabilisation donne un nouveaux type de stabilisation - la stabilisation électrostérique. Ce dernier mode est étudié à la fois dans le cas de tensioactifs ioniques comme dans celui des tensioactifs non ioniques. L'objectif des travaux est de mettre en évidence l'efficacité de cette combinaison. En réalité, un des deux mécanismes de stabilisation prédomine selon les conditions expérimentales et selon la nature des tensioactifs utilisés.

La stabilisation électrostérique est possible dans deux cas: lors d'une combinaison entre un tensioactif ionique et un tensioactif non ionique ou en utilisant des polyélectrolytes, pour lesquels la répulsion est issue des forces électrostatiques tout le long de la surface de la chaîne active du polymère. Avec le terme "polyélectrolytes" on comprend des homopolymères de tensioactifs réactifs ioniques.

Toutefois, ces systèmes possèdent, eux aussi, quelques inconvénients. En effet, les latex restent sensibles aux hautes concentrations en électrolytes, aux différentes régions de pH, aux cycles gel-dégel et aux grandes vitesses d'agitation.

1.1.5. LES TENSIOACTIFS REACTIFS

Les tensioactifs réactifs sont des molécules amphiphiles qui portent le long de la chaîne un groupement polymérisable. Ce groupe peut se trouver en extrémité de la tête hydrophile ou de la partie hydrophobe, ou encore entre les deux.

Les tensioactifs réactifs peuvent participer à la polymérisation comme amorceurs (*inisurfs*), comme agents de transfert (*transurfs*) ou comme comonomères (*surfmers*). Donc le comportement des tensioactifs réactifs en polymérisation dépend de sa structure chimique. Nous limiterons notre étude aux *surfmers* - tensioactifs réactifs jouant le rôle de comonomères.

L'idéal serait d'avoir le tensioactif réactif (*surfmer*) lié chimiquement au polymère (dans ce cas on dit que le tensioactif est copolymérisé dans le polymère). Mais le tensioactif réactif peut être également adsorbé à la surface des particules, immobilisé dans le polymère sans être lié par la liaison covalente, ou encore enterré à l'intérieur des particules pendant la polymérisation. Le but est de trouver le tensioactif réactif qui copolymérise bien pendant la polymérisation et qui reste à la surface des particules colloïdales en leur conférant une bonne stabilité.

De nombreux tensioactifs réactifs de nature très diversifiée, ont été préparés et testés en polymérisation hétérogène pour améliorer la stabilisation de latex. Les fonctions réactives étudiées sont les groupes allyliques, (méth)acryliques, styréniques, vinyliques, maléïques et crotoniques.

1.1.5.1. AVANTAGES DES TENSIOACTIFS REACTIFS

En général, en polymérisation en émulsion, les tensioactifs stabilisent les particules de polymère par simple adsorption à la surface polymère/eau. On peut moduler la taille des particules et les propriétés des latex en faisant varier la structure chimique et la concentration en émulsifiant.

Les tensioactifs couramment utilisés présentent de nombreux inconvénients. Par exemple, la stabilité des latex est très faible lorsque nous nous plaçons dans des conditions sévères. En effet, on observe, dans ce cas, une désorption de l'émulsifiant à la surface du polymère. Pour s'affranchir de ce problème on réalise une modification chimique des émulsifiants pour qu'ils ne puissent plus se désorber de la surface stabilisée. Ceci n'est possible qu'avec un émulsifiant polymérisable, appelé *tensioactif réactif*. Ces molécules sont constituées d'une partie hydrophobe

(chaîne hydrocarbonée), d'une tête hydrophile et d'une troisième partie qui est capable à polymériser par sa double liaison. Les tensioactifs réactifs se fixent sur les chaînes du polymère pendant la polymérisation. Ils possèdent les mêmes propriétés que les tensioactifs habituels (CMC et diminution de la tension superficielle).

L'utilisation des tensioactifs réactifs dans la polymérisation en émulsion apporte plusieurs avantages par rapport aux tensioactifs classiques [10, 20]. En effet, ces derniers sont seulement adsorbés à la surface et risquent d'être désorbés dans des conditions sévères (haute pression, cycles gel-dégel). En revanche, les tensioactifs réactifs augmentent la stabilité des latex car ils restent liés aux polymères d'une façon covalente.

Un autre avantage apparaît pendant la formation des films. Le tensioactif non copolymérisé est capable de migrer vers la surface des films. Ainsi, l'hydrophobie de certaines régions de la surface est modifiée ce qui diminue l'adhésion et augmente la sensibilité des films à l'eau.

Quand le polymère obtenu est séparé du milieu par floculation, avec des tensioactifs non réactifs la phase aqueuse contient beaucoup de tensioactif. L'utilisation des tensioactifs réactifs est un avantage important car elle répond au problème écologique - la quantité de tensioactif réactif dans le sérum après coagulation est négligeable.

Différentes structures chimiques pour les tensioactifs réactifs ont été proposées.

La publication de Guyot et Tauer [10] résume les travaux effectués jusqu'en 1993, concernant les différents types de tensioactifs réactifs.

En 1970, Greene et Scheetz ont étudié les tensioactifs anioniques [21-23], tandis que les tensioactifs non ioniques n'ont été utilisés en polymérisation en émulsion qu'à partir de 1987 par Ottewil [24]. Deux brevets, déposés par l'entreprise anglaise ICI en 1990 [25], concernent des procédés industriels mettant en jeu les tensioactifs réactifs.

L'étude bibliographique qui suit est divisée en deux parties, selon la nature des tensioactifs utilisés - ioniques (dans la plupart des cas - anioniques) ou non ioniques.

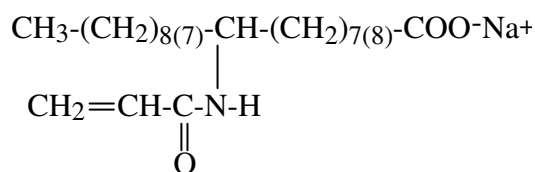
1.1.5.2. LES TENSIOACTIFS IONIQUES

Le travail le plus ancien, concernant la polymérisation de molécules de type tensioactif réactif, est la publication de Bistline et al. [26]. Les polymères tensioactifs ont été obtenus avec

un degré de polymérisation proche de 10, en utilisant des esters allyliques des sels de sodium des acides α -sulfo-stéarique et α -sulfo-palmitique.

1.1.5.2.a. ANIONIQUES

Greene et al. en 1969 sont les premiers à utiliser les tensioactifs réactifs dans la polymérisation en émulsion. Ils ont publié toute une série des résultats sur la polymérisation et la stabilité des latex [21-23]. Pour stabiliser un latex préparé à partir d'un mélange du styrène et du butadiène (60/40), le 9-(et 10-)-acrylamido stéarate de sodium (NaAAS, Molécule 1.1) a été utilisé comme tensioactif réactif anionique.

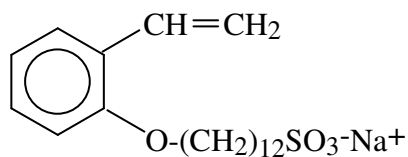


Molécule 1.1. NaAAS

Ils ont préparé un latex de styrène et butadiène à 70°C par un procédé *ab initio*. La tension superficielle de latex final était égale à 74.8 mN/m ce qui montre que tout le tensioactif est adsorbé à la surface. Ils ont montré également par titration par un savon que la couverture du latex par le tensioactif est de 80% au maximum.

Greene a prouvé en 1969 que les latex préparés avec des tensioactifs réactifs sont plus stables aux tests mécaniques (agitation) et aux électrolytes que les latex pour lesquels les tensioactifs non réactifs sont seulement adsorbés à la surface. La stabilité des latex est meilleure pour des taux de couvertures importants des latex.

Le tensioactif styrénique - éther du styrène et dodecylsulfonate de sodium (SSDSE, Molécule 1.2) - a été préparé et utilisé par Tsaur et Fitch [27].

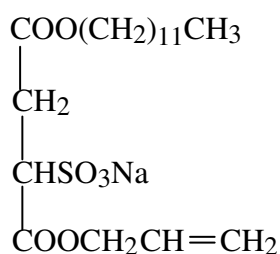


Molécule 1.2. SSDSE

La fonction sulfonate a été choisie pour sa stabilité vis-à-vis de l'hydrolyse, l'oxydation et la dégradation thermique. La polymérisation du styrène a été faite à 20°C en utilisant un photoamorceur et à 65°C en utilisant le persulfate de potassium (KPS). Dans le premier cas, la stabilisation n'est pas suffisante, et dodecylsulfate de sodium (SDS) doit être ajouté en concentration supérieure à celle de SSDSE pour obtenir des particules monodisperses (140-260 nm).

Greene et al. [21-23], ainsi que Tsaur et Fitch [27] ont utilisé des faibles quantités de tensioactifs réactifs. Tout le tensioactif reste adsorbé sur les particules. On observe d'ailleurs qu'une partie de la polymérisation se produit dans la phase aqueuse.

Urquiola et al. [28-30] ont étudié un autre type de tensioactif anionique - le dodecylallyl sulfosuccinate de sodium (TREM LF-40, tensioactif commercialisé par Henkel AG, Molécule 1.3) pour la polymérisation de l'acétate de vinyle. La double liaison dans ce cas est proche de la partie hydrophile.

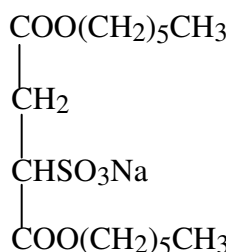


Molécule 1.3. TREM LF-40

Ils ont observé que les composés allyliques étaient de mauvais monomères, mais de bons agents de transfert. Ces travaux sont comparés à ceux qui utilisent un dérivé non réactif (hydrogéné). La différence principale entre les deux systèmes concerne la vitesse de polymérisation. Dans le cas d'un tensioactif non réactif la vitesse de la polymérisation augmente avec la quantité d'émulsifiant. On observe un comportement inverse avec un tensioactif réactif. Les chercheurs considèrent que la vitesse de copolymérisation du tensioactif réactif avec l'acétate de vinyle est plus faible que la vitesse d'homopolymérisation du monomère. Dans ce cas, la copolymérisation est responsable de la diminution de la vitesse de polymérisation. Le tensioactif réactif montre des propriétés d'agent de transfert ce qui n'est pas le cas pour un analogue hydrogéné.

En 1997, Chern et Chen [31, 32] ont utilisé le même tensioactif (TREM LF-40, Molécule 1.3) pour la polymérisation de l'acrylate de butyle. Ils ont démontré que le tensioactif succinique se copolymérise bien et rend la surface du polymère plus hydrophile.

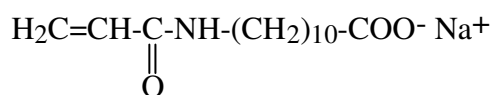
Un tensioactif anionique analogue à TREM LF-40, mais sans le groupe allyle - dihexyl sulfosuccinate de sodium (Aerosol-MA, Molécule 1.4) - a été engagé dans la polymérisation du styrène par Sudol, El-Aasser et Vanderhoff [33, 34]. Le même tensioactif succinique (Aerosol-MA) été étudié par Lichti et al. [35].



Molécule 1.4. Aerosol-MA

Chen et Chang [36] ont utilisé un tensioactif fonctionnalisé par un groupe vinylique dans la partie hydrophobe pour la polymérisation du styrène en présence de KPS. Ils ont obtenu des latex monodisperses avec des tailles des particules de 100-180 nm selon le taux de solide. La formation de coagulum a été observée pour des taux de solide élevés.

Un tensioactif anionique carboxylique - acrylamido undécanoate de sodium (Molécule 1.5) a été étudié par Guillaume et al. [37, 38] dans la polymérisation du styrène et de l'acrylate de butyle.



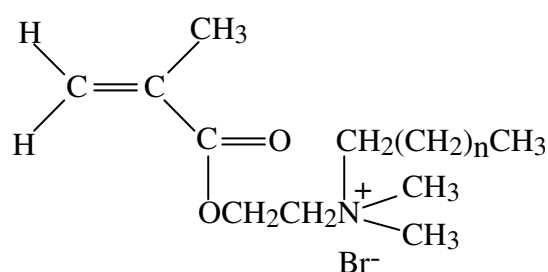
Molécule 1.5. Acrylamido undécanoate de sodium

L'objectif de l'utilisation de ce tensioactif était de préparer un latex portant des groupes carboxyliques à la surface. Cependant, seulement 20 à 30 % de la surface a été couverte par ces groupements. Ce faible taux s'explique par le fait que 10 à 50 % des groupes carboxyliques se sont enterrés dans les particules. Alors, on peut conclure que les groupes carboxyliques sont

faciles à enterrer dans les polymères. Les sulfates ou les groupes sulfoniques sont préférables pour maintenir le caractère hydrophile dans la molécule de tensioactif.

1.1.5.2.b. CATIONIQUES

Hamid et Sherrington [39] et un groupe japonais (Nagai et al.) [40] ont étudié les tensioactifs cationiques (méth)acryliques - acrylate amphiphile d'ammonium quaternaire (Molécule 1.6) :



Molécule 1.6. Tensioactif méthacrylique d'ammonium quaternaire

De nouveaux tensioactifs cationiques (le bromure de N-decylaceto-2-méthyl-5-vinylpyridine et autres) ont été décrits par une équipe russe (Malyukova et al.) [41]. Ces tensioactifs ont été utilisés dans la polymérisation du styrène, de l'acrylate de butyle ou du chloroprène. Les latex obtenus sont très stables vis-à-vis des électrolytes et de la température. De plus, aucune trace de tensioactif n'est présente après la polymérisation dans la phase aqueuse.

La publication récente de Cochin, Laschewsky et Nallet [42] met en avant la différence qui existe entre les tensioactifs cationiques - tensioactif non réactif, tensioactif réactif et un tensioactif polymère - utilisés dans la polymérisation du styrène. Le bromure de N,N-diméthyl-N-(2-hydroxyéthyl)-N-dodecylammonium a été choisi comme référence. Le groupement réactif du tensioactif est issu du groupe méthacryloyle par substitution du groupe méthyle. Dans tous les cas, on obtient des conversions élevées : les polymérisations peuvent être comparées. La tension superficielle de l'eau au cours de la polymérisation augmente jusqu'à 70 mN/m, si on utilise un tensioactif réactif. Cette valeur est proche de celle de l'eau pure ce qui est la preuve d'une excellente fixation du tensioactif sur les particules. Dans les trois cas (tensioactifs non réactifs,

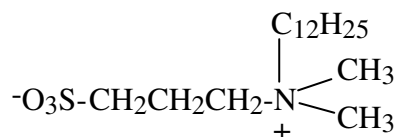
tensioactifs réactifs et tensioactifs polymères), les latex obtenus sont stables et monodisperses. Les tensioactifs réactifs et polymères augmentent la stabilité des latex.

Dans la plupart des cas, les tensioactifs réactifs ont une fonction réactive à l'extrémité de la partie hydrophobe de la molécule. Ce choix semble logique, puisque en général la polymérisation a lieu dans les particules de latex, sur lesquelles le tensioactif est adsorbé ou greffé. Sherrington et al. [43] ont récemment démontré que le fait de placer groupe réactif dans la partie hydrophile du tensioactif, entraîne une stabilisation moins bonne en comparaison avec un tensioactif non réactif.

1.1.5.2.c. ZWITTERIONIQUES

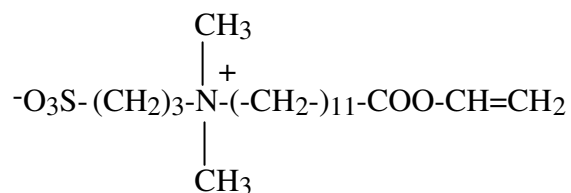
Une autre famille de celle des tensioactifs ioniques est les zwitterioniques, les stabilisants possédant à la fois deux charges dans la molécule. La molécule zwitterionique a la même quantité de charges positives que de charges négatives. Les charges anioniques et cationiques se neutralisent, et la molécule est donc neutre.

Les tensioactifs zwitterioniques (Molécule 1.7) ont été utilisés dans la polymérisation ensemencée du styrène et du mélange de l'acrylate de butyle et de l'acide methacrylique par Rios et al. [44].



Molécule 1.7. N,N-diméthyl-N-dodecyl-3-sulfopropyl amine quaternaire

Lachewsky et Zerbe ont synthétisé et caractérisé des tensioactifs zwitterioniques polymères (Molécule 1.8) [45-47], dits *polysavons*, possédant une tête hydrophile ionique et une double liaison (allylique, par exemple) en extrémité de chaîne polymère.



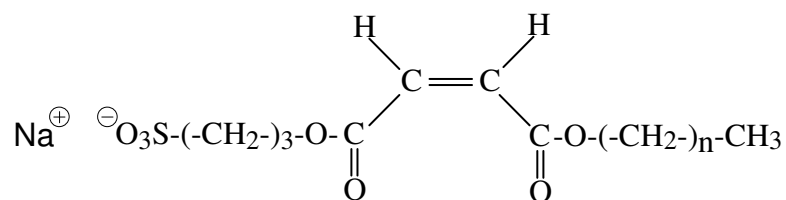
Molécule 1.8. Polysavons zwitterioniques

Les polysavons zwitterioniques ont été synthétisés pour obtenir à la fois des propriétés des polysavons ioniques et celles de polysavons non ioniques.

1.1.5.2.d. MALEATES

Un des inconvénients des tensioactifs réactifs porteurs de groupes allyliques, acryliques ou vinyliques est leur tendance à produire des polyélectrolytes solubles dans l'eau, lorsque la quantité de stabilisants est très importante (au-delà de la CMC). Pour résoudre ce problème, on peut utiliser des dérivés maléiques comme tensioactifs réactifs, qui copolymérisent bien, mais qui ne forment pas d'homopolymères à la température de polymérisation.

Beaucoup d'études récentes ont porté sur les dérivés maléiques comme tensioactifs réactifs. En 1990, Tauer et Stähler [11, 48] se sont intéressés aux maléates (alkyl sulfopropyl maléates, Molécule 1.9) comme tensioactifs réactifs.



Molécule 1.9. Alkyl sulfopropyl maléate

En les utilisant dans la polymérisation du styrène, ils ont démontré qu'il ne reste pas de tensioactif réactif dans le sérum, c'est à dire que tout le tensioactif mise en œuvre est copolymérisé ou très fortement adsorbé à la surface du polymère. Le tensioactif maléique se lie de façon covalente aux chaînes polymères, grâce à son aptitude à ne pas former d'homopolymère mais seulement des copolymères [49].

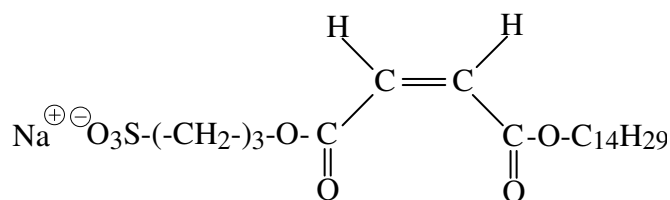
Dans une publication plus récente, Goebel, Stähler et Berlepsch [50] ont étudié l'agrégation des alkyl sulfopropyl maléates de sodium dans l'eau, en utilisant trois longueurs différentes de la chaîne hydrophobe (en C12, C14 et C18).

Guyot et Goux [20] ont montré que le dodecyl hémistéar de l'anhydride maléique est un très bon stabilisant pour la polymérisation en émulsion du styrène. Par titration conductimétrique, on constate que 70% du tensioactif est à la surface du latex.

Le groupe des chercheurs de Taiwan (Kuo et al.) se sont aussi intéressés à l'utilisation de l'anhydride maléique comme comonomère [51] dans la polymérisation du styrène.

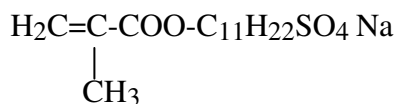
Des résultats prometteurs ont été obtenus en utilisant des dérivés cationiques et zwitterioniques des hémiesters maléiques [52]. Les tensioactifs utilisés produisent des latex monodisperses de polystyrène.

L'équipe de Schoonbrood a plus profondément étudiée la copolymérisation des maléates [53] avec différents systèmes de monomères (styrène ; styrène/acrylate de butyle/acide acrylique (49/49/2)). Le comportement des tensioactifs maléiques a été comparé à deux autres tensioactifs - composé méthacrylique et composé crotonique. Ils ont démontré que le diester maléique présente un optimum de réactivité par rapport aux deux autres tensioactifs étudiés. Avec le 3-sulfopropyl tetradecyl maléate de sodium (MAL14, Molécule 1.10) on atteint des conversions de tensioactif entre 50 et 95 %.



Molécule 1.10. MAL 14

L'ester méthacrylique (Molécule 1.11) est trop réactif et conduit à une floculation du latex. Par contre, l'ester crotonique (Molécule 1.12) a un très faible niveau d'incorporation à cause de sa très faible réactivité.



Molécule 1.11. Ester méthacrylique



Molécule 1.12. Ester crotonique

Une technique de titration en deux phases a été développée pour déterminer les conversions des tensioactifs. Dans le cas des maléates, les conversions élevées sont obtenues en absence d'homopolymérisation dans l'eau. Une forte influence de la conversion des maléates sur la taille

des particules a été observée. Les conversions restent élevées jusqu'à ce que les particules atteignent 100 nm de diamètre. Pour des tailles plus importantes, la conversion diminue.

Une titration conductimétrique démontre que 40% du maléate introduit dans la polymérisation, se retrouvent à la surface de latex final.

La réactivité du maléate (MAL14) dépend du monomère utilisé dans la polymérisation : il réagit très vite avec du styrène, beaucoup moins avec le monomère de l'acide acrylique, et ne réagit pas du tout avec l'acrylate de butyle.

Les chercheurs considèrent qu'un comportement idéal d'un tensioactif serait d'avoir une faible réactivité pendant la polymérisation, mais une forte réactivité à la fin de la réaction. Si le tensioactif a une réactivité trop forte pendant la polymérisation, il risque d'être incorporé à l'intérieur des particules. Une réactivité plus forte en fin de polymérisation permet d'obtenir des molécules de tensioactif à la surface des particules du latex ce qui permet une meilleure stabilisation.

Les travaux récents [54] de Schoonbrood et al. portent sur la conversion des maléates dans la polymérisation du styrène en réacteur fermé. En remplaçant le sérum par de l'eau pure et effectuant une analyse consécutive du sérum par titration (en deux-phases) on obtient la quantité de tensioactif résiduel. Les maléates utilisés (dodecyl et tetradecyl sulfopropyl maléate de sodium) copolymérisent bien avec du styrène, et les conversions des maléates sont supérieures à celle du styrène. La conversion élevée du maléate favorise l'incorporation du tensioactif dans les particules du polymère. Schoonbrood et al. ont trouvé de 35 à 45 % de tensioactif réactif à la surface du latex.

Goebel et al. [55] ont observé que la conversion des tensioactifs maléiques reste faible pendant la polymérisation en réacteur fermé, mais qu'elle commence à augmenter rapidement lorsque la conversion du styrène atteint 80%. De plus, la conversion du maléate reste supérieure à celle du styrène. On peut conclure qu'il s'agit d'un comportement quasi-idéal pour le tensioactif réactif. En effet, si la conversion reste faible pendant la polymérisation, il y a peu de risque pour que le tensioactif soit enterré dans les particules de latex. Il restera à la surface des particules pour les stabiliser. Donc les maléates semblent être de très bons tensioactifs réactifs pour la polymérisation du styrène.

Goebel et al. ont noté également que le comportement des tensioactifs maléiques - alkyl sulfopropyl maléates de sodium - est différent de celui des fumarates correspondants dans la polymérisation du styrène.

Schoonbrood [54] observe l'effet inverse - les maléates ont une très forte conversion initiale par rapport à celle du styrène. Ceci entraîne une incorporation du tensioactif assez remarquable dans les particules par des réactions de transfert (formation des oligomères). Le fait d'utiliser différents solvants pour l'ultrafiltration peut expliquer ces comportements. Goebel et al. ont effectué une ultrafiltration en utilisant méthanol comme phase remplaçant du sérum, alors que Schoonbrood a remplacé le sérum par de l'eau pure.

Le méthanol est un meilleur solvant des composés organiques. Ainsi en début de polymérisation on peut extraire avec le méthanol des oligomères (jusqu'aux 20 unités du styrène) contenant aussi des molécules de tensioactif maléique ce qui donne une faible conversion en tensioactif. A la fin de la polymérisation, les oligomères sont plus ou moins bloqués dans les particules. On ne peut pas les extraire ni identifier les maléates par titration. Ceci permet de conclure que la conversion des maléates est faible au début (le tensioactif se trouve dans les oligomères), mais élevée à la fin de la polymérisation (les oligomères ne peuvent pas désorber puisque ils sont bloqués) [55]. En utilisant l'eau pure comme solvant d'ultrafiltration, on ne récupère que le tensioactif résiduel. En fin de polymérisation, seulement 35 à 45% de tensioactif sont à la surface des particules. Nous pouvons donc conclure que le reste des molécules du tensioactif est incorporé dans les polymère [54]. Dans la polymérisation cœur-écorce la conversion des maléates atteint quasiment 100 %. Il existe une relation entre la conversion du tensioactif et la taille des particules - la conversion diminue lorsque la taille des particules augmente.

La structure d'un surfmère est définie par des propriétés hydrophiles et hydrophobes, par le type et la localisation de la double liaison dans la molécule. Schoonbrood et al. considèrent que la nature de la double liaison est le facteur qui influence le plus la réactivité de tensioactifs réactifs [56]. Un autre paramètre important est le rapport des réactivités du tensioactif et des monomères.

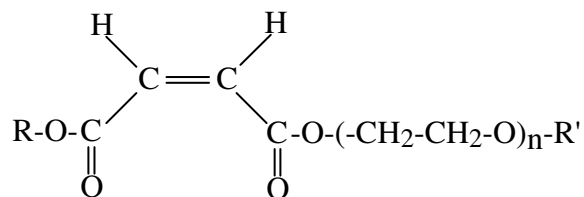
Toutes ces études sur la conversion du tensioactif maléique [53-55] ont permis de définir très récemment un comportement idéal pour un tensioactif réactif. Une faible conversion au

début de la polymérisation et une conversion élevée à la fin qui favorise une bonne stabilisation du latex [56]. La réactivité du tensioactif réactif doit être assez élevée pour qu'il puisse participer à la copolymérisation. Sinon, il réagit comme un tensioactif non réactif classique. Mais une réactivité trop élevée facilite l'incorporation trop rapide du tensioactif dans les particules. Les latex deviennent alors instables à cause de la stabilisation insuffisante.

Plusieurs solutions ont été suggérées pour obtenir la conversion désirée de tensioactif. Une des ces solutions est la combinaison des monomères ou de tensioactifs ayant des réactivités différentes. C'est à dire que le tensioactif non réactif intervient au début de la polymérisation, tandis que le tensioactif réactif agit en fin de réaction pour atteindre des hautes conversions. Ainsi, le choix et l'ordre d'addition des monomères et des tensioactifs sont essentiels.

On utilise souvent l'anhydride maléique en polymérisation sans l'avoir au préalable estérifié ou modifié autrement. Il copolymérise bien avec du styrène [57].

Les maléates sont également utilisés dans la polymérisation en dispersion. Lacroix-Desmazes et Guyot ont utilisé un macromonomère de type maléate de poly (oxyde d'éthylène) (Molécule 1.13) [58].



Molécule 1.13. Maléate de poly (oxyde d'éthylène)

Tous les résultats connus jusqu'à ce jour concernant l'utilisation des tensioactifs contenant des groupes maléiques copolymérisables démontrent qu'ils sont plus avantageux que les tensioactifs allyliques, acryliques ou vinyliques. Leur atout principal étant le taux de greffage du tensioactif à la surface du latex.

Le problème de l'utilisation des tensioactifs maléiques concerne l'isomérisation possible de la double liaison en donnant les isomères *-trans*, i.e., les tensioactifs fumariques.

1.1.5.2.e. FUMARATES

Déjà en 1943 Marvel et al. ont démontré que les fumarates sont plus réactifs que les maléates en tant que tensioactifs réactifs [59]. En 1948, Lewis et Mayo ont étudié la différence de réactivités entre les deux isomères - maléates et fumarates - dans la copolymérisation [60, 61]. La polymérisation radicalaire des fumarates a déjà fait l'objet de plusieurs travaux.

Otsu et al. ont étudié l'effet des substituants des fumarates dans la copolymérisation avec des monomères vinyliques [62, 63]. Ils ont constaté que les substituants des fumarates très volumineux augmentent la vitesse de polymérisation et conduisent à des polymères de masses molaires très élevées. Ce phénomène s'explique par le faible retard de la vitesse de terminaison bimoléculaire. Les substituants trop encombrants peuvent retarder la propagation. Les effets stériques provenant des substituants jouent donc un rôle important dans la polymérisation radicalaire des fumarates.

Busfield et al. ont étudié le mécanisme de l'amorçage de la polymérisation des maléates et des fumarates [49]. Les fumarates sont plus réactifs et ils s'homopolymérisent en donnant des homopolymères de hautes masses ($M_n=10^4-10^5$) [64, 65]. Les maléates ne s'homopolymérisent pas dans les mêmes conditions car ils ont une plus faible réactivité.

En présence de catalyseurs d'isomérisation (amine primaire ou secondaire, par exemple), on constate même la formation d'homopolymères du tensioactif maléique, car le tensioactif maléique isomérisé en fumarate avant d'être polymérisé. L'isomérisation peut être favorisée également par l'amorceur de la polymérisation.

A partir de la structure chimique des fumarates et des maléates, on peut attendre que les maléates soient les plus réactifs des deux tensioactifs réactifs, car ils possèdent deux substituants du même côté de la double liaison ce qui la rend plus accessible au radical. De plus, les interactions stériques entre les substituants polarisent davantage la double liaison, et elle devient plus réactive. En réalité c'est le fumarate qui est plus réactif [49], mais on ne sais pas justifier la faible réactivité du tensioactif maléique.

Une des explications se réfère à la planéité de la molécule et aux effets stériques. Ces interactions entre les substituants peuvent défavoriser la planéité de la molécule ce qui diminue la conjugaison entre la double liaison et le groupe carbonyle. Etant donné que l'addition d'un

radical se fait plus facilement avec les alcènes conjugués [66, 67], nous pouvons dire que les substituants influencent directement la conjugaison et la vitesse d'addition du radical.

Cette explication ne semble pas suffisante car la molécule de l'anhydride maléique est planaire, mais elle aussi est non réactive dans les réactions d'addition radicalaire. L'anhydride maléique et ses dérivés ne copolymérisent pas dans des conditions normales de polymérisation [68]. Pour cette raison, Busfield et al. [49] considèrent que la polarité de la molécule a une influence plus significative sur la réactivité des maléates et fumarates que les effets stériques.

Les tensioactifs maléiques sont donc moins réactifs à cause des effets de polarité. L'addition d'un radical (soit électrophile, soit nucléophile) augmente la répulsion dipolaire et donc augmente l'énergie de l'état de transition. C'est pourquoi la vitesse de réaction diminue. Les tensioactifs maléiques sont donc moins réactifs que les fumarates en polymérisation, et ceci permet d'expliquer la copolymérisation des maléates et l'absence de leur homopolymérisation.

D'autres tensioactifs ioniques ont été également étudiés en polymérisation en émulsion. Pourtant, il existe quelques inconvénients à utiliser des tensioactifs ioniques. Les latex flocculent lorsque les concentrations en électrolytes sont élevées. De plus, ces latex ne résistent pas aux cycles gel-dégel. Dans ce cas, la stabilisation stérique est préférable.

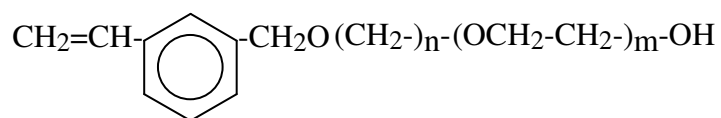
1.1.5.3. LES TENSIOACTIFS NON IONIQUES

En 1968, Ottewill a publié des travaux sur les tensioactifs non ioniques non réactifs. Il a étudié l'effet du tensioactif monoéther de n-dodecyl hexaoxyéthylène ($C_{12}H_{25}(CH_2CH_2O)_6OH$) sur la stabilité des dispersions du polystyrène [69]. Les premiers travaux sur les tensioactifs réactifs non ioniques publiés par Ottewill et al. [24, 70] datent de 1987.

En s'inspirant des travaux initiaux d'Ottewill l'entreprise anglaise ICI a développé un procédé en émulsion (NIAD) [71] et un procédé en dispersion (Aquersymer) [25, 72], en utilisant soit le même type de macromonomère, soit des copolymères à bloc. De bonnes propriétés des latex ont été obtenues s'il y a suffisamment de tensioactif (plus que 3 %).

Ottewill et Satgurunathan [24, 70, 73] ont publié toute une série de travaux qui comparent des tensioactifs non ioniques et des tensioactifs ioniques en polymérisation en émulsion du

problèmes précédents Filet et al. ont élaboré la molécule de tensioactif non ionique suivante (Molécule 1.15):



Molécule 1.15. Tensioactif styrénique de poly (oxyde d'éthylène)

Ce tensioactif est très réactif et est consommé plus rapidement que le monomère. Néanmoins, peu de tensioactif mis en jeu est incorporé à la surface du polymère. La majeure partie reste dans la phase aqueuse sous forme d'oligomères possédant une faible quantité d'unités styréniques. Les réactions de terminaison semblent se produire dans l'eau. Une quantité importante de coagulum est produite en utilisant ce tensioactif dans la polymérisation du styrène. Malgré tout, cette faible proportion de tensioactif incorporée dans le polymère donne une excellente stabilité aux latex. Tous les latex obtenus résistent à l'addition des électrolytes et aux cycles gel-dégel.

Schechtman (Procter & Gamble Co) a étudié la stabilisation stérique dans la polymérisation du styrène en utilisant des macromonomères amphiphiles avec une fonction polymérisable styrénique à la fin de chaîne hydrophobe [77]. Les latex obtenus ont une stabilité colloïdale exceptionnelle.

Brown et al. ont étudié les tensioactifs non polymérisables comme stabilisants non ioniques [78] dans la polymérisation du styrène.

Toutes ces études nous permettent d'affirmer que le tensioactif non ionique doit posséder au moins 20 unités d'oxyde d'éthylène pour que le latex soit stabilisé.

1.1.5.4. COMBINAISON DES DEUX TYPES DES TENSIOACTIFS (IONIQUES+NON IONIQUES)

Pour étudier la stabilisation électrostérique des latex du polystyrène Chu et Piirma se sont intéressés au mélanges de tensioactifs anioniques et non ioniques [79]. Ils ont étudié l'influence de la quantité de tensioactif en polymérisation.

Piirma et al. ont étudié la stabilisation électrostérique dans la polymérisation du styrène en utilisant un tensioactif, dit *électrostérique*. Il s'agit d'un tensioactif anionique qui possède une longue chaîne d'oxyde d'éthylène - $C_mH_{2m+1}O(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$ [80]. Il est intéressant de savoir quel type de stabilisation est prédominant, si la structure chimique du tensioactif permet deux possibilités de stabilisation. En faisant varier la longueur de la chaîne, ils ont examiné l'effet de la stabilisation stérique provenant de la partie d'oxyde d'éthylène. Ils ont ainsi prouvé que la répulsion électrostatique diminue quand la longueur de la chaîne non ionique augmente. Quand le nombre n des unités d'oxyde d'éthylène $(-CH_2CH_2O-)_n$ est supérieure à 15, la stabilisation électrostérique du latex prédomine. Le même effet avait déjà été décrit par Ottewill en 1966 [81]. En augmentant la partie non ionique du tensioactif, on renforce la stabilisation stérique, mais en même temps on diminue la densité des charges à la surface et l'efficacité de la stabilisation électrostatique. C'est pourquoi, le latex est moins sensible aux électrolytes.

1.1.5.5. CONCLUSION

Quand on élabore la structure d'un tensioactif réactif pour la polymérisation en émulsion, la question la plus importante est de savoir comment peut on contrôler sa réactivité afin d'optimiser le taux d'incorporation dans les particules, pour obtenir une forte stabilisation du latex. Le degré d'incorporation dépend surtout de trois paramètres [82] :

1. la localisation de la fonction réactive dans la molécule - en bout de chaîne hydrophobe ou hydrophile, ou entre les deux ;
2. la balance hydrophile - lipophile (HLB) ;
3. la réactivité du tensioactif par rapport à celle du monomère.

Pour stabiliser au mieux un colloïde, un tensioactif réactif adéquat doit se trouver à la surface du polymère à l'état copolymérisé en fin de la polymérisation. Sinon, il reste "perdu" dans le sérum. Une simple adsorption à la surface ou l'incorporation des tensioactifs à l'intérieur des particules ne sont pas désirables.

Il faut par conséquent tenir compte des conclusions suivantes :

- La réactivité du tensioactif doit être bien adaptée aux réactivités des monomères engagés en polymérisation. Bien sûr, le tensioactif réactif doit pouvoir se copolymériser avec les monomères. La réactivité du tensioactif ne doit pas être trop élevée, sinon, le stabilisant réagit

très rapidement dans la phase aqueuse et la plupart du tensioactif mis en jeu restera dans le sérum. Il formera très certainement des polymères de hautes masses molaires pouvant provoquer la floculation. De plus, si un tensioactif très réactif réagit dans les particules ou à la surface du polymère, l'incorporation du tensioactif à l'intérieur des particules est très probable. En conséquence, on a besoin d'une moindre réactivité pour un tensioactif optimal.

- Un procédé semi-continu (cœur-écorce) est la meilleure stratégie de polymérisation vis-à-vis du procédé *ab initio* lorsque l'on souhaite obtenir des taux de solide élevés. Un certain pourcentage de couverture du tensioactif copolymérisé est nécessaire pour la stabilisation des particules.

1.1.6. CHOIX DU PROCEDE ET TYPE DE LA STABILISATION

Connaissant les avantages et les inconvénients des tensioactifs réactifs décrits dans la littérature, nous avons choisi les dérivés de l'anhydride maléique pour notre étude.

Les résultats concernant l'utilisation des tensioactifs maléiques indiquent que cette classe de tensioactifs contenant les groupes copolymérisables maléiques est beaucoup plus avantageuse et prometteuse que les tensioactifs allyliques, acryliques ou vinyliques. La différence la plus importante entre les tensioactifs maléiques et les autres tensioactifs réactifs est la propriété des maléates à ne pas s'homopolymériser pendant la polymérisation. Ce phénomène, qui est un avantage en polymérisation, est justifié par la faible réactivité de la double liaison à cause des effets stériques et polaires de la molécule [49, 66, 67]. Mais la réactivité des tensioactifs maléiques est suffisante pour pouvoir réagir avec des monomères dans la copolymérisation.

Dans notre étude, nous allons synthétiser, caractériser et engager en polymérisation en émulsionensemencée différents composés maléiques. Trois groupes de maléates ioniques - cationiques, anioniques et zwitterioniques - seront étudiés. En utilisant ces tensioactifs réactifs en polymérisation en émulsion on aura une stabilisation électrostatique des latex. Le fait, que les tensioactifs réactifs peuvent être copolymérisés irréversiblement dans le polymère, nous laisse supposer que la sensibilité des latex vis-à-vis aux électrolytes (inconvénient classique des tensioactifs ioniques), pourra être surmontée.

Le taux de greffage d'un tensioactif réactif dans le polymère est une question intéressante et importante. Pour les composés maléiques différents résultats ont été publiés - de 45% [54]

jusqu'à 70% [20, 83] de maléate engagé peut se retrouver à la surface du polymère après la polymérisation.

Comment les molécules de tensioactif se retrouvent-elles à la surface ? Sont-elles fixées (liées chimiquement) ou simplement adsorbées ? Pour élucider cette question on a envisagé de comparer deux types de tensioactifs dans la polymérisation : d'une part, des maléates et d'autre part, ses analogues non réactifs - succinates. Nous supposons que les stabilisations ne sont pas du même type. Pour bien comparer ces deux types de stabilisants, la synthèse et l'étude des dérivés succiniques seront incluses dans notre étude.

1.2. CHOIX ET SYNTHÈSE DES TENSIOACTIFS REACTIFS MALEIQUES

L'homopolymérisation d'un tensioactif réactif est un problème important dans les polymérisations en émulsion. Guillaume et al. [38] ont montré qu'un tensioactif réactif peut s'homopolymériser si sa réactivité est relativement élevée et qu'une partie du tensioactif forme des polyélectrolytes dans la phase aqueuse. Pour éviter ce problème, nous avons choisi de synthétiser les composés maléiques comme tensioactifs réactifs.

Les maléates sont des composés largement étudiés car ils sont faciles à préparer à partir de l'anhydride maléique qui est peu coûteux comme produit de départ. Les monoesters maléiques contenant une longue chaîne d'alkyle (C₈-C₄₀) sont utilisés comme tensioactifs anioniques.

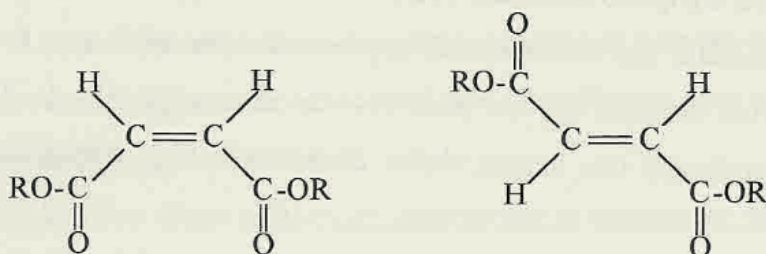
L'approche la plus pratique pour la synthèse d'une molécule tensioactive réactive, consiste tout d'abord à accrocher le groupe réactif à la chaîne hydrophobe, l'introduction de la tête hydrophile se fait au cours de l'étape finale de la réaction. La structure optimale pour un tensioactif maléique pourrait être une molécule contenant deux fonctions d'ester différentes. D'une part, une chaîne hydrophobe d'alcane assez longue (C₈-C₁₈) et d'autre part une chaîne hydrophile non ionique ou une chaîne ionique courte.

1.2.1. UTILISATION DES DERIVES DE L'ANHYDRIDE MALEIQUE

Les copolymères stabilisés par un composé maléique sont largement utilisés dans différents domaines de l'industrie :

- huiles lubrifiantes,
- traitement du cuir - oligomères de l'anhydride maléique, esters d'alcools gras et de l'acide crotonique [84],
- lubrifiants solubles dans l'eau et non moussants - homo- et copolymères des monoesters et diesters maléiques ou fumariques [85],
- agents pour augmenter la fluidité du ciment - copolymère de l'anhydride maléique avec du styrène [86],

- agents pour augmenter la fluidité des huiles - copolymère de l'anhydride maléique et des α -oléfines, estérifiés ensuite avec des alcools gras [87],
- agents utilisés dans le traitement des eaux usées - copolymères des amides insaturés avec l'acrylamide [88],
- adhésifs (l'adsorption des monoesters de l'acide maléique sur les surfaces d'oxyde de fer étudiée par l'équipe russe (Kropachyova et al.) [89] : l'adsorption augmente si la longueur du groupe alkyle augmente),
- production de polymères transparents - bis (2-crotonoyloxyéthyl) maléate (Molécule 1.16) et fumarate (Molécule 1.17) [90].



où R = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OCO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$

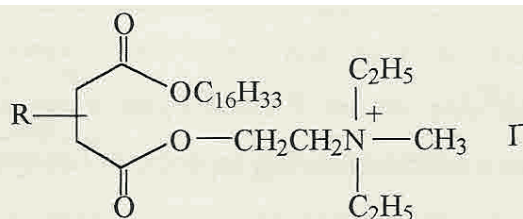
Molécule 1.16

Molécule 1.17

Les polymères de hautes masses molaires, utilisés dans l'industrie du papier, sont préparés par estérification de l'anhydride maléique par des alcools gras (C_{12-18}) aux hémiesters, puis sont engagés dans la polymérisation avec des monomères aromatiques [91].

Les esters maléiques et fumariques possèdent aussi une activité biologique - propriétés antibactériennes [92]. L'activité biologique dépend de la longueur de la chaîne hydrophobe. Les esters maléiques sont examinés aussi comme agents antioxydants [93]. Néanmoins, il y a peu d'information dans la littérature concernant des recherches systématiques sur l'activité biologique des hémiesters maléiques et fumariques.

Les hémiesters ont été utilisés dans la synthèse de glycolipides, où ils sont ultérieurement attachés aux mono- ou disaccharides. La modification suivante du groupe carboxylique conduit aux glycolipides contenant une chaîne alkyle hydrophobe et un groupement hydrophile (avec l'ammonium quaternaire) (Molécule 1.18) [94, 95].



où R = groupement du mono- ou disaccaride

Molécule 1.18

Une courte revue concernant des synthèses et des modifications chimiques des copolymères de l'anhydride maléique et de composés insaturés a été publiée récemment par Yablonko et al. [96].

1.2.2. L'ANHYDRIDE MALEIQUE - AGENT D'ACYLATION

L'anhydride maléique et l'acide maléique sont des composés très connus en chimie organique grâce à la réaction de Diels-Alder et aux nombreuses réactions de copolymérisation [96]. L'anhydride maléique est un composé très réactif - il est à la fois l'anhydride cyclique de l'acide dicarboxylique et à la fois un composé insaturé avec une double liaison activée. L'anhydride maléique (**1.19**) peut acyler facilement des alcools (**1.20**), des amines (**1.23**) et d'autres composés capables d'acylation (Schéma 1.2) [88, 96-101].

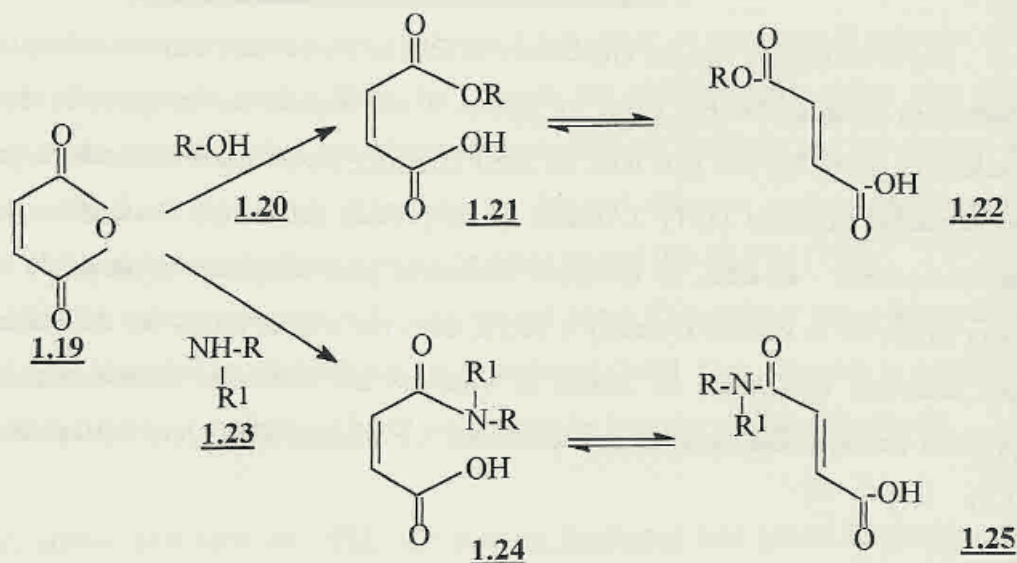


Schéma 1.2. Acylation des alcools et des amines par l'anhydride maléique, l'isomérisation suivante

L'acylation peut se faire soit dans des solvants organiques (benzène, éther, dichloromethane), soit sans solvant. L'inconvénient d'une acylation est la facilité pour les produits obtenus de se transformer parfois en isomères fumariques ce qui peut se produire aux températures élevées ou en présence des radicaux libres provenant des sels d'iode ou de brome. Egalement, les ultrasons transforment facilement les dérivés maléiques en fumariques [102].

En général, on utilise des catalyseurs d'acylation afin que la réaction soit complète. Il s'agit d'amines tertiaires, comme le pyridine, parmi lesquels le meilleur est le 4-diméthyl aminopyridine (DMAP) [51, 103]. La propriété de l'anhydride maléique d'agent d'acylation peut être très bien utilisée, même si la molécule est copolymérisée dans le polymère [101].

Par une acylation des alcools gras ou des amines grasses on introduit 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.

1.2.3. SYNTHÈSE DES TENSIOACTIFS MALEIQUES,

HISTORIQUE

1.2.3.1. SYNTHÈSE DES ESTERS

Il y a environ 20 ans, les chercheurs se sont intéressés aux dérivés maléiques comme des composés tensioactifs. En 1976, un brevet a été déposé sur la synthèse des tensioactifs maléiques [104]. Un peu plus tard, en 1983 Dymicky a publié une méthode de préparation du monométhyl fumarate [101]. L'intérêt de ce produit est apparu aussi grâce à sa propriété antibactérienne - en effet, ce composé fumarique peut remplacer le nitrite de sodium utilisé pour préserver la viande. Dymicky a décrit, dans cet article, toutes les difficultés rencontrées par différents chercheurs en faisant la synthèse des différents monoesters fumariques. Il proposa une synthèse facile et peu coûteuse. Le schéma réactionnel est le suivant (Schéma 1.3):

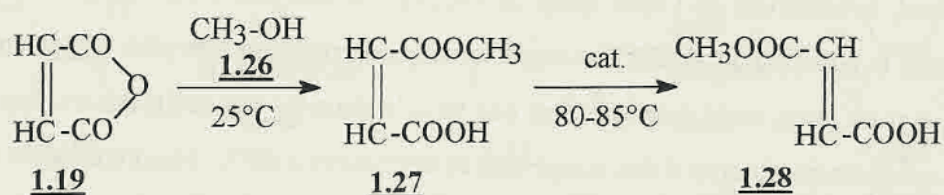


Schéma 1.3. Préparation du monométhyl fumarate (Dymicky, 1983)

Le plus simple est de synthétiser le monométhyl fumarate (**1.28**) par l'isomérisation du monométhyl ester maléique (**1.27**), obtenu par simple réaction de l'anhydride maléique avec du méthanol (sans solvant). Beaucoup d'études ont porté sur l'isomérisation des esters maléiques. La plupart des méthodes utilisées dans le cas des acides libres ou des diesters ne sont pas valables pour l'isomérisation du monoester maléique. En effet, un traitement par des rayons ultraviolet entraîne l'apparition de dimères. Seulement 10% d'isomérisation se produit en présence de thiourée comme catalyseur, souvent proposé pour l'isomérisation [102]. Le chauffage de maléate en solution en présence des acides hydrochlorique et nitrique n'a pas donné les résultats attendus.

Des quantités catalytiques d'acide hydrochlorique, parmi d'autres chlorures, sont efficaces comme catalyseur pour l'isomérisation de monométhyl maléate. Néanmoins, des chlorures d'acides forts provoquent une acyolyse d'hémiester, et entraînent la présence de 10-15% d'acide libre dans le produit final. En utilisant des chlorures des acides plus faibles, l'isomérisation des maléates n'est pas observée. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'ester monométhyl monochlorure fumarique ou fumaryl chlorure comme catalyseurs. Ils permettent d'obtenir le monométhyl fumarate de haute pureté (99-99.5%) [101].

L'intérêt des esters maléiques et fumariques n'a cessé d'augmenter grâce à leur activité antimicrobienne (diméthyl et diéthyl fumarate et maléate) [105]. Cela stimulait la synthèse les autres esters fumarates et maléates utilisant maintenant les longues chaînes des alcools.

Deux années plus tard, en 1985, Dymicky et Buchanan ont publié la synthèse et la caractérisation de toute une série de mono et dialkyl esters - maléiques et fumariques [100]. Pour la synthèse des monoalkyl esters ils ont utilisé le même schéma que celui cité ci-dessus. Les alcools avec $R=\text{CH}_3\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$ ont été utilisés. En augmentant la longueur de la chaîne

d'alcool, la réactivité de l'hydrogène de l'hydroxyle diminue. Pour les alcools ayant la chaîne d'alkyle la plus longue, il faut prolonger le temps de réaction. On peut également augmenter la température, mais cette solution n'est pas valable dans les cas des maléates. Les maléates purs sont uniquement obtenus à des températures inférieures à 60°C. Maintenir cette température de réaction est une condition très importante pour maléates ayant un groupe $R=C_3H_7$ à C_7H_{15} , parce que ces esters existent sous forme d'huile et ne peuvent pas être purifiés par distillation. Les esters avec $R=C_8H_{17}$ - $C_{18}H_{37}$ existent sous forme de cristaux, facilement recristalisables dans l'hexane, l'acétone ou l'alcool éthylique.

Tous les hemiesters ont été caractérisés par une mesure de leur températures de fusion (pour les produits solides) ou par une mesure de densité (pour les produits liquides), ainsi que par l'analyse élémentaire et spectre infra rouge (IR). Quelques exemples de températures de fusion des monoalkyl maléates et fumarates sont cités dans le Tableau 1.1 [100]. Les points de fusion des fumarates sont normalement plus élevés que ceux des maléates.

Tableau 1.1. Les points de fusion (PF) pour les maléates et fumarates

R	PF, maléates, °C	PF, fumarates, °C
C_8H_{17}	32-32.5	65-65.5
$C_{10}H_{21}$	45-45.5	75-75.5
$C_{12}H_{25}$	58-58.5	80-80.5
$C_{16}H_{33}$	71-71.5	84-85
$C_{18}H_{37}$	77.5-78	88-88.5

Comme prévu, les esters maléiques et fumariques, surtout dans le cas où $R = C_{13}H_{27}$ - $C_{17}H_{35}$, montrent vraiment une activité antibactérienne contre le *C. botulinum*, 1000 fois plus importante que celle du nitrite de sodium.

Dymicky et Buchanan proposent, également, deux autres méthodes pour la synthèse des dialkylfumarates (Schéma 1.4). Dans un cas, une estérification directe est effectuée en utilisant $BF_3 \cdot 2CH_3OH$ (**1.30**) comme catalyseur, dans l'autre cas, des quantités équimolaires de chlorure fumaryle (**1.32**), d'alcool gras (**1.20**) et de triéthylamine (**1.31**) ont été utilisées avec le n-hexane comme solvant.

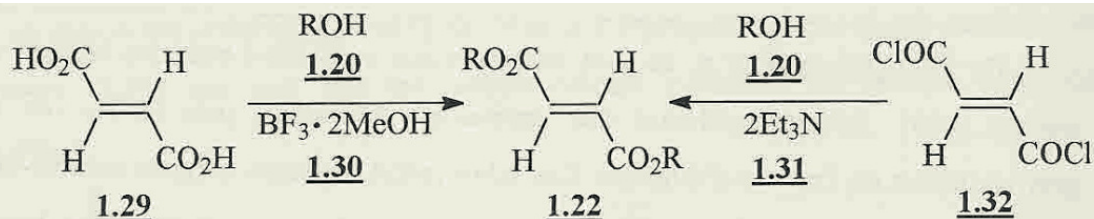


Schéma 1.4. Synthèse des dialkylfumarates (Dymicky et Buchanan, 1985)

La seconde méthode semble être plus simple, mais la première est plus économique et plus appropriée à l'échelle industrielle.

La synthèse des mono- ou diesters de l'acide maléique (forme maléates ou forme fumarates) connaît encore vif intérêt pour les chercheurs. Dans tous les cas, la première étape consiste à faire réagir l'anhydride maléique avec un alcool [106]. Un acide est souvent utilisé comme catalyseur pour obtenir des monoesters fumariques [107].

En 1994, Goebel, Stähler et Berlepsch [50] ont repris le mode opératoire de la synthèse des sulfopropylalkyl maléates de sodium (Molécule 1.9, p. 29), proposé dans le brevet de Kanegafuchi et al. (1976) [104].

Ils ont synthétisé des tensioactifs maléiques (**1.36**) avec trois longueurs différentes de chaîne hydrophobe (Molécule 1.9, p. 29, n=12, 14 et 18). La synthèse se fait en trois étapes (Schéma 1.5). Tout d'abord, l'anhydride maléique (**1.19**) réagit avec un alcool gras (**1.20**), pour conduire à un monoalkyl maléate (**1.21**). Le rôle de la soude dans l'étape suivante consiste à former un sel de sodium du maléate (**1.34**), pour lui faciliter la réaction avec la 1,3-propane sultone (**1.35**) en dernière étape. Le rendement de la réaction est élevé (80%).

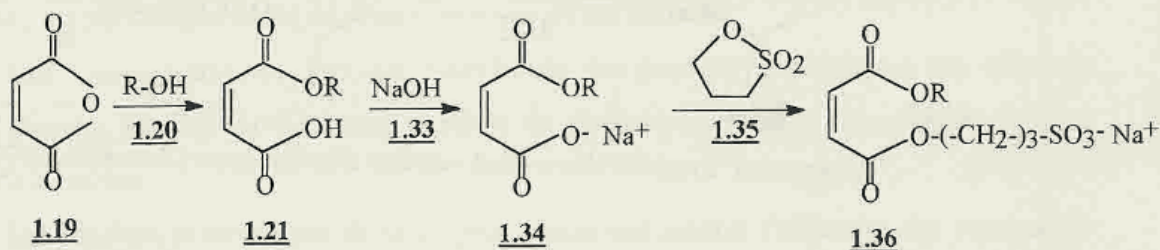


Schéma 1.5. Synthèse des sulfopropylalkyl maléates de sodium

Après recristallisation des produits, concentrations micellaires critiques des tensioactifs synthétisés ont été déterminées par mesures de la tension superficielle et par conductimétrie.

En 1994, Hamaide et al. se sont intéressés aux monoalkyl maléates comme tensioactifs réactifs [108]. Ils ont synthétisé des tensioactifs maléiques, puis ils les ont engagé en polymérisation de l'oxyde d'éthylène. Les éthoxyalkyl maléates obtenus ont été utilisés avec succès comme tensioactifs réactifs pour la polymérisation du styrène. Les bons résultats obtenus avec les éthoxyalkyl maléates offrent la possibilité de les utiliser comme tensioactifs réactifs. D'ailleurs, les sels de sodium des monoalkyl maléates sont connus déjà comme des tensioactifs réactifs anioniques efficaces [20].

La préparation et la caractérisation du N,N-dialkylamino alkyldiesters de l'acide maléique ainsi que leurs modifications en sels d'ammonium ou sulfobétaïnes sont rapportés dans les travaux de Zicmanis et al. [52]. Le groupe carboxylique du monométhyl maléate perd facilement un proton en milieu basique, pour donner un anion carboxylique, celui-ci peut être alkylé par des halogénures de ω-dialkylaminoalkyles, soit en milieu polaire aprotique, soit en utilisant le mélange d'eau et du solvant organique en présence d'un catalyseur de transfert de phase, 18-crown-6, par exemple. Le chlorure de 2-(N,N-dialkylamino)éthyle (n=2) et le chlorure de 3-(N,N-dialkylamino)propyle (n=3) (**1.37**) réagissent avec un hémimaleate (**1.21**) et conduisent aux ω-dialkylamino alkylnaléates (**1.38**) correspondants (Schéma 1.6). Les produits non ioniques obtenus sont sous forme d'huiles peu solubles dans l'eau.

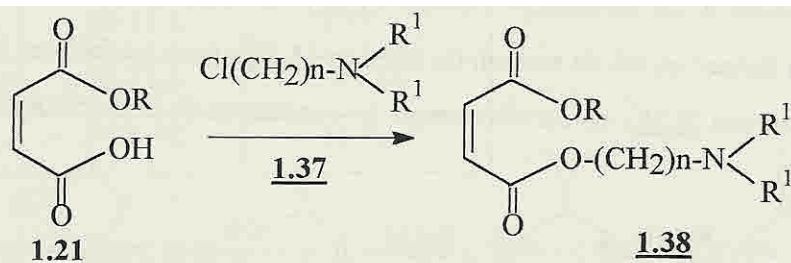
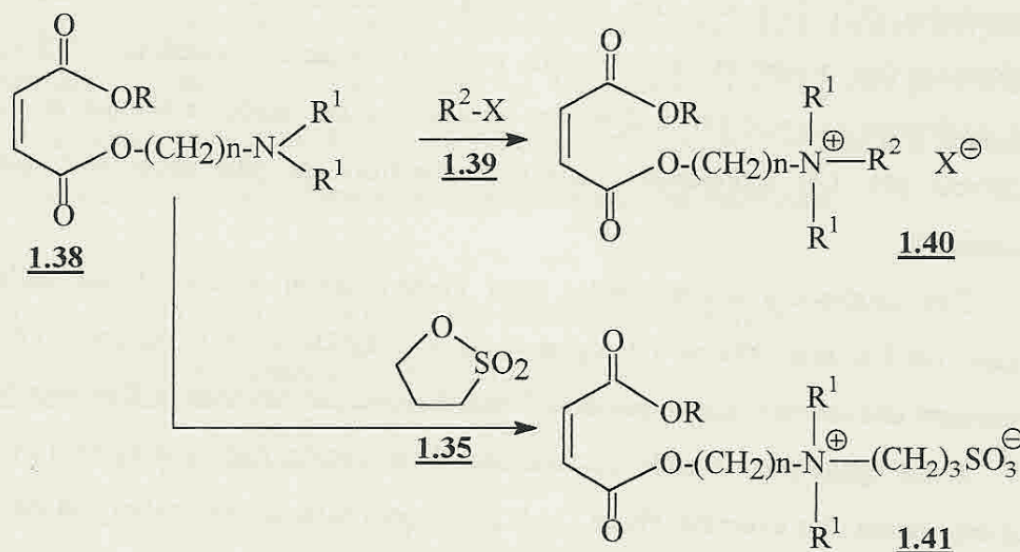


Schéma 1.6. Synthèse des ω-dialkylamino alkylnaléates (Zicmanis, 1997)

La réaction de N-alkylation avec des halogénures d'alkyle (iodure d'éthyle ou bromure d'allyle) (**1.39**), en milieu polaire aprotique, convertit les ω-aminoalkylmaléates (**1.38**) en sels d'ammonium quaternaire correspondants (**1.40**) (Schéma 1.7). Les réactions sont sensibles aux températures élevées qui peuvent entraîner une désamination. Pour cette raison on a proposé de ne pas dépasser 70°C pendant les réactions.

L'alkylation des amines tertiaires (**1.38**) avec la 1,3-propane sultone (**1.35**) conduit à des sulfobétaïnes (**1.41**) qui sont des tensioactifs réactifs possédant un groupe hydrophile zwitterionique.



Les diesters de l'acide maléique souvent s'isomérisent facilement en diesters fumariques à des températures élevées ou en présence d'acides forts [101]. L'analyse de résonance magnétique nucléaire (RMN) du proton est une méthode adaptée pour déterminer le pourcentage des deux isomères présents dans chaque produit. Les signaux de résonance des protons de la double liaison des maléates sont différents de ceux des fumarates (6.4 et 6.9 ppm, respectivement). De plus, les constantes de couplage sont différentes : inférieure à 15 Hz pour les maléates et supérieure à 16 Hz pour les fumarates. La stéréosélectivité des produits a toujours été vérifiée par RMN du proton au cours de ces travaux.

Une caractérisation de l'activité superficielle des produits synthétisés a été effectuée [109, [Annexe 4](#)]. Ces produits sont capables de diminuer la tension superficielle de l'eau jusqu'à 30 mN/m.

Les résultats préliminaires de la polymérisation ont montré l'efficacité des tensioactifs maléiques. La taille des particules est de 30 nm environ dans le cas du styrène et des maléates cationiques (sels d'ammonium quaternaire).

Les réactions citées ci-dessus (Schéma 1.6 et Schéma 1.7) seront utilisées au cours de notre étude pour synthétiser les tensioactifs cationiques et zwitterioniques.

En 1993, les chercheurs japonais (Kurata et al.) ont synthétisé des tensioactifs anioniques de l'anhydride maléique et d'oxyde d'éthylène, ce monomère a d'abord réagi avec des alcools secondaires [97]. Des sels des monoesters de l'acide succinique ont été obtenus après sulfonation des monoesters avec Na_2SO_3 ou NaHSO_3 dans de conditions différentes [98]. Ils ont également examiné l'hydrolyse des monoesters des acides maléique et succinique aux différents pH. Les monoesters maléiques s'hydrolysent plus facilement que monoesters succiniques.

Des catalyseurs acides solides pour l'estérification de l'anhydride maléique ont été utilisés par l'équipe chinoise (Wang et al.) [110]. H_2SO_4 et ZrO_2 ou TiO_2 ont été testés, ils présentent une activité catalytique dans l'estérification par des alcools aliphatiques.

Il est également possible de fonctionnaliser l'acide maléique après l'avoir engagé en polymérisation. Par exemple, Hu et Lindt [103] ont réussi la monoestérification de l'anhydride maléique qui a été précédemment copolymérisé avec du styrène. Une étude comparative des différents catalyseurs a montrée que le catalyseur DMAP est le meilleur parmi les autres (Bu_3N et pyridine) pour cette réaction d'acylation.

Les conditions de transfert de phase sans solvant ont été examinées pour une estérification efficace des acides carboxyliques [111] utilisant des bromures d'alkyle. Des tensioactifs zwitterioniques contenant un groupe allylique ont été synthétisés et étudiés par Laschewsky et al. [45-47].

1.2.3.2. SYNTHÈSE DES AMIDES

Les hémiamides maléiques sont plus hydrophiles que les hémiesters, décrits précédemment. Différentes méthodes de synthèses des hémiamides maléiques ont été proposées. L'anhydride maléique est le produit de départ dans tous les cas. En le faisant réagir avec des amines primaires (**1.42**), on obtient les hémiamides (**1.43**) (Schéma 1.8).

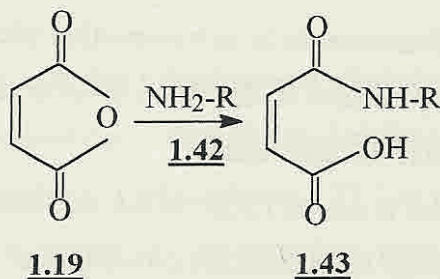


Schéma 1.8. Synthèse des hémiamides maléiques

Plusieurs auteurs discutent des conditions optimales pour la synthèse. En effet, Coleman et al. ont fait, par exemple, la synthèse dans le toluène à 90°C pendant 3 heures [112]. Différentes longueurs de chaîne alkyle R dans l'amine ont été choisies - butyl-, octyl-, decyl-, dodecyl-, tetradecyl-, hexadecyl- et même octadecylamines. Les rendements et les points de fusion déterminés sont donnés dans le Tableau 1.2. On constate que les points de fusion varie un peu pour la même chaîne d'alkyle cités selon les auteurs. Ceci peut être dû à la présence des quelques impuretés de l'isomère fumarique dans les hémiamides maléiques.

Tableau 1.2. Les rendements et les PF des hémiamides maléiques

R	Rendement, %	PF, °C
butyle	97.5	79-80
octyle	63.4	80-82*
decyle	83.5	83-84
dodecyle	72	92-94
tetradecyle	55	96-97.5
hexadecyle	77.5	99-101
octadecyle	86	102-104

* 84-85°C dans la ref. [113]

Mehta et al. proposent d'utiliser la même réaction dans l'éther d'éthyle à 0°C pendant 1 heure 30 [113]. Les hémiamides obtenus ont été cyclisés en imides de l'acide maléique (**1.44**, Schéma 1.9) [114] :

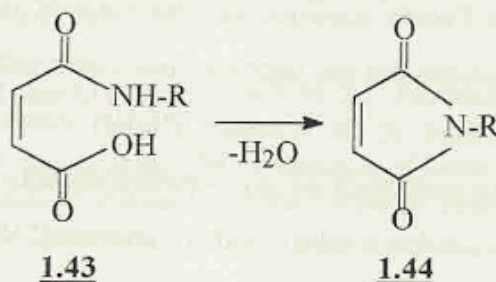


Schéma 1.9. Déshydratation des hémiamides

1.2.3.3. AUTRES MODIFICATIONS POSSIBLES

1.2.3.3.a. L'INTRODUCTION DU GROUPE SULFONIQUE

L'introduction du groupe sulfonique dans la molécule d'hémiester maléique (**1.21**) augmente l'hydrophilie du tensioactif d'une manière significative (Schéma 1.10). Cependant la molécule perd sa capacité à participer en polymérisation - il n'y a plus de double liaison réactive.

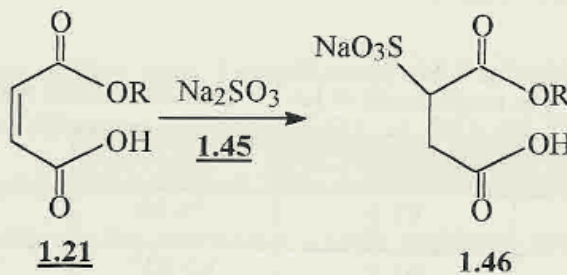


Schéma 1.10. Sulfonation de l'hémiester maléique

L'addition de Na_2SO_3 sur la double liaison se produit facilement à 70°C pendant 3 heures dans l'eau, sans observer d'hydrolyse du groupe alcool. Les produits cosmétiques (shampooings, produits pour la peau, bain, etc.) sont une des applications des sels du monoester sulfosuccinique (**1.46**) [99].

Le groupe japonais (Nagai et al.) a étudié la synthèse et la polymérisation de tensioactifs sulfosucciniques [115].

1.2.3.3.b. L'ISOMERISATION

Les monoesters de l'acide maléique ont été souvent isomérisés en esters fumariques. Beaucoup des brevets japonais ont été déposés concernant cette isomérisation. Takaoka et al. ont utilisé des sels d'iodure et de bromure (NaBr) comme catalyseurs et KPS comme générateur de radicaux. Le traitement de mono-méthyl maléate dans l'eau à 80°C avec NaBr et $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ pendant 3 heures conduit à mono-méthyl fumarate [116].

L'équipe tchèque (Hajek et al.) a déposée un brevet concernant la synthèse d'acide fumarique par l'isomérisation d'acide maléique ou de l'anhydride maléique [102]. Ils ont solubilisé l'acide maléique dans l'eau en présence de thiourée ou son mélange avec l'acide minéral, et passé la solution sous ultrasons pendant 1 heure à $20\text{-}25^\circ\text{C}$. La pureté de l'acide fumarique de 99.5% a été obtenue.

L'isomérisation similaire de l'acide maléique a été étudiée par Gonzalez-Velasco et al. [117] en utilisant bromure d'ammonium comme catalyseur.

1.2.4. CONCLUSION

Les dérivés de l'anhydride maléique sont les produits largement étudiés et utilisés dans des différents domaines de la recherche. En faisant le bilan de l'information mentionnée précédemment, on peut conclure que les hémiesters et hémiamides maléiques semblent être des produits préparés facilement. Les conditions différentes ont été proposées.

Dans notre étude, nous allons utiliser la méthode de la synthèse déjà décrite pour la synthèse des tensioactifs cationiques et zwitterioniques maléiques. Nous essayerons de l'adapter pour les synthèses des tensioactifs succiniques (non réactifs).

Quelques expériences de polymérisation en utilisant des tensioactifs maléiques ont apporté de bons résultats. Ceci permet de considérer que les tensioactifs maléiques possèdent des bonnes propriétés stabilisantes pour les colloïdes.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Odian G., Principles of polymerization, 1991, J. Wiley & Sons, Inc., New York.
2. Smith W.V. and Ewart R.H., J. Chem. Phys., 1948, 16, 592-599, Kinetics of Emulsion Polymerization.
3. Guyot A. Journal de chimie physique, 1987, 84, n°9, 1085-1093, Synthèse de petites particules polymères sphériques de taille contrôlée.
4. Fitch R.M. et Tsai Ch., Polymer Colloids I, Fitch R.M. Ed., Plenum New York, 73, 1971.
5. Lichti G., Gilbert R.G. and Napper D.H., The Mechanisms of Latex Particle Formation and Growth in the Emulsion Polymerization of Styrene Using the Surfactant Sodium Dodecyl Sulfate, J. Polymer Sci., Pol. Chem. Ed., 1983, 21, 269-291.
6. Feeney P.J., Napper D.H. et Gilbert R.G., Macromolecules, 1984, 17, 2520-2529.
7. Maxwell I.A., Morrison B.R., Napper D.H. and Gilbert R.G., Macromolecules, 1991, 24, 1629-1640, Entry of Free Radicals into Latex Particles in Emulsion Polymerization.
8. Dunchan J. Shaw. Introduction to Colloid and Surface Chemistry, 3d edition, 1980, London.
9. M. J. Rosen, Surfactants and Interfacial Phenomena, 2nd edition, J. Wiley & Sons, New York, 1989.
10. Guyot A., Tauer K., Reactive Surfactants in Emulsion Polymerization, Adv Polymer Sci, 111, 43-65 (1994).
11. Tauer K., Goebel K.H., Kosmella S., Sähler K., Neelsen J., Emulsion Polymerization in the Presence of Polymerizable Emulsifiers and Surface Active Initiators, Makromol Chem, Makromol Symp 31, 107-121 (1990).
12. Poehlein, G.W., The Polymeric Materials Encyclopedia, Emulsion Polymerization, 1996 CRC Press, Inc.
13. Blackley, D.C., Emulsion Polymerization, Applied Science Publishers, London, 1975.
14. Gardon, J.L., Emulsion Polymerization, Chap.6 in Polymerization Processes, C.E. Schildknecht, Ed., with I. Skeist, Wiley-Interscience, New York, 1977.
15. Piirma I., Surfactants, Polymeric (Colloid Stabilisation), The Polymeric Materials Encyclopedia © 1996 CRC Press, Inc.
16. Napper D.H., Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions, Academic Press : New York, 1983.
17. Guyot A., Goux A., Styrene Emulsion Polymerization in the Presence of a Maleate-Functional Surfactant, J Appl Polym Sci, Vol. 65, 2289-2296 (1997), John Wiley & Sons, Inc.

-
18. Greene B.W., Sheetz D.P. and Filer T.D., In Situ Polymerization of Surface-Active Agents on Latex Particles. I. Preparation and Characterization of Styrene/Butadiene Latexes, *J Colloid Interf Science*, Vol. 32, N°1, 90-95 (1970).
 19. Greene B.W. and Scheetz D.P., In Situ Polymerization of Surface-Active Agents on Latex Particles. II. The Mechanical Stability of Styrene/Butadiene Latexes, *J Colloid Interf Science*, Vol. 32, N°1, 96-100 (1970).
 20. Greene B.W. and Saunders F.L., In Situ Polymerization of Surface-Active Agents on Latex Particles. III. The Electrolyte Stability of Styrene/Butadiene Latexes, *J Colloid Interf Science*, Vol. 33, N°3, 393-404 (1970).
 21. Ottewill R.H., Satgurunathan R., Nonionic latices in aqueous media. Part 1. Preparation and characterization of polystyrene latices, *Colloid & Polym Sci* 265, 845-853 (1987).
 22. Palluel A.L., Westby M.J., Browley C.W.A., Davies S.P., Blachouse A.J., Novel aqueous dispersion polymers, *Makromol Chem, Macromol Symp* 35/36, 509-526 (1990).
 23. Bistline R.G., Stirton A.J., Weil J.K. and Port W.S., Synthetic Detergents from Animal Fats. VI. Polymerizable Esters of Alpha-Sulfonated Fatty Acids, *J Amer Oil Chem Soc* 33 (1956), 44-45.
 24. Tsaour S.-L., Fitch R.M., Preparation and Properties of Polystyrene Model Colloids. I. Preparation of Surface-Active Monomer and Model Colloids Derived Therefrom, *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 115, N°2, 450-462 (1987).
 25. Urquiola M.B., Dimonie V.L., Sudol E.D., and El-Aasser M., Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Using a Polymerizable Surfactant. I. Kinetic Studies, *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 30, 2619-2629 (1992).
 26. Urquiola M.B., Dimonie V.L., Sudol E.D., and El-Aasser M., Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Using a Polymerizable Surfactant. II. Polymerization Mechanism, *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 30, 2631-2644 (1992).
 27. Urquiola M.B., Dimonie V.L., Sudol E.D., and El-Aasser M., Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Using a Polymerizable Surfactant. III. Mathematical model, *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 31, 1403-1415 (1993).
 28. Chern C.S., Chen Y.C., Semibatch Emulsion Polymerization of Butyl Acrylate Stabilized by a Polymerizable Surfactant, *Polymer Journal*, Vol. 28, N°7, pp 627-632 (1996).
 29. Chern C.S., Chen Y.C., Stability of the polymerizable surfactant stabilized latex particles during semibatch emulsion polymerization, *Colloid Polym Sci* 275 : 124-130 (1997).
 30. Sudol E.D., El-Aasser M.S., and Vanderhoff J.W., Kinetics of Successive Seeding of Monodisperse Polystyrene Latexes. I. Initiation via Potassium Persulfate, *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 24, 3499-3513 (1986).

-
31. Sudol E.D., El-Aasser M.S., and Vanderhoff J.W., Kinetics of Successive Seeding of Monodisperse Polystyrene Latexes. II. Azo Initiators with and without Inhibitors, *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 24, 3515-3527 (1986).
32. Lichti G., Hawkett B.S., Gilbert R.G., Napper D.H., Styrene Emulsion Polymerization : Particle-Size Distributions, *Journal of Polymer Science : Polymer Chemistry Edition*, Vol. 19, 925-938 (1981), John Wiley & Sons, Inc.
33. Chen S.A. and Chang H.S., Kinetics and Mechanism of Emulsifier-Free Emulsion Polymerization : Styrene/Surface Active Ionic Comonomer System, *J Polymer Sci A : Polymer Chem Ed*, Vol. 23, 2615-2630 (1985).
34. Guillaume J.L., Pichot C., and Guillot, Emulsifier-Free Emulsion Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate. II. Kinetic Studies in the Presence of Ionogenic Comonomers, *J Polym Sci Part A : Polym Chem*, Vol. 26, 1937-1959 (1988).
35. Guillaume J.L., Pichot C., and Guillot, Emulsifier-Free Emulsion Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate. III. Kinetic Studies in the Presence of a Surface Active Comonomer, the Sodium Acrylamido Undecanoate, *J Polym Sci Part A : Polym Chem*, Vol. 28, 137-152 (1990).
36. Hamid S.M. and Sherrington D.C., Novel quaternary ammonium amphiphilic (meth)acrylates: 1. Synthesis, melting and interfacial behaviour, *Polymer*, 1987, Vol. 2, 325-331.
37. Nagai K., Ohishi Y., Inaba H., and Kudo S., Polymerization of Surface-Active Monomers. I. Micellization and Polymerization of Higher Alkyl Salts of Dimethylaminoethyl Methacrylate, *J Polym Sci : Polymer Chem Ed.*, Vol. 23, 1221-1230 (1985).
38. Malyukova Ye.B., Naumova S.V., Gritskova I.A., Bondarev A.N. and Zubov V.P., Emulsion Copolymerization of Vinyl and Diene Monomers with Surfactant Comonomers, *Vysokomolek Soyed A 33 : N°7*, 1469-1475 (1991).
39. Ferguson P., Sherrington D.C. and Gough A., Preparation, characterization and use in emulsion polymerization of acrylated alkyl ethoxylate surface-active monomers, *Polymer*, Vol. 34, N°15, 3281-3292 (1993).
40. Cochin D., Laschewsky A., Nallet F., Emulsion Polymerization of Styrene Using Conventional, Polymerizable, and Polymeric Surfactants. A Comparative Study, *Macromolecules* 1997, 30, 2278-2287.
41. Rios L., Hidalgo M., Cavaille J.Y., Guillot J., Guyot A., Pichot C., Polystyrene (1)/poly(butyl acrylate-methacrylic acid) (2) core-shell emulsion polymers. Part I. Synthesis and colloidal characterization, *Colloid Polym Sci* 269 : 812-824 (1991).
42. Lachewsky A. and Zerbe I., Polymerizable and polymeric zwitterionic surfactants : 1. Synthesis and bulk properties, *Polymer*, 1991, Vol. 32, N°11, 2070-2080.
43. Lachewsky A. and Zerbe I., Polymerizable and polymeric zwitterionic surfactants : 2. Surface activity and aggregation behaviour in aqueous systems, *Polymer*, 1991, Vol. 32, N°11, 2081-2086.

-
44. Tauer K., Kosmella S., Synthesis, characterization and application of surface active initiators, *Polymer International* 30, 253-258 (1993).
45. Goebel K.-H., Stähler K., Berlepsch H., Studies on sodium sulfopropylalkyl maleate surfactants - aggregation behaviour, *Colloids and Surfaces, A : Physicochemical and Engineering Aspects* 87, (1994) 143-149.
46. Zicmanis A., Hamaide T., Graillat C., Monnet C., Abele S., Guyot A., Synthesis of new alkyl maleates ammonium derivatives and their uses in emulsion polymerization, *Colloid Polym Sci* 275 : 1-8 (1997).
47. Schoonbrood H.A.S., Unzué M.J., Beck O.-J., Asua J.A., Montoya Goni A., Sherrington D.C., Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. 7. Emulsion Copolymerization Mechanism Involving Three Anionic Polymerizable Surfactants (Surfmers) with Styrene-Butyl Acrylate-Acrylic Acid, *Macromolecules* 1997, 30, 6024-6033.
48. Schoonbrood H.A.S., Unzué M.J., Amalvy J.I., Asua J.A., Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. 8. Emulsion Polymerization of Alkyl Sulfopropyl Maleate Polymerizable Surfactants (Surfmers) with Styrene, *J of Polym Sci : Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 35, 2561-2568 (1997).
49. Goebel K.-H. and Stähler K., Emulsion copolymerization of styrene with monomeric emulsifiers, *Polym Adv Technol*, 6, 452-454 (1994).
50. Schoonbrood H.A.S. and Asua J.M., Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. 9. Optimum Surfmer Behavior in Emulsion Polymerization, *Macromolecules* 1997, 30, 6034-6041.
51. Lacroix-Desmazes P., Guyot A., Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. 2. Maleate Based Poly(ethylene oxide) Macromonomers as Steric Stabilizer Precursors in the Dispersion Polymerization of Styrene in Ethanol-Water Media, *Macromolecules*, 1996, 29, 4508-4515.
52. Marvel C.S. and Schertz G.L., Copolymers of p-Chlorostyrene and Methyl Methacrylate, *J Am Chem Soc*, Vol. 65, 2054-2058 (1943).
53. Mayo F.R., Lewis F.M. and Walling C., Copolymerization. VIII. The Relation Between Structure and Reactivity of Monomers in Copolymerization, *J Am Chem Soc*, Vol. 70, 1529-1533 (1948).
54. Lewis F.M. and Mayo F.R., Copolymerization. IX. A Comparison of Some *cis* and *trans* Isomers, *J Am Chem Soc*, Vol. 70, 1533-1536 (1948).
55. Otsu T., Matsumoto A., Shiraishi K., Amaya N. and Koinuma Y., Effect of the Substituents on Radical Copolymerization of Dialkyl Fumarates with Some Vinyl Monomers, *J of Polym Sci : Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 30, 1559-1565 (1992).
56. Otsu T., Shiraishi K. and Matsumoto A., Radical Polymerization and Copolymerization Reactivities of Fumarates Bearing Different Alkyl Ester Groups, *J of Polym Sci : Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 31, 2523-2529 (1993).

-
57. Busfield W.K., Jenkins I.D., and Heiland K. Free Radical Initiation Mechanisms in the Polymerisation of Diethyl Fumarate and Diethyl Maleate Studied by the Nitroxide Trapping Technique, *Eur Polym J*, Vol. 30, N°11, pp. 1259-1267, 1994.
58. Bengough W.I., Park G.B. and Young R.A., *Eur Polym J* 11, 305 (1975).
59. Otsu T., Ito O., Toyoda N. and Mori S., *Makromol Chem (rapid commun)* 2, 725 (1981).
60. Giese B., *Angew Chem Int Ed Eng* 22, 753 (1983).
61. Citterio A., Minisci F., and Vismara E., Steric, Polar, and Resonance Effects in Reactivity and Regioselectivity of Aryl Radical Addition to α,β -Unsaturated Carbonyl Compounds, *J Org Chem* 47, 81-88 (1982).
62. Rätzsch M. and Vogl O., Radical Copolymerization of Donor/Acceptor Monomers, *Prog Polym Sci* 16, 279-301 (1991).
63. Ottewill R.H. and Walker T., The Influence of Non-ionic Surface Active Agents on the Stability of Polystyrene Latex Dispersions, *Kolloid Z., Z. Polym.*, 227, 108-116 (1968).
64. Ottewill R.H., Satgurunathan R., Nonionic latices in aqueous media. Part 2 : Stability to added electrolytes, *Colloid & Polym Sci* 266, 547-553 (1988).
65. Bromley C.W.A., The Preparation of Sterically Stabilised Aqueous Latices Using Polyethylene Oxide, *colloids and Surfaces*, 17 (1986), 1-11.
66. Leary B. and Lyons C.J., A Novel Composite Polymer Latex Technology, *Austr J Chem*, 42, 2055-2070 (1989).
67. Ottewill R.H., Satgurunathan R., Nonionic latices in aqueous media. Part 4 : Preparation and characterisation of electrosterically stabilised particles, *Colloid & Polym Sci* 273, 379-386 (1995).
68. Filet A., Polymérisation en émulsion en présence de tensioactifs non ioniques polymérisables, Thèse UCB Lyon I, 1994, 122 p.
69. Filet A., Guillot J., Hamaide T. and Guyot A., Emulsion Copolymerization of Styrene with a Nonionic Styrenic Polymerizable Surfactant, *Polymers for Advanced Technologies*, Vol. 6, pp. 456-472 (1995).
70. Baruah S.D., Laskar N.C., Styrene-maleic anhydride copolymers : synthesis, characterization, and thermal properties, *J Appl Polym Sci* 1996, 60 (5), 649-656.
71. Cochin D., Candau F. and Zana R., Photopolymerization of Micelle-Forming Monomers. 1. Characterization of the Systems before and after Polymerization, *Macromolecules*, 26, 5755-5764 (1993).
72. Schechtman L.A., Emulsion polymerization with oligomeric diblock macromonomer stabilizers, *Polymer Solutions, Blends and Interfaces*, 1992, 23-40.

-
- 73.** Brown R., Stützel B., Sauer T., Steric stabilization by grafting and copolymerization of water-soluble oligomers and polymers, *Macromol Chem Phys* 196, 2047-2064 (1995).
- 74.** Chu H.-H., Piirma I., The stabilisation effect of mixed-surfactants in the emulsion polymerization of styrene, *Polymer Bulletin* 21, 301-308 (1989).
- 75.** Sung A.-M., Piirma I., Electrosteric Stabilisation of Polymer Colloids, *Langmuir* 1994, 10, 1393-1398.
- 76.** Ottewill R.H., *Nonionic Surfactants*; Schick M.J., Ed.; Surfactant Series, Marcel Dekker: New York, 1966; Vol. 1.
- 77.** Guyot A., Polymerizable surfactants, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 1996, 1: 580-586.
- 78.** Sindt O., Propriétés mécaniques de films issus de latex synthétisés en présence de tensioactifs copolymérisables. Thèse, 1997, INSA, Lyon.
- 79.** Kanegafuchi Kogaku Kogyo Kabushiki Kaisha, G.B. Patent, 1 427 789, 1976; U.S. Patent, 3 980 622, 1976.
- 80.** Nagai K., Satoh H., Kuramoto N., Polymerization of Surface-Active Monomers: 5. Synthesis and Polymerizations of Anionic Surface-Active Monomers: Sodium di-(10-undecenyl) Sulfosuccinate and Sodium n-undecyl 10-undecenyl Sulfosuccinate, *Polymer* 1992, 33 (24), 5303-5308; *CA* 1993, vol. 118, p. 148 088k.
- 81.** Kuo P.L., Ni S.C., Lai C.C., Functional polymers for colloidal applications. III: Structural effects of lipophile-modified styrene-maleic anhydride copolymers on dispersing polar and nonpolar particles, *J Appl Polym Sci* 1992, 45 (4), 611-617; *CA* 1992, vol. 117, N2, p.103 19j.
- 82.** Kropachyova O.I., Evtjukov N.Z., Yakovlev A.D., Adsorption of Maleic Acid Monoalkyl Esters on Iron Oxide Surfaces, *Lakokras. Mater. Ikh Primen.* 1992 (3), 7-9; *CA* 1993, vol. 119, N20, p. 205 429j.
- 83.** Konrad G., Hartman H., Copolymers for Thickening of Water, *Ger. Offen. DE 4 024 207*, 1992, 9 pp; *CA* 1992, vol. 116, N22, p. 215 970r.
- 84.** Valenti S., Laikauf B., Ohta A., Maleate acid ester-styrene copolymers as fluidizing agents for cement, *Ger. Offen. DE 4 142 388*, 1992, 6 pp; *CA* 1993, vol. 118, N4, p. 23 392y.
- 85.** Lu J., Liao K., Low-temperature flow improvers for lubricating oils, fuel oils, and crude oils, *China Patent 1 064 305*, 1992, 8 pp; *CA* 1993, vol. 118, N18, p. 172 345n.
- 86.** Takaoka T., Ishibashi K., Koinuma Y., Kato K., Isomerization of unsaturated dicarboxylic acid monoesters, *Japan Patent 03 294 245*, 1991; *CA* 1993, vol. 118, N15, p.147 191b.
- 87.** (Anon.), Polymerized unsaturated alkoxy esters for use as waterborne lubricants, *Res. Discl.* 1992, vol. 341, p. 697; *CA* 1992, vol. 117, N26, p. 254 547y.

-
- 88.** Imai M., Sasagawa K., Novel monomers of maleate esters and fumarate esters, Japan Patent 05 25 087, 1993 ; CA 1993, vol. 119, p. 28 785j.
- 89.** Yablonko B.M., Tanchuk Y.V., Copolymers of unsaturated compounds and maleic anhydride, Neftepererab. Neftekhim, 1990, vol. 39, 45-55 ; CA 1993, vol. 118, N10, p.83 293b.
- 90.** Hajek J., Slaby P., Capek A., Kaplanek R., Hampl F., Method of fumaric acid production by ultrasonic stereoisomerization of maleic acid, Czech Patent 272 102, 1992 ; CA 1992, vol. 119, N20, p. 192 540 e.
- 91.** Coleman L.E., Bork J.F., Dunn H. Reaction of Primary Aliphatic Amines with Maleic Anhydride, J Org Chem, 1959, Vol. 24, N1, 135-136.
- 92.** Mehta N.B., Phillips A.P., Lui F.F., Broons R.E. Maleamic and Citraconamic Acids, Methyl Esters, and Imides, J Org Chem, 1960, Vol. 25, N6, 1012-1015.
- 93.** Kita Y., Nakagawa S., Kanai H., Fukui A., Preparation of maleimides, Japan Patent 01 242 568, 1989 ; CA 1990, vol.113, N15, p.131 992z.
- 94.** Allberry D.E., Lee K.I., Preparing of monoalkenyl aromatic monomer - maleic half ester copolymer, US Patent 5 237 027, 1993; CA 1994, vol ; 120, N2, 9 177s.
- 95.** Kurata N., Rakutani K., Goto T., Anionic surfactants derived from ethylene oxide adducts of secondary alcohols. I. Preparation of maleic mono-ester salt, Yukagaku 1993, 42 (3), 196-203 ; CA 1993, vol. 118, N24, p. 236 447g.
- 96.** Kurata N., Rakutani K., Goto T., Kashitani T., Mitsui H., Anionic surfactants derived from ethylene oxide adducts of secondary alcohols. II. Preparation of salts of sulfosuccinic acid monoesters, Yukagaku 1993, 42 (5), 377-387 ; CA 1993, vol. 119, N8, p. 75 099y.
- 97.** Gonzalez-Velasco J.R., Gutierrez-Ortiz M.A., Gutierrez-Ortiz J.I., Gonzalez-Marcos M.P., Gonzalez-Marcos J.A., Techno-economic optimization of izomerization of maleic acid to fumaric acid using ammonium bromide as a soluble catalyst, Chem Eng Process 1991, 30, N1, 15-21 ; CA 1991, vol. 115, N14, p. 138 624f.
- 98.** Vinczer P., Novak L., Szantay C., An improved esterification of carboxylic acids using phase transfer conditions without solvents, Synth Commun 1991, 21, N15-16, 1545-1550 ; CA 1991, vol. 115, N19, p. 207 483y.
- 99.** Wang W., Yang J., Zhang Zh., Zhao Zh., Synthesis of maleic diesters by various acid catalysts, Huaxue Shiju 1989, 30 (11), 489-492 ; CA 1991, vol. 114, N11, 101 086k.
- 100.** Hu G., Lindt J.T., Monoesterification of styrene-maleic anhydride copolymers with alcohols in ethylbenzene : catalysis and kinetics, J polym Sci, Part A : Polym Chem 1993, vol. 31, N3, 691-700 ; CA 1993, vol. 118, N14, p. 125 233q.
- 101.** Dymicky M., Bencivengo M., Buchanan R.L., and Smith J.L., Inhibition of *Clostridium botulinum* 62A by Fumarates and Maleates and Relationship of Activity to Some Physicochemical Constants, Applied and Environmental Microbiology 1987, vol. 53, N1, 110-113.

-
- 102.**Svershkov I.V., Tostanowskaya A.A., Hygienic evolution of maleic esters used as antioxidants, *Voprosy Pitaniya* 1953, vol. 12, N6, 69-73 ; CA 1953, vol. 49, p. 4891 e.
- 103.**Mayuzumi F., Yada A., Preparation of sulfosuccinic acid monoester salts as cosmetic materials, *Japan Patent* 04 368 363, 1992 ; CA 1993, vol. 119, N11, p. 116 819.
- 104.**Dymicky M., Buchanan R.L., Preparation of n-monoalkyl maleates and n-mono and dialkyl fumarates, *Organic preparations and Procedures Int* 1985, vol. 17, N2, 121-131.
- 105.**Dymicky M., Preparation of monomethyl fumarate, *Organic Preparations and Procedures Int* 1983, vol. 15, N4, 233-238.
- 106.**Ritter W., Behr A., Zauns-Huber R.D., Prinz W., Oligomeric alkyl crotonate-unsaturated acid copolymers as fatliquoring agents for leather, *Ger. Offen. DE 4 432 361*, 1996 ; CA 1996, vol. 124, N24, p. 320103y.
- 107.**Mueller N., Groeschl A., Janisch I., Preparation of dialkyl esters of maleic acid, *Eur. Pat. Appl. EP 691 324*, 1996 ; *German Patent DE Appl. 4 423 355*, 1994, 6p. ; CA 1996, vol.124, N21, p. 288 785j.
- 108.**Zhen S., Gao L., Wang X., Sun L., Fu Z., Shen X., Jia A., Study of the Synthesis of Ethyl Fumarate Using Acid as Catalyst, *Xibei Shifan Daxue Xuebao, Ziran Kexueban* 1996, 32 (1), 45-47.
- 109.**Anton P., Laschewsky, Zwitterionic polysoaps with reduced density of surfactant side groups, *Makromol. Chem.* 194, 601-624 (1993).
- 110.**Evstigneeva R.P., Kazakova E.V., Sebyakin Yu.L., Synthesis of model thioglycolipids containing neutral and positively charged polar groups, *Dokl. Akad. Nauk.* 1992, 323 (3), 495-497.
- 111.**Sebyakin Yu.L., Kazakova E.V., Evstigneeva R.P., *Bioorg. Khim.* 1992, 18 (9), 1244-1248 ; CA 1994, vol. 120, p.107 509w.
- 112.**Islam M.N., *US Patent* 4 346 118, 1982 ; CA 1982, vol.97, p.161 317b.
- 113.**Hamaide T., Zicmanis A., Monnet C. and Guyot A. Synthesis and NMR Characterization of New Poly(ethoxyalkyl) Maleates, *Polym. Bull.* 1994, 33, 133-139.
- 114.**Abele S., Sjöberg M., Hamaide T., Zicmanis A. and Guyot A. Reactive Surfactants in Emulsion Polymerization. X. Characterization of the Surface Activity of New Polymerizable Surfactants Derived from Maleic Anhydride, *Langmuir* 1997, 13, 176-181.
- 115.**Derjaguin B.V., Landau L., *Acta Physicochim. (URSS)*, 14, 633 (1941).
- 116.**Verwey E.J.W., Overbeek J.T.G., *Theory of stability of lyophobic colloids*, Elsevier Pub., Amsterdam (1948).
- 117.**Lovell P.A., El-Aasser M.S., *Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers*, John Wiley & Sons Ltd., England, 1997.

-
- 118.**Maron S.H., Elder M.E., and Ulevitch I.N., *J. Colloid Interface Sci.* 9, 89, 104 (1954).
- 119.**Unzué M.J., Schoonbrood H.A.S., Asua J.A., Montoya Goñi A., Sherrington D.C., Stöhler K., Geobel K.-H., Tauer K., Sjöberg M., Holmberg K. Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. VI. Synthesis and Screening of Polymerizable Surfactants (Surfmers) with Varying Reactivity in High Solids Styrene-Butyl Acrylate-Acrylic Acid Emulsion Polymerization, *J. Applied Polymer Science*, Vol. 66, 1803-1820 (1997).
- 120.**El-Aasser M.S., Makgawinata T., Vanderhoff J.W. Batch and Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate-Butyl Acrylate. I. Bulk, Surface, and Colloidal Properties of Copolymer Latexes, *J of Polym Sci : Polymer Chemistry Edition*, Vol. 21, 2363-2382 (1983).
- 121.**Pichot C . Latex structurés et fonctionnalisés, *Bulletin de la société chimique de France*, 1987, N°4, 725-733.
- 122.**Wang Z., Paine A.J., Rudin A. Control of Surfactant Level in Starve-Fed Emulsion Polymerization. I. Sulfate-Containing Oligomers: Preparation and Application as Surfactant in Emulsion Polymerization, *J of Polym Sci : Part A : Polymer Chemistry*, Vol. 33, 1597-1606 (1995).
- 123.**Tarcha P.J., Fitch R.M. Particle Morphology of Self-Hydrolyzed Acrylate Polymer Colloids: A ¹³C NMR and DSC Study, *J of Polym Sci: Polymer Physics Edition*, 1983, Vol. 21, 2389-2402.
- 124.**Gauthier C., communication personnelle.
- 125.**Soula O. Nouveaux tensioactifs réactifs pour la copolymérisation en émulsion de monomères acryliques. Thèse, 1997, UCLB, Lyon1.
- 126.**Holmberg K., Polymerizable Surfactants, *Progress in Organic Coatings*, 20 (1992), 325-337.
- 127.**Llauro M.F., Pétiaud R., Hidalgo M., Guillot J. and Pichot C., NMR Techniques in Emulsion Polymer Investigation, *Macromol. Symp.* 92, 117-132 (1995).

CHAPITRE 2

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES TENSIOACTIFS REACTIFS

La première étape de notre étude concerne la synthèse et caractérisation des tensioactifs réactifs dérivés de l'anhydride maléique. Quelques analogues non réactifs seront également synthétisés pour pouvoir comparer l'efficacité des stabilisants réactifs et non réactifs dans la polymérisation.

2.1. SYNTHÈSE DES TENSIOACTIFS

Trois groupes différents de tensioactifs maléiques ont été synthétisés - des tensioactifs anioniques, cationiques et zwitterioniques - pour les engager ensuite dans la polymérisation en émulsion.

2.1.1. TENSIOACTIFS ANIONIQUES

Pour synthétiser des tensioactifs anioniques nous avons utilisé la méthode déjà décrite par Dymicky [1, 2] et simplifiée par Zicmanis et al. [3]. On synthétise des hémiesters et hémiamides de l'acide maléique qui ne sont pas eux-mêmes tensioactifs car les produits sont insolubles dans l'eau. Des hémiesters et hémiamides deviennent tensioactifs en les solubilisant dans l'eau par une base inorganique - de la soude ou hydrogène carbonate de potassium, introduits directement dans le réacteur avant la polymérisation.

Des monoesters de l'acide maléique (**HE R**) ont été obtenus dans une réaction d'acylation des alcools gras (**2.2**) par l'anhydride maléique (**2.1**) (Schéma 2.1).

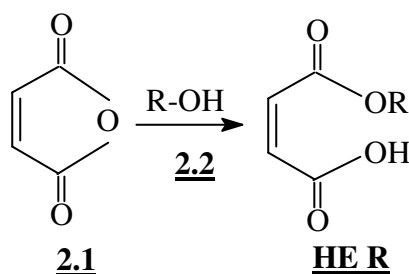


Schéma 2.1. Acylation des alcools

Des alcools gras en R= C₈H₁₇, C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅, C₁₆H₃₃ ont été utilisés, ainsi quatre hémiesters différents ont été synthétisés. La réaction se produit comme une simple fusion des quantités équimolaires des produits de départ.

L'anhydride maléique est très réactif, la température pendant la réaction doit être inférieure à 100°C, autrement l'isomère *trans* (fumarate) peut être obtenu. Comme nous avons montré dans l'étude bibliographique, les tensioactifs fumariques ont une réactivité plus grande dans la polymérisation que les tensioactifs maléiques [4]. Puisque notre étude est basée sur les tensioactifs maléiques, pour être sûr qu'on n'a pas obtenu un mélange des isomères, la pureté des produits a toujours été vérifiée par l'analyse de RMN du proton après la recristallisation dans l'heptane.

Les hémiamides de l'acide maléique (**HA R**) ont été synthétisés de la même façon, en faisant réagir l'anhydride maléique (**2.1**) avec des amines grasses (**2.3**) en R= C₈H₁₇, C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅, C₁₆H₃₃, en présence du chloroforme comme solvant et le DMAP comme catalyseur (Schéma 2.2).

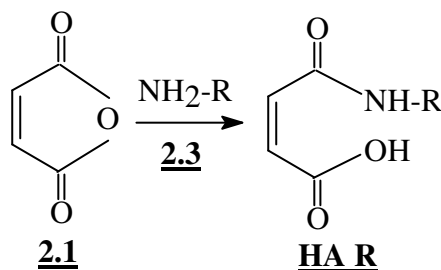
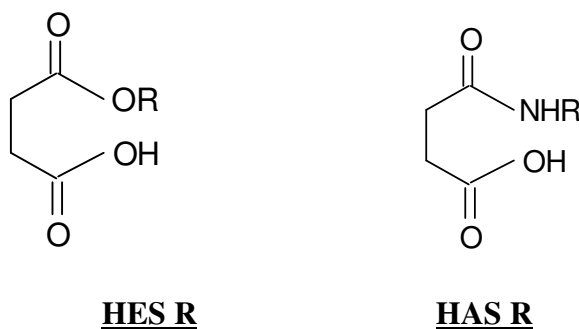


Schéma 2.2. Acylation des hémiamides

De la façon similaire, des tensioactifs analogues non réactifs - l'hémiester (**HES R**) et l'hémiamide (**HAS R**) de l'acide succinique - ont été synthétisés pour une longueur de la chaîne hydrophobe (R=C₁₆H₃₃). Cette longueur a été choisie pour tous les tensioactifs succiniques puisque la synthèse (notamment, dans le cas de tensioactifs cationiques et zwitterioniques) est plus délicate pour les chaînes hydrocarbonées plus courtes.



Le 1,4-dioxane a été utilisé comme solvant dans les réactions avec les succinates, et la durée de la réaction a été prolongée jusqu'à 15 heures, parce que l'anhydride succinique est moins réactif que l'anhydride maléique.

Dans tous les cas les réactions se déroulent facilement et donnent des rendements élevés.

Les différents tensioactifs synthétisés sont présentés dans le Tableau 2.1, avec leur rendements de la synthèse, des points de fusion, la pureté des produits et des masses molaires.

Tableau 2.1. Structure chimique et données expérimentales des tensioactifs (TA) anioniques

<u>HE R</u>	<u>HES R</u>	<u>HA R</u>	<u>HAS R</u>		
où R =8 pour C ₈ H ₁₇ , =10 pour C ₁₀ H ₂₁ , =12 pour C ₁₂ H ₂₅ , =16 pour C ₁₆ H ₃₃					
TA	R	Masse molaire, g/mol	PF, °C	Rendement, %	Pureté, %
HEMIESTERS					
HE8	C ₈ H ₁₇	228.28	33-34	61	100
HE10	C ₁₀ H ₂₁	256.33	43-44	82-86	100
HE12	C ₁₂ H ₂₅	284.38	58-59	94	100
HE16	C ₁₆ H ₃₃	340.49	71-72	89	100
HES16	C ₁₆ H ₃₃	342.51	62-63	75	90
HEMIAMIDES					
HA8	C ₈ H ₁₇	227.30	82.5-84	64	100
HA10	C ₁₀ H ₂₁	255.35	88-89	71	100
HA12	C ₁₂ H ₂₅	283.40	92-93	86	100
HA16	C ₁₆ H ₃₃	339.51	100-101.5	90	100
HAS16	C ₁₆ H ₃₃	341.52	94-95	79	93

Le mode opératoire détaillé de la synthèse des tensioactifs anioniques est décrit dans l'Annexe 1 (p. 3-4). Les spectres de RMN du proton des produits synthétisés sont présentés aux pages 22-25 de la même annexe. Dans cette annexe, les mêmes abréviations des tensioactifs ont été utilisées.

2.1.2. TENSIOACTIFS CATIONIQUES

La méthode déjà décrite dans la littérature a été utilisée pour synthétiser les tensioactifs cationiques et zwitterioniques maléiques [3, Annexe5].

En faisant réagir des hémiesters obtenus précédemment (HE R) avec un composé d'ammonium - chlorure de 2-(N,N-diéthylamino) éthyle (2.4, $n=2$, $R^1=C_2H_5$), on obtient les tensioactifs non ioniques - dialkyl maléates (2.5.R, Schéma 2.3).

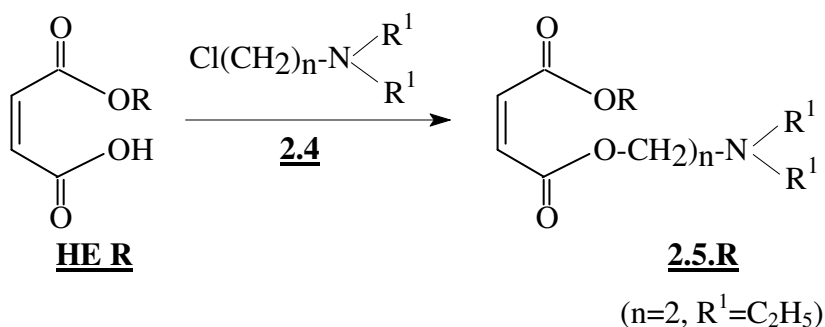


Schéma 2.3. O-alkylation des hémiesters maléiques

L'alkylation suivante des dialkyl maléates (2.5.R) avec des halogènes d'alkyle (iodure d'éthyle (2.6A), bromure d'éthyle (2.6B)), le diéthyl sulfate (2.6C), ou encore, avec le bromure d'allyle (2.8) permet d'obtenir des tensioactifs cationiques (2.7.R, 2.9.R) contenant l'ammonium quaternaire (Schéma 2.4).

Le problème le plus important au cours de la synthèse des tensioactifs cationiques est d'éviter l'isomérisation facile des produits maléiques en isomères *trans*. Comme cela était décrit par Dymicky [1, 2], une telle isomérisation est favorisée par de hautes températures et la

présence d'acides forts. En plus, nous avons trouvé une relation directe entre la durée de l'alkylation finale et la quantité de l'isomère *trans* présent dans le produit.

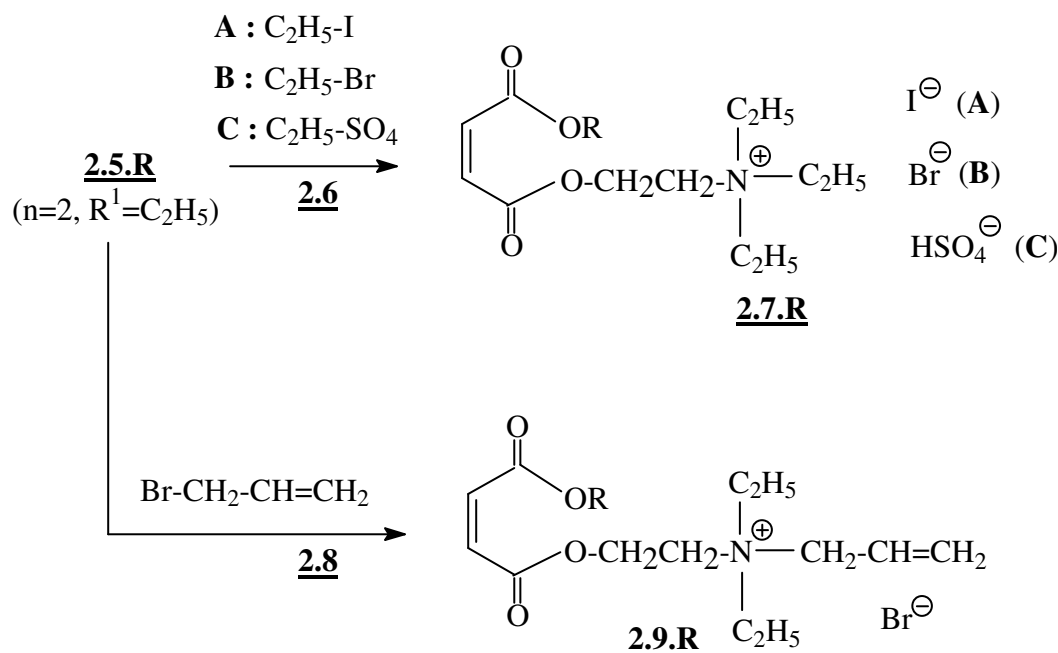


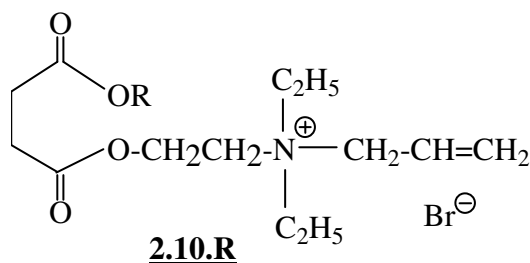
Schéma 2.4. Synthèse des tensioactifs maléiques cationiques

Tableau 2.2. Quantité de l'isomère *trans* (%) en fonction de la durée de l'alkylation finale (le produit **2.7.R**, R=C₁₂H₂₅)

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

A partir de ces résultats, nous avons diminué la durée de l'alkylation à 24 heures pour limiter la formation du mélange des isomères. La température pendant les réactions a été contrôlée à une valeur comprise entre 60 et 80°C, mais malgré tout, pour certaines synthèses une petite quantité d'isomère *trans* a été trouvée par RMN du proton. Les tensioactifs obtenus sont les cristaux blancs ou quelquefois jaunes avec une assez bonne solubilité dans l'eau.

Un tensioactif non réactif (**2.10.R**) a été obtenu de la même façon, en remplaçant l'anhydride maléique par l'anhydride succinique.



Les références de tous les produits cationiques synthétisés, leur masses molaires, des rendements et des données de pureté sont réunis dans le Tableau 2.3 (où nous mettons plus le numéro du chapitre (2) devant les références des produits pour les simplifier). L'ensemble des détails de synthèse des tensioactifs cationiques est rassemblé dans l'Annexe 2 (les modes opératoires voir p. 12-14). Des spectres de RMN du proton des produits sont présentés aux pages 21-24 de la même annexe. Les abréviations des produits dans le texte de cette thèse correspondent au celles de l'annexe.

Tableau 2.3. Caractérisation des tensioactifs cationiques 2-(N,N,N-trialkyl) ammonio éthyle alkyl maléates (**2.7.R**, **2.9.R**) et succinate (**2.10.R**)

TA	R	Anion	Masse molaire, g/mol	Rendement, %	<i>trans</i> %	PF, °C
7A10	C ₁₀ H ₂₁	I	511.47	76	2	41-43
7A12	C ₁₂ H ₂₅	I	539.52	60	5	58-62
7A16	C ₁₆ H ₃₃	I	595.62	83	16	66-69
7B10	C ₁₀ H ₂₁	Br	464.48	24	2	23-24
7B12	C ₁₂ H ₂₅	Br	492.63	25	3	25-26
7B16	C ₁₆ H ₃₃	Br	548.63	66	17	36-39
7C16	C ₁₆ H ₃₃	HSO ₄	565.79	66	11	-
9-16	C ₁₆ H ₃₃	Br	560.64	56	0	41-43
9-18	C ₁₈ H ₃₇	Br	588.69	-	2	50-52
10-16	C ₁₆ H ₃₃	Br	562.66	21	0	56-57

2.1.3. TENSIOACTIFS ZWITTERIONIQUES

Par alkylation des dialkyl maléates non ioniques (**2.5.R**) avec la 1,3-propane sultone (**2.11**) on obtient des tensioactifs zwitterioniques (**2.12.R**), portant deux charges opposées dans la molécule (Schéma 2.5).

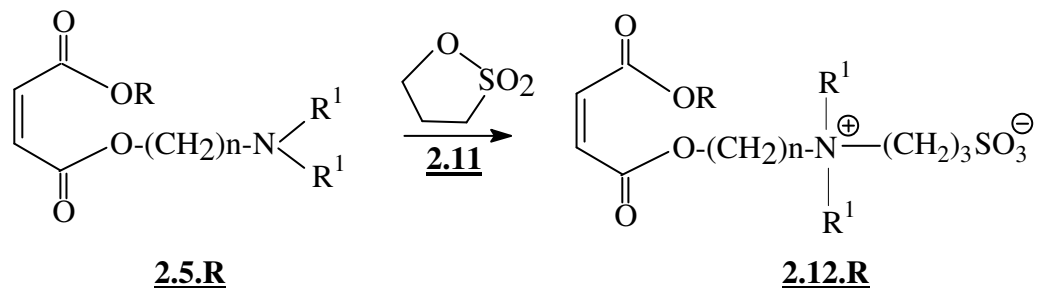
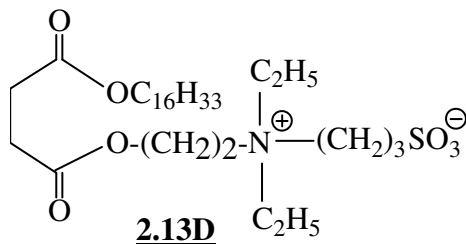


Schéma 2.5. Synthèse des tensioactifs zwitterioniques

Une série de ce type de tensioactif est obtenue en couplant trois alcools gras différents, donnant accès à trois longueurs différentes de la chaîne hydrophobe ($R = C_{12}H_{25}$, $C_{16}H_{33}$, $C_{18}H_{37}$), avec deux composés d'ammonium - chlorure de 2-(N,N-diméthylamino) propyle (**2.5.R**, $n=3$, $R^1=CH_3$) et chlorure de 2-(N,N-diéthylamino) éthyle (**2.5.R**, $n=2$, $R^1=C_2H_5$) - pour modifier la longueur de la future chaîne du zwitterion. Comme dans les réactions précédentes, il y a le risque d'isomérisation. Pour l'éviter, il faut contrôler la température et la durée de la réaction.

Un tensioactif zwitterionique (**2.13D**) non réactif a été synthétisé à partir de l'anhydride succinique.



Les produits zwitterioniques obtenus sont des cristaux blancs, un peu hygroscopiques. Les données des tensioactifs réactifs zwitterioniques sont présentées dans le Tableau 2.4. L'ensemble des détails de synthèse des tensioactifs zwitterioniques est rassemblé dans l'Annexe 2 (voir les pages 14-15 pour la mode opératoire, et les pages 25-27 pour les spectres de RMN du proton des produits).

Tableau 2.4. Caractérisation des aminoalkyl maléates (**2.12.R**) et aminoalkyl succinate (**2.13D**) zwitterioniques

TA	Masse molaire, g/mol	R	R ₁	n	Rendement, %	% <i>trans</i>	PF, °C
12A	547.77	C ₁₆ H ₃₃	CH ₃	3	43	-	44-46
12B	575.82	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	3	-	-	47-51
12C	505.70	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₅	2	9	12	-
12D	561.80	C ₁₆ H ₃₃	C ₂ H ₅	2	-	-	55-57
12E	589.85	C ₁₈ H ₃₇	C ₂ H ₅	2	72	18	54-55
13D	563.82	C ₁₆ H ₃₃	C ₂ H ₅	2	66	-	1) 41-43 ; 2) 65-67

2.2. DETERMINATION DE LA CMC

Les concentrations micellaires critiques ont été déterminées pour presque tous les tensioactifs synthétisés. La méthode de la tension superficielle (γ) et la plaque de Wilhelmy ont été utilisées. Les valeurs trouvées sont très faibles du fait de l'hydrophobie élevée des tensioactifs. Les CMC sont inférieures à 1 mmol/l pour la plupart des tensioactifs. Les valeurs exactes sont données dans le Tableau 2.5.

Le plus difficile était de déterminer les CMC pour les tensioactifs anioniques - des hémiesters et hémiamides à cause de leur insolubilité dans l'eau. Pour les solubiliser il est nécessaire de neutraliser la fonction acide par une base (NaOH) avant de mesurer les CMC. Des quantités équimolaires de soude ont été utilisées dans le cas des hémiesters **HE8**, **HE10** et **HE12**, tandis que pour la chaîne hydrophobe en C₁₆H₃₃ - un excès de soude (cas de **HE16** et **HES16**) a été nécessaire.

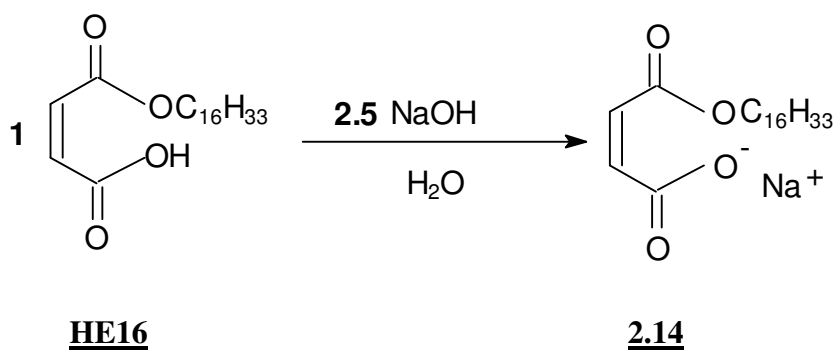


Schéma 2.6. Neutralisation de la fonction acide d'hémier

Tableau 2.5. Les CMC et les surfaces spécifiques des tensioactifs réactifs et non réactifs

TA	CMC (méthode de la plaque de Wilhelmy)				a, Å ² /molecule
	mmol/l	g/l	t°C	γ à la CMC, mN/m	
ANIONIQUES					
HE8	1.0	0.23	24	30	13
HE10	0.82	0.21	24	29	49
HE12	0.32	0.092	27	27	53
HE16	≤0.23	≤0.08	25	34	65
HES16	<0.073	<0.025	24	33	27
CATIONIQUES					
7A10	0.066	0.034	25	35	90
7A12	0.041	0.022	25	32	58
7A16	0.010	0.006	25	35	33
7B10	0.090	0.042	25	36	89
7B12	0.012	0.006	25	29	69
7B16	0.006	0.011	25	34	44
7C16	0.025	0.014	25	35	90
9-16	0.020	0.011	25	38	-
9-18	0.010	0.006	25	43	55
10-16	0.017	0.009	25	36	41
ZWITTERIONIQUES					
12A	0.037	0.0200	21	48	75
12B	0.006	0.0037	21	29	24
12C	0.051	0.0260	25	34	88
12D	0.002	0.0009	21	34	18
12E	-	-	-	-	-
13D	0.007	0.0043	25	35	38

On n'a pas pu déterminer les CMC exactes pour des hémiamides maléiques. Les courbes d'évolution de la tension superficielle en fonction de la concentration de l'hémiamide ne sont pas reproductibles. Deux hypothèses peuvent être avancées : soit que ces hémiamides n'ont pas de CMC, soit une hydrolyse pendant la mesure en présence d'une base forte.

La première considération (absence de CMC) est peu probable car les hémiamides permettent d'obtenir des bons résultats de polymérisation en réacteur fermé. Dans le cas d'hydrolyse les propriétés tensioactives disparaissent, car dans le système il n'y a que de l'alcool gras et de l'acide maléique à la place de l'hémiamide, si l'hydrolyse est complète. Néanmoins, cette hypothèse, elle aussi, n'est pas très appropriée pour expliquer les difficultés au cours de la mesure de CMC des hémiamides, puisque des hémiamides peuvent être plus résistants par rapport à l'hydrolyse que des hémiesters. Les expériences supplémentaires sont nécessaires pour justifier ces deux hypothèses.

2.3. SURFACE PAR TETE POLAIRE DES TENSIOACTIFS

2.3.1. L'INTERFACE L'EAU / AIR

Pour calculer les surfaces par tête polaire des tensioactifs, on se base sur l'équation générale de Gibbs de l'adsorption qui est fondamentale pour tous les procédés d'adsorption (Equation 2.1). L'adsorption est un équilibre entre les molécules situées à une interface (adsorbées) et des molécules en solution.

$$d\gamma = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad \text{Equation 2.1}$$

où $d\gamma$ - le changement de la tension superficielle de solution ;

Γ_i - l'excès superficiel des composants du système à la surface ;

$d\mu_i$ - le changement de potentiel chimique des composants du système.

Dans le cas des solutions de tensioactifs on considère que l'excès superficiel des composants est égal à la concentration actuelle de surface. Ceci permet de calculer la concentration de tensioactif à la surface à partir de données de la tension superficielle. Donc la surface par tête polaire de tensioactif à l'interface eau/air à la CMC peut être calculée à partir de

la courbe de la CMC en utilisant l'équation de Gibbs pour les solutions diluées des tensioactifs (Equation 2.2) :

$$\Gamma = - (\partial \gamma / \partial \log c)_T / (10^3 \times 4.606 RT), \quad [5] \quad \text{Equation 2.2}$$

où Γ est la concentration des composants du système à la surface, mol/m² ;

$(\partial \gamma / \partial \log c)_T$ - pente de la courbe, représentant l'évolution de la tension superficielle γ en fonction de la concentration du tensioactif ;

R - la constante des gaz, 8.31 J mol⁻¹K⁻¹ ;

T - la température à laquelle les valeurs de la tension superficielle sont déterminées (en degrés Kelvin);

4.606 - la constante pour les tensioactifs ioniques.

A partir de la concentration du tensioactif (Γ) à la surface, on peut calculer la surface de la molécule du tensioactif à l'interface (en Å²/molecule) (Equation 2.3):

$$a = 10^{20} / N_A \Gamma, \quad \text{Equation 2.3}$$

où N_A - nombre d'Avogadro, 6.023x10²³.

Les surfaces par tête polaire des tensioactifs, qui ont pu être déterminées, sont rassemblées dans le Tableau 2.5. Généralement, les tensioactifs les plus hydrophobes (CMC plus faibles) possèdent des aires spécifiques, qui tendent vers l'aire spécifique du groupement hydrophile, donc des aires faibles (surtout si le groupement est carboxylique ou sulfate).

Les valeurs trouvées pour les tensioactifs zwitterioniques et cationiques sont en accord avec les résultats rapportés par d'autres chercheurs [6]. Dans deux séries des tensioactifs cationiques (**7A** et **7B**) et pour tous les tensioactifs zwitterioniques on observe la diminution de la surface par tête polaire avec la diminution de la CMC.

Cette dépendance n'a pas été trouvée dans le cas des tensioactifs anioniques - les valeurs sont comprises entre 13 et 65 Å²/molecule, mais sans aucune tendance. Une grande partie de l'imprécision dans ce cas provient des valeurs de CMC pour les hémiesters où l'hydrolyse a été évoquée en présence de soude.

2.3.2. L'INTERFACE POLYMERE / EAU

Appliquant la même équation de Gibbs on peut calculer la surface par tête polaire de la molécule du tensioactif adsorbée sur le polymère. Pour cela nous avons utilisé la méthode de Maron [7]. Les mesures de l'adsorption des tensioactifs sont réalisées en présence des latex lavés du polystyrène (PS) et du PS/poly acrylate de butyle (PABu) avec un taux de solide et une taille des particules connus.

Des concentrations différentes du tensioactif (en solution) ont été ajoutées à des quantités connues de latex et la tension superficielle mesurée après avoir atteint l'équilibre du système. En fait, on mesure la CMC du tensioactif en présence de particules du polymère. Comme la troisième surface (polymère) est introduite dans le système, le tensioactif va occuper d'abord l'interfaces eau/air et polymère/eau avant de former des micelles dans la phase aqueuse. En présence de polymère la valeur de la CMC est augmentée.

La différence entre deux CMC - en présence du polymère et dans l'eau - montre la quantité du tensioactif adsorbée sur le polymère. De là on peut calculer la surface d'une molécule de tensioactif sur le polymère.

Le mode opératoire

Sur plusieurs échantillons de 35 g de latex lavé (taux de solide de 1 à 2%), soit de copolymère PS/PABu ou homopolymère PS, on ajoute des volumes différents de la solution de tensioactif dans l'eau. La concentration de solution utilisée varie de 0.5 à 1.0 g/l. Puisque la tension superficielle est fonction de la surface air/eau, du volume et de la concentration du tensioactif, il faut garder la surface et le volume constant. Pour cela on complète chaque échantillon avec de l'eau pure de sorte d'avoir un volume final identique. Le latex est agité lentement pendant 3 heures au minimum. La tension superficielle est mesurée et la CMC dans le latex déterminée. Par la différence de CMC dans le latex et dans l'eau on retrouve la quantité de tensioactif adsorbée et la surface qu'il s'occupe.

En utilisant l'équation suivante :

$$A_S = S / (N_{ads} \times N_A) = 6 \times m_{polym} / (D \rho N_{ads} N_A), \quad \text{Equation 2.4}$$

où A_S - la surface spécifique de tensioactif sur le polymère,

S - la surface totale de polymère,

N_{ads} - la quantité de tensioactif adsorbée, en moles,

N_A - le nombre d'Avogadro,
 D - le diamètre des particules de polymère, en cm,
 ρ - la densité de polymère,

les valeurs de la surface occupée par le tensioactif **12D** sur les polymères ont été trouvées égales à 167 \AA^2 sur le PS et 292 \AA^2 sur le PS/PABu. Dans la Figure 2.1 un exemple des courbes de la CMC est présenté pour le tensioactif zwitterionique **12D**.

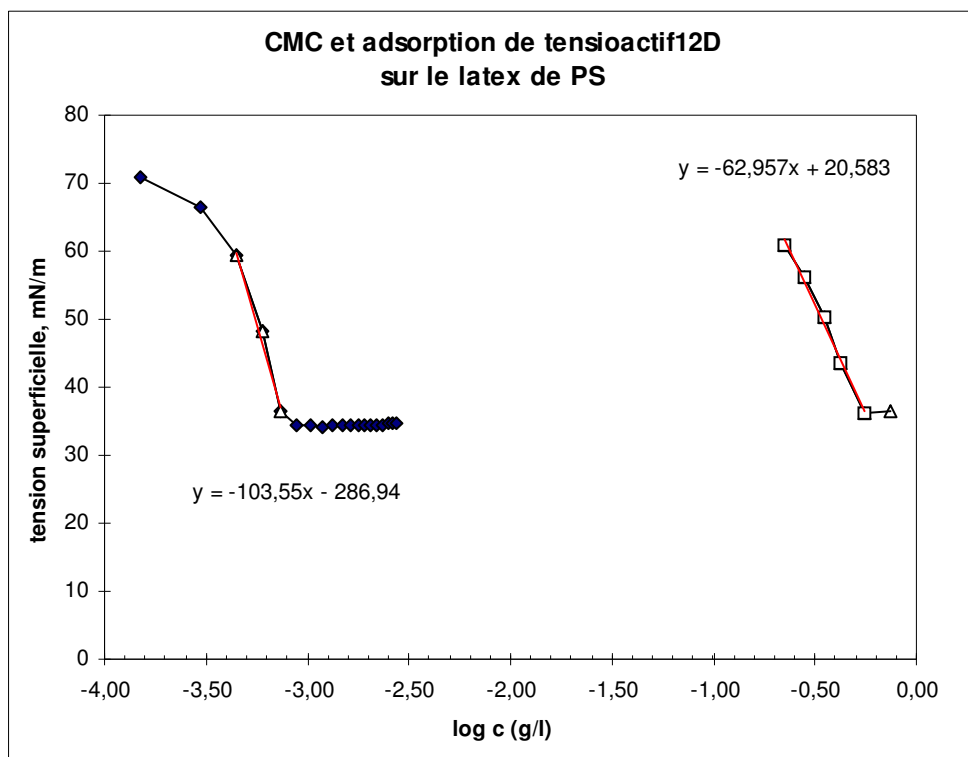


Figure 2.1. Tension superficielle γ en fonction de la concentration du **12D** dans l'eau et à la présence de latex (PS)

Les valeurs des aires spécifiques des tensioactifs déterminées aux différentes interfaces sont réunies dans le Tableau 2.6.

Tableau 2.6. Surface spécifique des tensioactifs aux différentes interfaces

TA	CMC, mmol/l	a, Å ² /molecule, interface l'eau / air	A _S , Å ² /molecule, interface polymère / eau	
			PS/PABu	PS
12D	0.002	18	292	167
HE16	≤0.23	65	150	-
HES16	<0.073	27	312	-

Les résultats de l'adsorption des tensioactifs sur les polymères justifient que l'adsorption dépend de la balance hydrophile-hydrophobe du tensioactif et de la nature du polymère. Normalement, sur le polymère le plus hydrophobe, le tensioactif occupe la place la plus faible. On a trouvé effectivement que sur le polystyrène la surface par tête polaire du tensioactif est moindre (167 Å²) que sur le copolymère PS/PABu (292 Å²).

2.4. CONCLUSION

Nous pouvons conclure que la synthèse des tensioactifs réactifs maléiques est assez facile et donne des produits de haute pureté. Néanmoins, la purification des tensioactifs zwitterioniques reste délicate. Pour des réactions d'alkylation il est conseillé de ne pas excéder 70°C et 24 heures, car l'isomérisation des produits maléiques est possible aux températures et durées de réaction plus élevées. Il est nécessaire également de prendre les précautions en travaillant avec la 1,3-propane sultone à cause de sa toxicité.

La plupart des produits a été caractérisée par des spectres de RMN du proton, des CMC et des points de fusion. Les CMC déterminées sont très faibles, la valeur maximale est égale à 89 mmol/l pour le hémier **HE12**. Pour les tensioactifs zwitterioniques et cationiques les CMC sont comprises entre 0.002 et 0.090 mmol/l. Les mesures des CMC des produits ont montré que les tensioactifs synthétisés semblent être des stabilisants efficaces puisque ils diminuent fortement la tension superficielle de l'eau.

La synthèse et caractérisation des tensioactifs maléiques et succiniques étaient seulement la première étape de cette étude qui nous permet d'aborder la partie la plus importante de la thèse - la polymérisation en émulsion en utilisant les tensioactifs synthétisés comme stabilisants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Dymicky M., Buchanan R.L., Preparation of n-monoalkyl maleates and n-mono and dialkyl fumarates, *Organic preparations and Procedures Int* 1985, 17, N2, 121-131.
2. Dymicky M., Preparation of monomethyl fumarate, *Organic Preparations and Procedures Int* 1983, 15, N4, 233-238.
3. Hamaide T., Zicmanis A., Monnet C. and Guyot A., Synthesis and NMR Characterization of New Poly(ethoxyalkyl) Maleates, *Polym Bull* 1994, 33, 133-139.
4. Marvel C.S. and Schertz G.L., Copolymers of p-Chlorostyrene and Methyl Methacrylate, *J Am Chem Soc* 1943, 65, 2054-2058.
5. M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd edition, J. Wiley & Sons, New York, 1989.
6. Lachewsky A. and Zerbe I., Polymerizable and polymeric zwitterionic surfactants : 2. Surface activity and aggregation behaviour in aqueous systems, *Polymer* 1991, 32, N11, 2081-2086.
7. Maron S.H., Elder M.E., and Ulevitch I.N., *J Colloid Interface Sci* 1954, 9, 89, 104.

CHAPITRE 3

POLYMERISATION EN EMULSION

Dans un premier temps la polymérisation en réacteur fermé a été effectuée en utilisant les tensioactifs synthétisés comme stabilisants. On utilise souvent la polymérisation en réacteur fermé pour sélectionner les tensioactifs les plus performants. C'est un procédé simple et rapide qui nous permet déjà de vérifier si le tensioactif stabilise suffisamment le latex. Les mêmes conditions utilisées permettent de comparer les différents tensioactifs entre eux.

Puis les meilleurs tensioactifs seront engagés dans la polymérisation ensemencée en réacteur ouvert. Utilisation du latex "cœur" permet d'éviter la nucléation des nouvelles particules pendant la polymérisation. Dans la polymérisation ensemencée, l'addition semi-continue des monomères est utilisée afin d'éviter une forte dérive de composition.

Pour ces deux procédés différents de la polymérisation, notre but était surtout d'élaborer le protocole expérimental assez simple qui est facilement reproductible et qui nous permet d'obtenir des latex stables.

Nous comparerons les latex obtenus en regardant de taux de solides (TS), la morphologie des particules, la conversion des monomères et la quantité de coagulum. En comparant des tensioactifs réactifs et non réactifs on espère d'obtenir des informations sur les différents systèmes de stabilisation.

Puisque une large variété de tensioactifs a été synthétisée, nous utiliserons uniquement les abréviations des stabilisants pour décrire leurs résultats de la polymérisation et les caractérisations suivantes. Rappelons que les détails de la structure des tensioactifs (R, R¹, n, anion) étudiés sont données dans le Chapitre 2 concernant la synthèse, mais aussi au tout début du manuscrit dans la Liste des tensioactifs (page g).

3.1. POLYMERISATION EN REACTEUR FERME

Dans le procédé en réacteur fermé, les mêmes conditions de la polymérisation ont été toujours maintenues afin de pouvoir comparer l'efficacité des stabilisants. Soit l'amorceur radicalaire anionique - le persulfate de potassium (KPS), soit l'amorceur cationique - hydrochlorure de 2,2'-azobis(2-amidinopropane) (V50) ont été utilisés comme des générateurs de radicaux, selon la nature des tensioactifs. La température de polymérisation est fixée à 70°C, et la durée de la polymérisation - à 4 heures.

Les trois systèmes des monomères ont été utilisés au début de l'étude dans le cas des tensioactifs cationiques: styrene (S), S/acrylate de butyle (ABu) et ABu/acétate de vinyle (AcV).

3.1.1. TENSIOACTIFS ANIONIQUES

Pour les polymérisations des tensioactifs anioniques le mélange équimassique du S et de l'ABu a été utilisé. Puisque les hémiesters et hémiamides maléiques et succiniques ne sont pas solubles dans l'eau, leur solubilisation est obtenue grâce à une base (NaOH) ajoutée directement dans le réacteur avant polymérisation.

Le mode opératoire de polymérisation dans l'exemple du tensioactif **HA12** est décrite ci-dessous, il est identique pour les autres polymérisations. 0.15 g de l'amorceur KPS et 14 g du monomère sont utilisés (S/ABu=50/50, en poids), tandis que des quantités exactes des tensioactifs sont citées dans le Tableau 3.1.

Le mode opératoire (D11)

La polymérisation est effectuée à 70°C sous azote et sous une agitation 315 tours/min. 0.90 g (3.2 mmol) de tensioactif HA12 et 0.16 g (4.0 mmol) de NaOH sont dissous dans 145 g d'eau bipermutée. La solution est introduite dans le réacteur d'une capacité de 250 ml, ensuite dégazée par bullage d'azote pendant 30 min à 70°C. Le mélange des monomères (14 g, S/ABu = 1/1 en poids) est ajouté. La polymérisation commence par un ajout de l'amorceur KPS (0.15 g) dissous dans 5 g d'eau. Le temps de polymérisation est généralement de 4 heures. La conversion finale des monomères est ensuite déterminée par gravimétrie, et la taille des particules mesurée par diffusion dynamique de la lumière (DDL). La quantité de coagulum est calculée selon l'équation 3.1.

$$\text{Coag., \%} = (\text{m flocc} / \text{m polymère}) \times 100 \quad \text{Equation 3.1}$$

m flocc, en g - la masse de solide dans le réacteur après la polymérisation;

m polymère, en g = [conversion x masse de monomère (14 g)] / 100.

Les résultats des polymérisations sont réunis dans le Tableau 3.1. Dans tous les cas des latex stables avec des taux de solides de 8.20 à 9.49 % ont été obtenus avec des conversions élevées des monomères et des quantités négligeables de coagulum. Les tailles des particules (D) varient de 41 à 72 nm. C'est seulement dans le cas de l'hémier **HE16** que l'indice de la

polydispersité (PDI) justifie que le latex est monodisperse. Les autres latex ont une distribution large des tailles des particules.

Tableau 3.1. Résultats de la polymérisation en réacteur fermé des tensioactifs anioniques

Latex	TA	TA, g	TA, mmol	NaOH : TA, (mmol)	pH de latex	Coag. %	TS,%	Conv.,%	D ,nm	PDI *
HEMIAMIDES										
D11	HA12	0.90	3.20	1.25	7.33	0	8.20	91.39	49	0.17
D13	HA16	0.90	2.65	1.25	7.80	1.27	8.71	97.81	41	0.11
D17	HAS16	0.90	2.64	2.0	8.46	1.61	9.49	100	54	0.22
HEMIESTERS										
D16	HES16	0.90	2.60	1.25	7.54	1.13	8.57	95.75	41	0.11
D18	HE16	0.90	2.60	1.25	6.97	0	8.92	96.81	43	0.07
D21	HE12	0.74	2.60	1.25	7.02	0	9.05	99.39	73	0.36

* PDI -l'indice de polydispersité qui est exprimée comme une variation, les valeurs < 0.1

signifient que la distribution des tailles est étroite, les valeurs > 0.1 confirment la distribution large des tailles

ici et dans les tableaux suivants les meilleurs résultats seront marqués en grise

Puisque l'amorceur anionique (KPS) a été utilisé, ce dernier libère des acides forts pendant sa décomposition. Normalement, dans ce cas le pH final de latex est bas (2-4), si on n'ajoute pas de tampon. La base NaOH, ajoutée pour solubiliser les tensioactifs, dans notre cas neutralise à la fois les acides forts provenant de l'amorceur et régule le pH qui varie de 9-10 au départ à une valeur comprise entre 7 et 8.5 en fin de polymérisation.

Il est évident que les hémiessters et hémiamides maléiques sont des stabilisants efficaces dans la polymérisation en émulsion. Les résultats montrent que des tensioactifs non réactifs succiniques (**HAS16**, **HES16**) permettent également d'obtenir des latex stables. A partir de ces résultats, il est difficile de choisir un tensioactif plus performant, donc tous les tensioactifs anioniques seront engagés dans la polymérisation ensemencée.

3.1.2. TENSIOACTIFS CATIONIQUES

Dans le cas des tensioactifs cationiques, l'amorceur cationique (V50) a été utilisé. Différents systèmes de monomères ont été essayés : S, S/ABu, ABu/AcV. Le mode opératoire est similaire à celui de tensioactifs anioniques, sauf qu'on n'utilise pas de soude puisque les tensioactifs cationiques sont solubles dans l'eau.

Les résultats (voir [Annexe 3](#), p. 4) ont la même tendance que ceux observés pour des tensioactifs anioniques - des latex stables, de petite taille (28 à 54 nm) avec des taux de solide de 7.5 à 9.0 %, mais avec une distribution plus large des tailles. Du fait que de très petites particules sont formées, mais avec une large distribution des tailles, on peut supposer que le tensioactif stabilise très tôt des particules primaires avec une période de nucléation qui s'étale dans le temps. Il est probable que la diminution de la quantité de tensioactif soit une solution au problème de la rénucléation.

3.1.3. TENSIOACTIFS ZWITTERIONIQUES

Les tensioactifs zwitterioniques portent deux charges opposées liées chimiquement. Deux amorceurs - anionique (KPS) et cationique (V50) ont été essayés dans le cas d'un tensioactif (**12D**) engagé dans la polymérisation en réacteur fermé.

Le mode opératoire des manipulations est décrit dans l'[Annexe 3](#). L'examen des résultats (Tableau 3.2) montre que dans le cas d'amorceur V50 on obtient soit des latex polydisperses (D5), soit une certaine quantité de coagulum (D4). Le KPS semble être mieux adapté pour les tensioactifs zwitterioniques (D9). Vraisemblablement, c'est la charge anionique qui domine dans la molécule des tensioactifs zwitterioniques synthétisés. Pour cette raison l'amorceur anionique, par son apport de charges résiduelles de surface, semble moins perturber la stabilité colloïdale du latex.

Tableau 3.2. Tensioactifs zwitterioniques dans la polymérisation en réacteur fermé du S et ABu

Données expérimentales					Résultats de polymérisation				
Latex	TA	m, g	n, mmol	Amorc.	Conv., %	TS, %	Coag., %	D, nm	PDI
D4	12D	0.90	1.60	V50	92.12	8.45	5.47	128	0.03
D5	12D	1.80	3.20	V50	87.78	8.58	-	100	0.20
D9	12D	0.45	0.80	KPS	98.59	8.75	0.45	115	0.07

D15	12A	0.45	0.82	KPS	84.48	7.55	-	300	0.05
D14	12B	0.45	0.78	KPS	85.89	7.67	-	196	0.06
D19	12C	0.40	0.79	KPS	95.15	8.43	1.58	161	0.06
D20	12E	0.47	0.80	KPS	83.08	7.35	12.38	147	0.07

Les autres tensioactifs zwitterioniques ont été engagés dans la polymérisation en utilisant KPS comme amorceur. Les tailles des particules sont entre 100 et 300 nm - plus grandes que dans le cas des anioniques et cationiques, mais la quantité des tensioactifs zwitterioniques est plus faible. Dans le cas de l'essai D20 il se forme 12% de coagulum, mais l'hydrophobicité du stabilisant (**12E**) est plus importante.

Finalement, tous les tensioactifs zwitterioniques préparés vont être engagés dans la polymérisation ensemencée. La polydispersité des latex dans le cas des anioniques et cationiques 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 grande nombre des nouvelles particules de polymère - en conséquence, nouvelle population des particules est présente à côté de la semence.

Cet inconvénient peut être évité par utilisation de procédé ensemencé, où les tensioactifs et les monomères sont additionnés en mode semicontinu dans la semence de latex. Le milieu toujours en manque de monomère ne favorise pas la génération de nouvelles particules.

3.2. POLYMERISATION ENSEMENCEE DU STYRENE ET DE L'ACRYLATE DE BUTYLE

La stratégie générale est de préparer tout d'abord le latex de la semence qui va constituer le cœur des particules. Nous utiliserons le cœur du polystyrène avec des particules d'environ 90 nm. A partir de la semence, la formation de l'écorce sera effectuée selon le procédé semi-continu. Le mélange des monomères et la solution de stabilisant sont ajoutés au mélange réactionnel de façon continue.

Le mélange de monomères - styrène et acrylate de butyle - a été choisi pour l'obtention de latex filmogènes avec des tensioactifs maléiques et succiniques portant une longue chaîne

hydrophobe. L'exemple des tensioactifs zwitterioniques en procédé ensemencé a montré que les meilleurs résultats sont obtenus avec S et ABu (voir l'Annexe 3). Nous pensons que le styrène seul est un peu trop hydrophobe, et que la combinaison de l'ABu et de l'acétate de vinyle est trop hydrophile pour les tensioactifs étudiés.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé le latex semence du PS avec les particules d'une taille de 90 nm. La semence cationique préparée avec l'amorceur V50 et tensioactif bromure de céthyl triméthylammonium (CTAB) sera le cœur d'un latex cœur-écorce stabilisé avec nos tensioactifs cationiques. De même, une semence anionique amorcée avec le KPS est stabilisée avec le tensioactif SDS sera utilisée avec les tensioactifs anioniques et zwitterioniques que nous avons préparé.

Après des lavages successifs des semences en présence de résines échangeuses d'ions tout le tensioactif résiduel (CTAB ou SDS) est enlevé, et la semence constituera le cœur du latex, autour duquel la copolymérisation du S et de l'ABu sera effectuée. La taille finale théorique des particules doit être de 150 nm avec un taux de solide d'environ 10%, si la rénucléation de nouvelles particules est évitée.

La préparation des semences et la procédure de lavage sont décrites dans l'Annexe 3.

Les tensioactifs préparés ont des masses molaires différentes, et pour cette raison nous avons maintenu constante la quantité molaire de tensioactifs tout au long de notre étude. Ainsi nous pouvons comparer la stabilité colloïdale des divers latex obtenus.

3.2.1.TENSIOACTIFS ANIONIQUES

Les polymérisations ensemencées utilisant des tensioactifs anioniques réactifs et non réactifs ont été effectuées à partir d'une semence anionique du PS.

Les hémiesters et hémiamides maléiques sont solubilisés dans l'eau par la soude en prenant un excès molaire suffisant pour solubiliser les tensioactifs portant les chaînes hydrophobes les plus longues ($R=C_{16}H_{33}$).

La formulation générale des quantités des divers composants pour toutes les expériences de polymérisation utilisant des tensioactifs anioniques est la suivante :

Composant	g	mmol
l'eau	150	
semence anionique (TS=7.35-9.63%, D=89-93 nm)	50	
monomère (S+ABu)	14	
tensioactif anionique	0.5-0.75	2.20
NaOH	0.11	2.75
amorceur anionique KPS	0.30	

Tous les détails du mode opératoire de la polymérisation et des quantités précises des composants pour chaque polymérisation sont donnés dans l'Annexe 1. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le Tableau 3.3.

Pour calculer les quantités de coagulum cette fois-ci, il faut tenir compte de la quantité de polymère de la semence qui est présent dans le système de le début de procédé. Donc la quantité de coagulum est calculée selon l'équation 3.2.

$$\text{Coag., \%} = (\text{m floc} / \text{m polymère}) \times 100 \quad \text{Equation 3.2}$$

m floc, en g - la masse de solide dans le réacteur après la polymérisation;

m polymère, en g = [(conversion x masse de monomère / 100) + (TS de semence x 50 / 100)].

Tableau 3.3. La polymérisation ensemencée des tensioactifs anioniques avec du S et de l'ABu

TA	Latex	m TA, g	p _{hm} *	pH	Coag., %	TS %	Conv., %	D, nm	PDI
HE8	G4	0.50	3.6	4.69	1.50	8.80	99.09	143	0.06
HE10	G5	0.56	4.0	5.15	1.0	8.74	97.90	136	0.05
HE12	G3	0.63	4.5	5.49	1.11	7.66	88.35	147	0.10
HE16	G1	0.75	5.4	6.18	0.78	7.29	89.57	135	0.08
HES16	G2	0.75	5.4	6.49	5.21	8.03	92.81	138	0.10
HA8	F8	0.50	3.57	5.93	1.13	8.67	94.36	141	0.05
HA10	F7	0.56	4.0	6.25	1.52	8.15	88.84	133	0.05

HA12	F5	0.62	4.43	6.64	0.85	8.52	94.27	137	0.07
HA16	F4	0.75	5.36	6.32	1.47	8.28	89.93	142	0.07
HAS16	F6	0.75	5.36	7.16	1.24	8.10	87.15	124	0.08
SDS	H1a	0.63	4.53	4.29	0	8.99	98.63	134	0.08

*phm = (tensioactif, g / monomère, g)*100%

L'équipe de Schoonbrood a trouvé une forte réactivité des tensioactifs maléiques dans la polymérisation [1-4]. Dans notre cas tous les tensioactifs - réactifs et non réactifs - permettent obtenir des latex stables. Le latex stabilisé par SDS a été utilisé comme référence. Des latex monodisperses ont été obtenus avec des conversions élevées des monomères et des quantités de coagulum faibles (moins de 5.2%).

Puisque des tensioactifs non réactifs stabilisent les latex aussi bien que des tensioactifs réactifs, cela signifie que les succinates stabilisent des particules colloïdales par simple adsorption, en l'absence de double liaison ils ne peuvent pas être copolymérisés dans les particules. Ces latex restaient stables même après la dilution et plusieurs lavages sur les résines - on ne pouvait donc pas désorber le tensioactif. Puisque l'on n'a pas trouvé de différence essentielle entre les maléates et succinates pendant la polymérisation, nous avons conclu que dans les deux cas (tensioactifs réactifs et non réactifs) il y a un mécanisme similaire de stabilisation du système colloïdal. C'est plutôt la forte adsorption des tensioactifs sur le polymère qui est responsable de la stabilité des latex.

Une autre possibilité à expliquer la bonne stabilisation des latex pourrait être la copolymérisation des tensioactifs maléiques (le cas le plus favorable) et les réactions de transfert dans le cas des tensioactifs succiniques. Ces deux types des réactions ayant les mécanismes différents permettent de lier chimiquement les tensioactifs dans le polymère.

La comparaison similaire des tensioactifs maléiques et succiniques a été faite récemment par des autres chercheurs. Le retard de la polymérisation du styrene a été observé en utilisant les tensioactifs succiniques qui est expliqué par la réaction probable de transfert au polymère [5]. Dans notre cas, en utilisant les tensioactifs succiniques le retard de la polymérisation n'a pas été observé.

Dans toutes les manipulations de polymérisation une quantité assez élevée de tensioactif a été utilisée, de 3.6 à 5.4% (phm) par rapport au monomère. Il était intéressant de voir l'effet de la quantité de tensioactif sur la stabilisation de latex. Dans un exemple nous avons diminué la quantité utilisée par deux puis par quatre. Les résultats (Tableau 3.4) montrent que dans les trois cas un latex stable a été obtenu. En diminuant la quantité de tensioactif, la conversion des monomères évolue peu, la taille des particules et quantité de coagulum restent identiques. Les cinétiques de ces trois polymérisations peuvent être comparées dans la Figure 3.1.

Tableau 3.4. La polymérisation de l'hémiamide **HA16**

Latex	m TA, g	phm*	pH	Coag., %	TS, %	Conv. %	D, nm	PDI
F4	0.75	5.36	6.32	1.47	8.28	89.93	142	0.07
F4A	0.38	2.68	-	1.93	8.13	86.73	138	0.13
F4B	0.19	1.34	-	3.17	8.47	92.98	139	0.08

*phm = (tensioactif, g / monomère, g)*100%

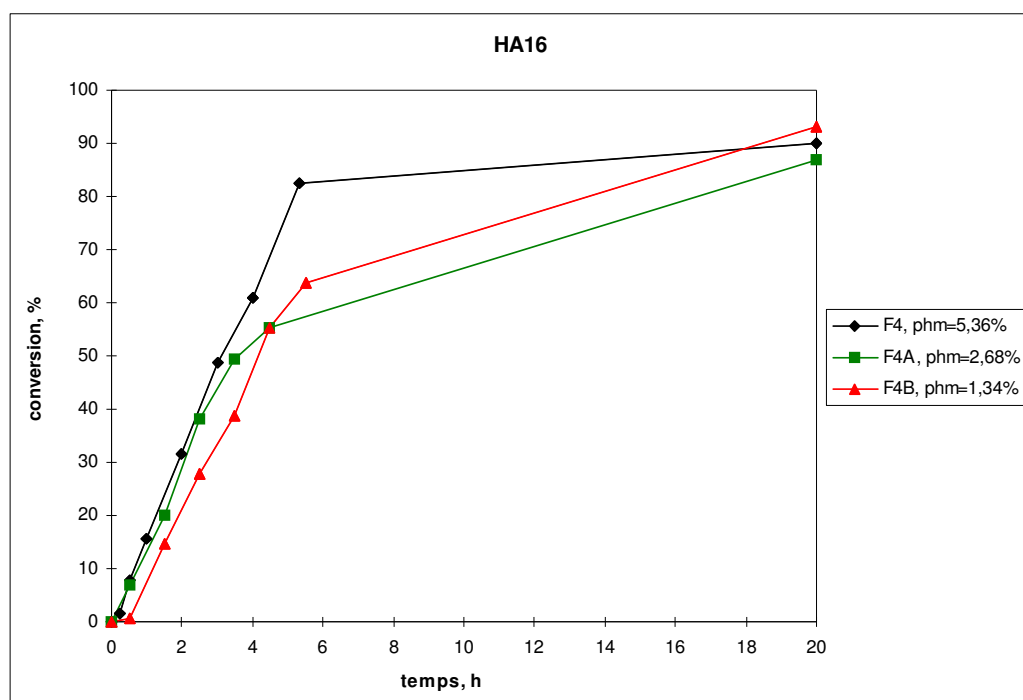


Figure 3.1. Conversions du monomère en fonction du temps pour les polymérisations de l'**HA16** avec S et ABu

Nous n'avons pas observé de tendance pour l'influence de la longueur des chaînes hydrophobes sur la stabilité des latex. Il est donc difficile de définir une longueur optimale.

Tout le tensioactif résiduel non réagi ou désorbé des particules du polymère peut être retiré en plaçant le latex au contact de résines échangeuses d'ions. Après plusieurs traitements il ne reste à la surface que des charges anioniques provenant du tensioactif greffé (dans le cas de transfert) ou copolymérisé, ou encore, très fortement adsorbé. Ces charges résiduelles se retrouvent à la surface du polymère sous forme acide, puisque tous les cations ont été remplacés. La quantité de ces charges de surface peut être ensuite dosée par conductimétrie, valeur qui permet d'estimer la quantité de tensioactif présent sur le polymère (voir Chapitre 4).

3.2.2.TENSIOACTIFS CATIONIQUES

La formulation générale des composants du système :

Composant	g	mmol
l'eau	150	
semence cationique (TS=8.45%, D=94 nm)	50	
monomère (S+ABu)	14	
tensioactif cationique	1.02-1.30	2.20
amorceur cationique V50	0.30	

Les résultats des polymérisations en utilisant les tensioactifs cationiques comme stabilisants montrent (Tableau 3.5) que dans certains cas utilisant des tensioactifs cationiques, contenant des halogénures comme contre ion, des conversions très faibles ont été observées (latex I2, I3). Il est difficile d'expliquer, pourquoi ce phénomène se produit dans le cas d'une chaîne hydrophobe ($R=C_{12}H_{25}$). Au tout début nous avons pensé à une inhibition ou un retard de polymérisation du à des anions halogénures. Un tensioactif analogue avec l'hydrogène sulfate (**7C16**) comme contre ion à la place des halogénures (iodure et bromure) a été synthétisé pour vérifier cette hypothèse. Dans ce cas, la polymérisation a été conduite à un pourcentage de

conversion convenable. Mais l'inhibition de la polymérisation provenant des halogénures est mal comprise car des conversions élevées ont été obtenues avec des tensioactifs similaires (**7A10**, **7A16** et **7B10**, **7B16**). Les tensioactifs contenant des groupements allyles et bromure permettent aussi d'obtenir des latex stables, malgré l'effet que les tensioactifs allyliques sont de très bons agents de transfert (*transurfs*) [6, 7]. Nous avons conclu finalement qu'en général des tensioactifs cationiques stabilisent bien des émulsions en présence ou non d'halogénures comme contre ions.

Dans le cas des tensioactifs contenant un contre ion iodure, une coloration jaune a été observée. Les tailles des particules ne dépassent pas 136 nm contre 150 nm attendue. Probablement, les concentration des tensioactifs mises en jeu sont trop grandes, ce qui favorisent la nucléation de nouvelles générations de particules. Ceci explique aussi la polydispersité de certains latex. Pour éviter la rénucléation de nouvelles particules une quantité plus faible de tensioactifs doit être engagée dans la stabilisation des particules en croissance.

Tableau 3.5. Tensioactifs cationiques dans la polymérisation du S et de l'ABu

Latex	TA	m, g	n, mmol	TS, %	Conv., %	D, nm	PDI	Coag., %	pH	Notes
I7	7A10	1.13	2.20	8.27	93.72	131	0.04	1.18	4.60	lat. jaune
I2	7A12	1.19	2.20	4.59	33.06	116	0.08	2.01	4.10	lat. jaune
I4	7A16	1.31	2.20	8.45	91.89	116	0.20	1.20	4.37	lat. jaune
I8	7B10	1.02	2.20	8.47	97.34	132	0.05	2.04	3.94	
I3	7B12	1.08	2.20	2.54	2.02	104	0.07	0	4.35	
I9	7B16	1.21	2.20	8.77	100	118	0.11	2.58	4.14	
I1	7C16	1.25	2.20	8.66	95.41	136	0.09	1.31	2.57	
I5	9-16	1.23	2.20	8.15	87.65	128	0.07	0	3.59	
I10	9-18	1.30	2.20	8.49	96.31	129	0.13	0.09	3.36	
I6	10-16	1.24	2.20	9.23	100	126	0.09	0.75	3.67	

Des résultats très satisfaisants ont été obtenus dans le cas de tensioactif succinique (**10-16**) qui sont en bon accord avec des résultats des tensioactifs non réactifs anioniques. Le succinate stabilise très bien le latex en l'absence de la double liaison réactive. Le retard de vitesse de la

polymérisation, ce qui est souvent le cas en utilisant les tensioactifs succiniques [5-7], n'a pas été observé pour le tensioactif **10-16**.

3.2.3. TENSIOACTIFS ZWITTERIONIQUES

Les meilleurs résultats (Tableau 3.6) en polymérisation ensemencée ont été obtenus en utilisant des tensioactifs zwitterioniques comme stabilisants. Nous avons utilisé la semence et l'amorceur anioniques (KPS) pour les zwitterions. Pour certains tensioactifs de la soude NaOH (0.11 g, 2.75 mmol) a été ajoutée. Puisque des films vont finalement être formés à partir de quelques latex, il est impératif que ces latex contiennent la même quantité d'électrolytes qui peut avoir un effet sur les propriétés des films. Du fait que l'on a utilisé de la soude pour solubiliser les tensioactifs anioniques, il était nécessaire d'ajouter la même quantité de soude pour les zwitterions, afin de comparer l'effet des tensioactifs de ces deux classes sur les propriétés des matériaux.

Le mode opératoire des polymérisations est décrit dans l'Annexe 3. Les composants du système sont presque les mêmes que pour les tensioactifs anioniques.

Composant	g	mmol
l'eau	150	
semence anionique (TS=8.86%, D=89 nm)	50	
monomère (S+ABu)	14	
tensioactif zwitterionique	1.11-1.27	2.20
NaOH (latex E16, E17)	0.11	2.20
amorceur anionique KPS	0.30	

Tableau 3.6. Tensioactifs zwitterioniques dans la polymérisation ensemencée du S et de l'ABu

Latex	TA	m, g	n, mmol	KPS, g	Conv., %	TS, %	D, nm	PDI	Coag., %	pH	Notes
E8	12A	1.18	2.15	0.3	95.96	8.33	148	0.03	1.24	2.45	
E9	12B	1.27	2.20	0.3	68.22	6.50	144	0.04	1.90	2.35	

E18	12C	1.11	2.20	0.3	73.95	7.32	161	0.07	2.03	2.16	
E15	12D	1.24	2.20	0.3	95.17	8.88	139	0.05	0.90	2.06	
E16	12D	1.24	2.20	0.3	96.40	8.85	142	0.05	5.17	4.71	NaOH
E19	12E	1.13	2.20	0.3	91.73	9.15	161	0.06	10.47	2.06	
E17	13D	1.24	2.20	0.3	100	9.92	141	0.08	1.15	5.22	NaOH
H1a	SDS	0.63	2.20	0.3	98.63	8.99	134	0.08	0	4.29	NaOH

Tous les tensioactifs permettent d'avoir des latex stables et monodisperses. Le tensioactif le plus hydrophobe (**12E**) donne un peu plus de coagulum que d'habitude (10.5%). Lorsque les tensioactifs portent une chaîne alkyle assez longue, il est plus difficile de les dissoudre dans l'eau. Pour certains tensioactifs (**12A**, **12B**, **12E**), ces derniers ont été additionnés en solution et en plusieurs ajouts au cours de la polymérisation pour éviter tout risque de précipitation dans le seringue d'addition.

Comme dans les cas précédents avec les tensioactifs anioniques et cationiques, le tensioactif non réactif zwitterionique permet d'obtenir aussi un très bon latex. Pour les tensioactifs zwitterioniques nous pouvons trouver les résultats similaires (comparaison des tensioactifs polymérisables et non réactifs) dans la littérature [8].

Deux images de microscopie électronique de latex E16 sont reportées dans la Figure 3.2.

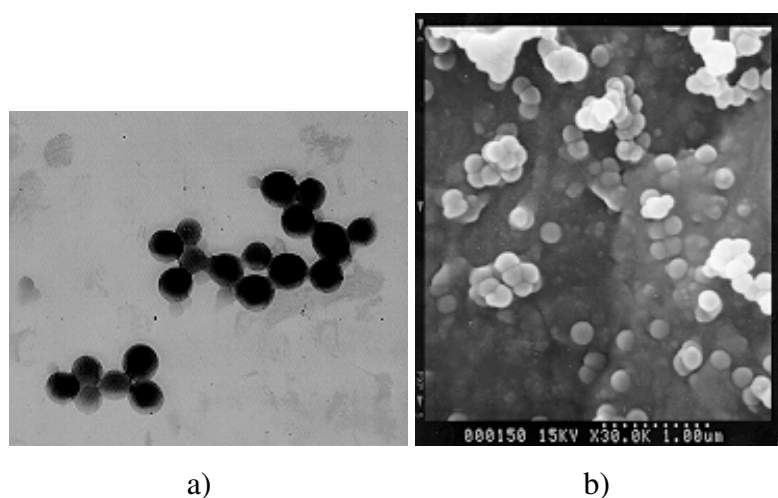


Figure 3.2. Les photographies de latex E16 obtenues par :
 a) la microscopie électronique à transmission (60 000x),
 b) la microscopie électronique à balayage (30 000x).

3.3. CONCLUSION

Le mélange du styrène et de l'acrylate de butyle semble être le système de monomères bien adapté des trois systèmes des monomères examinés pour des tensioactifs maléiques et succiniques, portant une longue chaîne hydrocarboné et une partie hydrophile ionique.

Tous les tensioactifs examinés dans la polymérisation en réacteur fermé et la polymérisation ensemencée permettent de stabiliser le système colloïdal pendant la polymérisation aussi bien que le latex final.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer la bonne stabilisation des latex. D'abord, on peut envisager que le mécanisme de la stabilisation, i.e., une forte adsorption des tensioactifs sur les particules de polymère, soit le même dans les deux cas - des tensioactifs réactifs (maléates) et tensioactifs non réactifs (succinates).

Une autre possibilité est la copolymérisation des maléates et la réaction de transfert dans le cas des succinates. Finalement, les deux types des tensioactifs sont liés chimiquement au polymère ce qui donne une bonne stabilité des latex.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Schoonbrood H.A.S., Unzué M.J., Beck O-J., Asua J.A., Montoya Goni A., Sherrington D.C., Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. 7. Emulsion Copolymerization Mechanism Involving Three Anionic Polymerizable Surfactants (Surfmers) with Styrene-Butyl Acrylate-Acrylic Acid, *Macromolecules* 1997, 30, 6024-6033.
2. Schoonbrood H.A.S., Unzué M.J., Amalvy J.I., Asua J.A., Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. 8. Emulsion Polymerization of Alkyl Sulfopropyl Maleate Polymerizable Surfactants (Surfmers) with Styrene, *J of Polym Sci : Part A : Polymer Chemistry* 1997, 35, 2561-2568.
3. Schoonbrood H.A.S. and Asua J.M., Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. 9. Optimum Surfmer Behavior in Emulsion Polymerization, *Macromolecules* 1997, 30, 6034-6041.
4. Unzué M.J., Schoonbrood H.A.S., Asua J.A., Montoya Goni A., Sherrington D.C., Stöhler K., Geobel K.-H., Tauer K., Sjöberg M., Holmberg K. Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. VI. Synthesis and Screening of Polymerizable Surfactants (Surfmers) with Varying Reactivity in High Solids Styrene-Butyl Acrylate-Acrylic Acid Emulsion Polymerization, *J Applied Polymer Science* 1997, 66, 1803-1820.

-
5. Montoya Goñi A., Sherrington D.C., Schoonbrood H.A.S., Asua J.A., Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. XXIV. Emulsion Polymerization of Styrene with Maleate- and Succinate-containing Cationic Surfactants, *soumise à Polymer*.
 6. Urquiola M.B., Dimonie V.L., Sudol E.D., and El-Aasser M., Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Using a Polymerizable Surfactant. I. Kinetic Studies, *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry* 1992, 30, 2619-2629.
 7. Urquiola M.B., Dimonie V.L., Sudol E.D., and El-Aasser M., Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Using a Polymerizable Surfactant. II. Polymerization Mechanism, *Journal of Polymer Science : Part A : Polymer Chemistry* 1992, 30, 2631-2644.
 8. Cochin D., Laschewsky A., Nallet F., Emulsion Polymerization of Styrene Using Conventional, Polymerizable, and Polymeric Surfactants. A Comparative Study, *Macromolecules* 1997, 30, 2278-2287.

CHAPITRE 4

CARACTERISATION DES LATEX

Après avoir obtenu les latex stabilisés par les tensioactifs réactifs et non réactifs en procédé émulsion, nous allons les caractériser par quelques analyses en terme de stabilité vis-à-vis des électrolytes et congélation. Le pourcentage de tensioactif anionique à la surface des particules sera déterminé par les dosages conductimétriques. Les tailles des particules seront vérifiées par la microscopie électronique. De plus, les masses molaires et températures de transition vitreuse seront déterminées pour quelques polymères issus des latex.

4.1. LAVAGE DES LATEX

Le lavage de latex était nécessaire dans plusieurs cas au cours de notre étude. Tout d'abord, les latex de la semence ont été lavés avant leur utilisation dans la polymérisation ensemencée. Certains latex de type cœur-écorce, ont été également traités par cette méthode pour retirer le tensioactif libre avant de doser les charges à la surface des particules et déterminer la part de tensioactif greffée.

Le lavage des latex est une mise au contact de ces derniers et des résines échangeuses d'ions pour éliminer le tensioactif mobile résiduel. Pour laver les latex on utilise le mélange des résines échangeuses d'ions cationiques et anioniques dans une proportion équivalente. Après la dilution du latex à un taux de solide entre 1 et 2%, on ajoute le mélange de résines et on agite doucement pendant 2 heures au minimum. On retire les résines par filtration sur laine de quartz, puis on détermine la tension superficielle et la conductivité. L'opération est recommencée plusieurs fois jusqu'à l'obtention d'une conductivité inférieure à 10 microsiemens et la tension superficielle supérieure à 70 mN/m.

Parfois nous avons rencontré certaines difficultés au cours de ces traitements. Même après plusieurs lavages la tension superficielle restait basse - autour de 60 mN/m. Nous avons observé également une variation de la tension superficielle dans le temps - on n'a pas la même valeur si on mesure la tension superficielle juste après filtration, et si on la mesure le lendemain. On observe probablement une très lente désorption du tensioactif dans le milieu qui diminue la tension superficielle. Cette désorption peut se produire lorsque le tensioactif n'est pas polymérisé dans le polymère.

Pour vérifier cette hypothèse une expérience supplémentaire a été faite. Nous avons séparé la phase aqueuse du latex par ultra centrifugation (20 000 tours/min, 45 min). Le sérum du latex contenant le tensioactif zwitterionique **12D** a été remplacé par l'eau pure 5 fois. Tout le sérum a été collecté et une analyse de RMN d'extrait sec a été effectuée après la concentration du sérum. L'idée de cette analyse était de retrouver le tensioactif désorbé des particules dans le sérum du latex. La présence de la double liaison maléique du tensioactif dans l'extrait sec du sérum pourrait être une preuve que le tensioactif n'est pas copolymérisé est désorbe assez facilement.

Néanmoins, le tensioactif n'a été pas détecté dans l'extrait sec du sérum par la RMN du proton. Donc, à partir de ces résultats on peut dire que soit le tensioactif ne désorbe pas, soit sa concentration dans la phase aqueuse est trop faible pour le détecter par la RMN. Puisque les tensioactifs étudiés sont très hydrophobes (les CMC sont faibles), il est tout à fait normal qu'ils sont fortement adsorbés sur les particules du polymère, même dans le cas s'ils ne sont pas copolymérisés. La faible diminution de la tension superficielle des latex dans le temps reste à expliquer.

4.2. DETERMINATION DES CHARGES DE LA SURFACE PAR DOSAGE CONDUCTIMETRIQUE

Par lavages consécutifs des latex sur les résines échangeuses d'ions on élimine les charges libres provenant de l'amorceur et du tensioactif libre. Le tensioactif incorporé (fortement adsorbé ou lié de façon covalente) reste à la surface des particules.

Dans le cas des tensioactifs ioniques on peut doser les charges à la surface provenant de la partie incorporée et, utilisant ces résultats, estimer la couverture de la surface du polymère par le tensioactif.

Depuis longtemps, le dosage conductimétrique est utilisé pour estimer la quantité des charges, acides forts et faibles, provenant de l'amorceur et du tensioactif à la surface du polymère [1-4]. Beaucoup de problèmes ont été rencontrés avec cette méthode [5]. Un des problèmes est la dissolution du dioxyde de carbone atmosphérique dans le milieu. Le dioxyde de carbone peut former de l'acide carbonique dans l'eau qui sera dosé par l'acide chlorhydrique et donner des résultats plus élevés de la couverture par le tensioactif.

Un autre problème est l'hydrolyse des monomères contenant des groupes ester dans le milieu [6]. L'hydrolyse de ces groupes crée de nouvelles fonctions carboxyliques et les résultats du dosage seront surestimés.

Nous avons fait les dosages conductimétriques pour les latex anioniques - hémiesters et hémiamides maléiques et succiniques, contenant les groupes carboxyliques après les lavages sur résines.

Le problème d'une désorption lente de tensioactif du polymère, décrit précédemment, se posait. Pour effectuer le dosage des latex on a considéré que les charges libres étaient retirées, si la conductivité du latex est inférieure à 10 μ siemens, même si la tension superficielle ne remonte pas au dessus de 70 mN/m. Dans ce cas les résultats de dosage n'ont pas une grande précision, mais permettent tout de même de donner les ordres de grandeur.

Mode opératoire du dosage conductimétrique

Après le lavage sur les résines échangeuses d'ions le taux de solide du latex est vérifié. Il doit rester entre 1-2%. Ensuite, 20-40 g de latex sont dilués dans l'eau bipermutée dans la cellule de conductimétrie. Après dégazage du latex par bullage d'azote pendant 30 min, on dose par la soude (10^{-2} N) les charges des acides forts associées aux groupes SO_4^- 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 soude.

Dans notre cas, cette méthode n'est pas idéale. Pour vérifier l'hypothèse d'une hydrolyse des monomères résiduels du milieu, nous avons dosé un latex lavé de PS/PABu, préparé en présence de SDS. Ce latex ne devrait pas contenir de groupes carboxyliques. Cependant, par le dosage conductimétrique on a trouvé une certaine quantité ($\sim 20 \mu\text{eq/g}$) de groupes carboxyliques présents dans le milieu, probablement venant d'une hydrolyse de l'acrylate de butyle résiduel. Pour avoir des résultats plus justes dans le cas des latex stabilisés par des tensioactifs anioniques, il nous faut donc déduire cette valeur des résultats obtenus.

La méthode nous semble assez délicate, car il y a un certain nombre de difficultés au cours de ces dosages. De point de vue de reproductibilité, la précision des résultats n'excède pas $\pm 10 \mu\text{eq/g}$. Les valeurs obtenues (Tableau 4.1) pour des latex anioniques sont les valeurs moyennes de trois mesures au minimum.

Exemple des calculs (G1) :

- 1) $M_{\text{polymère}} = (TS \times M_{\text{latex}}) / 100 = (1.38 \times 23.39) / 100 = \underline{0.323 \text{ g}}$ de polymère dans le système ;
- 2) Volume de l'acide utilisé pour le dosage : $V_{\text{HCl}} = 3.46 \text{ ml (0.01N)} \Rightarrow n_{\text{HCl}} = 34.6 \text{ } \mu\text{eq}$,
quantité nécessaire pour doser 1 g de polymère : $n_{\text{HCl}} / 1 \text{ g} = 34.6 / 0.323 = \underline{107 \text{ } \mu\text{eq/g}} = \underline{0.107 \text{ mmol/g}}$;
- 3) La surface totale de 1 g de polymère $S_T = 6 / (D \times \rho) = 6 / (135 \times 1.05 \times 10^{-7}) = \underline{4.23 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}}$, où D - diamètre des particules en cm, ρ - densité du polymère ;
La surface de 1 g de polymère occupée par COO^- (on considère que la surface par tête polaire de tensioactif S_p est égale à 30 \AA^2) S_{COO^-} :
 $S_{\text{COO}^-} = n_{\text{HCl}} / 1 \text{ g (mol)} \times N_A \times S_p = 107 \times 10^{-6} \times 6.02 \times 10^{23} \times 30 \times 10^{-16} = \underline{1.93 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{g}}$;
- 4) Taux de la couverture, % : $S_{\text{COO}^-} / S_T = (1.93 \times 10^5) / (4.23 \times 10^5) \times 100 = \underline{45.6\%}$;
- 5) Taux de greffage, % : $(n_{\text{COO}^-} \text{ - mis en jeu pour 1 g de polym.} / n_{\text{HCl}} / 1 \text{ g}) \times 100 = (0.175 \text{ mmol} / 0.107 \text{ mmol}) \times 100 = \underline{61.1\%}$

Résultats : A la surface on retrouve $107 \text{ } \mu\text{eq/g}$ de groupes carboxyliques, correspondant à 61% de tensioactif mis en jeu pour 1 g de polymère ;
Cette quantité occupe 46% de la surface des particules.

Tableau 4.1. Résultats du dosage conductimétrique

Latex	TA	Quantité du TA mise en jeu, mmol/1g polymère	Quantité des COO^- , $\mu\text{eq/g}$ (± 10)	TA à la surface, % (± 10)	Couverture de la surface par COO^- , % (± 10)
G4	HE8	0.16	53	34	24
G5	HE10	0.16	69	43	30
G3	HE12	0.18	66	37	31
G1	HE16	0.18	107	61	46
G2	HES16	0.17	88	52	38
F8	HA8	0.17	-	-	-

F7	HA10	0.18	113	64	47
F5	HA12	0.17	114	68	49
F4	HA16	0.17	95	54	43
F6	HAS16	0.18	59	33	23
H1a	SDS	0.16	20	13	-

Le niveau d'incorporation des tensioactifs est une question importante, à laquelle beaucoup de chercheurs se sont intéressés [1, 7, 8]. Des résultats différents sur les tensioactifs maléiques sont rapportés - de 45% [7] jusqu'à 70% [8] de tensioactif trouvé à la surface. Nous avons trouvé de 34 à 68% de tensioactif maléique et de 33 à 52% de tensioactif succinique à la surface. La différence entre deux groupes des tensioactifs (maléiques et succiniques) est petite au regard de la précision $\pm 10 \mu\text{eq/g}$. A partir de ces résultats, on peut conclure qu'on trouve presque la même quantité de tensioactifs réactifs et non réactifs à la surface du polymère ce qui confirme notre hypothèse à propos d'une adsorption des tensioactifs dans les deux cas - tensioactifs réactifs ou non réactifs.

On peut considérer que tous les deux - maléates et succinates - se retrouvent à la surface suite à une forte adsorption, puisque ils ne désorbent pas après plusieurs lavages aux résines. Il est possible qu'une longue chaîne hydrophobe facilite l'incorporation de la molécule dans le polymère pendant la polymérisation ensemencée et l'immobilise finalement sans forcément copolymériser.

Nous avons trouvé également par calcul que 23 à 49 % de la surface est occupée par des molécules de tensioactifs. Pour calculer le pourcentage de couverture on a retenu une valeur de la surface par tête polaire de tensioactif $S_p=30 \text{ \AA}^2$, c'est une valeur minimale possible. Si on considère tout le tensioactif à la surface des particules, la surface de la tête polaire serait au maximum de 60 \AA^2 qui est une valeur un peu élevée. Probablement que le taux de couverture est supérieur à 23% et inférieur à 100%.

4.3. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Les images de microscopie électronique à transmission (l'appareil Philips CM 120) et de microscopie électronique à balayage (l'appareil Hitachi S800) ont été prises par Christian Novat de notre laboratoire (LCPP) .

Pour contrôler les tailles des particules de latex nous avons effectué quelques photographies par microscopie électronique à transmission (MET). Les résultats de granulométrie du latex, mesurés à partir des images, ont été comparés aux résultats obtenus par la diffusion dynamique de la lumière (DDL).

Les tailles des particules mesurées par ces deux méthodes sont présentées dans le Tableau 4.2. Par DDL on constate généralement des tailles des particules légèrement plus grandes que celles mesurées par microscopie électronique. Cette différence ne s'explique qu'entre les deux méthodes d'analyse, l'une mesure la granulométrie à l'état humide, alors que l'autre, donne accès à un diamètre de particules après une phase de séchage, donc une contraction possible de la particule.

En traitant les négatifs des photographies de MET, nous avons constaté qu'en réalité les latex sont polydisperses - il y a deux populations de particules, une avec un diamètre de 100 nm et une autre de 40 nm environ, à la place des particules de 150 nm attendus. Vraisemblablement, les particules de la semence avec une taille initiale de 90 nm ont légèrement grossi jusqu'à 100 nm, mais le reste du monomère a été polymérisé dans de nouvelles particules. On peut conclure de ces résultats que les quantités de tensioactif, utilisées en polymérisation, étaient trop grandes, et qu'elles ont favorisé la génération de nouvelles populations de particules à côté de la semence.

Tableau 4.2. Tailles des particules, nm

Latex	DDL	MET		
		D _N *	D _W *	PDI
F4	142	99	103	1.04
		41	44	1.05
G2	138	108	111	1.03
G1	135	102	107	1.05
		40	45	1.10
E16	142	105	108	1.03
		39	40	1.00

*D_N- taille moyenne en nombre

*D_W - taille moyenne en poids

Pour vérifier cette hypothèse nous avons fait une expérience de polymérisation en diminuant la quantité de tensioactif dans le cas de latex F4 qui est décrite déjà au Chapitre 3. Nous avons divisé la quantité de tensioactif par deux puis par quatre ce qui permet tout de même d'obtenir des latex stables. La granulométrie a ensuite été contrôlée par microscopie électronique à balayage.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

Si les latex ont des températures de transition vitreuse (T_g) assez basses (inférieures à la température ambiante), ils peuvent former un film au cours de la préparation de l'échantillon. Les T_g de nos polymères sont comprises entre 4 et 24°C. Donc, pour éviter la coalescence des particules, nous avons utilisé une autre méthode de préparation des échantillons. Après avoir mis une goutte de latex sur le support de microscopie, l'eau est évaporée rapidement suivi d'une métallisation à l'or des particules avant d'observer l'échantillon dans le microscope. Cette méthode évite la coalescence des particules et permet d'obtenir des images bien nettes des particules.

Dans la Figure 4.1 on peut voir que le latex F4 (b) est polydispersé, mais le latex F4A (c) avec une quantité de tensioactif réduite de deux fois est monodispersé ce qui confirme

l'hypothèse précédente : la polydispersité élevée de certains latex provient des quantités trop grandes de tensioactif engagées dans la polymérisation.

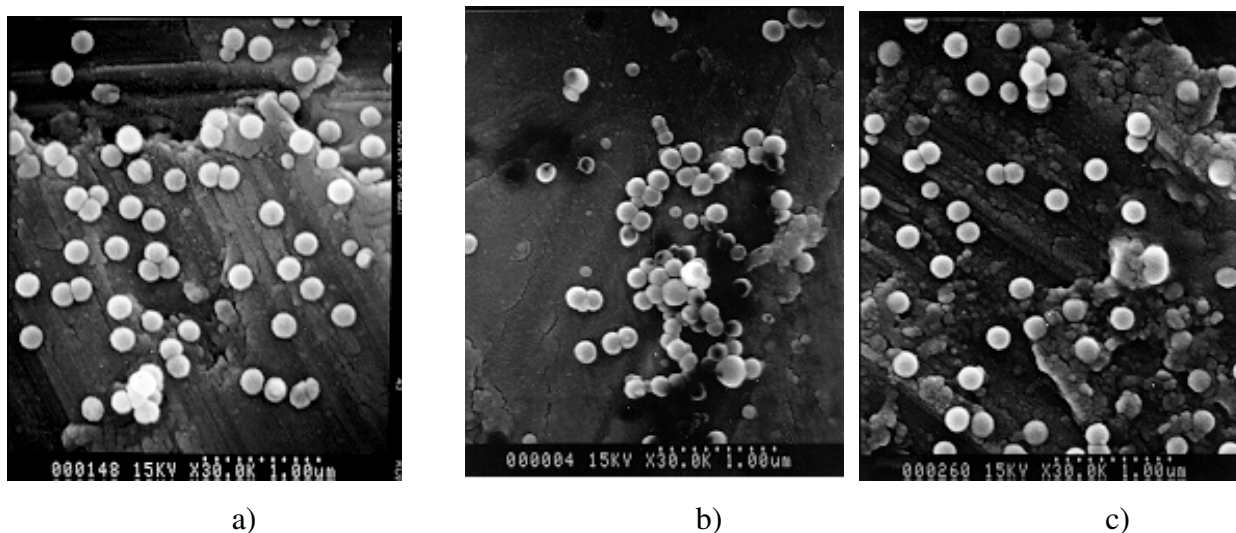


Figure 4.1. Images des latex par microscopie électronique à balayage:

- a) Latex H2 (S+**12D** ; Annexe 3) ;
- b) Latex F4 (S/ABu +**HA16**, phm=5.36%) ;
- c) Latex F4A (S/ABu +**HA16**, phm=2.68%).

4.4. TESTS DE STABILITE

Les tensioactifs maléiques et succiniques, utilisés dans notre étude, confèrent une stabilisation électrostatique aux particules colloïdales. Normalement, le latex ainsi stabilisé flocule en présence des électrolytes.

Un ajout d'électrolytes dans le latex augmente la force ionique du milieu ce qui réduit l'épaisseur des doubles couches du colloïde. Par l'effet d'écrantage des charges, les forces répulsives des particules diminuent, et lorsqu'elles sont insuffisantes les particules floculent.

Un ajout d'électrolytes divalents est un test beaucoup plus sévère que celui des sels monovalents. Cette différence vient de la formulation de force ionique μ :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum k_i c z_i^2, \quad \text{Equation 4.1}$$

où k_i - quantité des ions dissociés,

c - concentration molaire de solution,

z_i - valence des ions.

Pour la même concentration de solution, le constituant z_i^2 va être $1^2 = 1$ pour les électrolytes monovalents, et $2^2 = 4$ pour les électrolytes divalents. Il en résulte, que le sel divalent (MgSO_4) va augmenter la force ionique d'un facteur 4, tandis que le sel monovalent (NaCl) n'augmente la force ionique du milieu qu'une fois.

Les tests de stabilité des latex ont été effectués pour la plupart des latex préparés. Pour ces tests aux électrolytes trois concentrations différentes (0.1 M, 0.5 M et 1.0 M) de solution du sel monovalent NaCl et une solution 0.1 M du sel divalent MgSO_4 ont été utilisées. La procédure du test est simple : 1 ml de solution d'électrolyte est ajouté à la même quantité de latex. Par observation visuelle on distingue soit la floculation immédiate du latex, soit une floculation plus ou moins longue dans le temps, soit que le latex reste stable en présence des électrolytes.

Le test aux cycles gel-dégel est un test sévère pour les systèmes colloïdaux. Normalement, des latex qui n'ont pas de stabilisation stérique floculent dans ces conditions. Aux températures inférieures à 0°C la phase aqueuse commence à former des cristaux de glace ce qui exclut les particules de polymère. Les doubles couches ioniques des stabilisants autour des particules se trouvent de plus en plus concentrées, jusqu'au moment où les forces d'attraction deviennent plus grandes que celles de répulsion, les particules alors floculent. Cette floculation est irréversible.

Pour effectuer un test de cycle gel-dégel, une petite quantité de latex (2-5 ml) est introduite dans un flacon, puis placée dans le congélateur à -30°C pendant 24 heures. Après 24 heures supplémentaires de repos à la température ambiante on observe l'état du latex.

Les résultats des tests de stabilité pour tous les latex sont réunis dans le tableau récapitulatif (Tableau 4.3). Les meilleurs résultats sont marqués en grise.

Presque tous les latex restent stables à l'ajout de 0.1M NaCl . Ceci implique que la concentration critique de coagulation est supérieure à cette valeur. Elle est comprise pour de nombreux latex entre 0.1 et 0.5 M de NaCl .

Dans les trois groupes des tensioactifs certains latex sont plus stables que les autres. Dans le cas des tensioactifs anioniques tous les latex sont comparés avec celui stabilisé par le SDS. On voit que les latex stabilisés par des tensioactifs anioniques ne résistent pas aux fortes concentrations en électrolytes (0.1 M MgSO_4 et 1.0 M NaCl). Il est intéressant de souligner que deux latex encore stables en présence de 0.5 M NaCl sont des latex stabilisés par des tensioactifs succiniques. Ce résultat est contraire à notre attente : que les tensioactifs réactifs vont améliorer la résistance des latex aux électrolytes. On peut conclure que des latex stabilisés par des tensioactifs anioniques, sont plus sensibles aux électrolytes que le latex stabilisé par le SDS.

Les latex stabilisés par des tensioactifs cationiques sont sensibles aux électrolytes, mais on n'observe pas dans tous les cas la floculation immédiate. Une stabilité importante des latex en présence de 0.1 M MgSO_4 et 0.5 M NaCl est à noter. Tous les latex cationiques restent stables au bout de 4 jours à l'ajout de 0.1 M MgSO_4 , et même quelques-uns restent stables pendant une période d'un mois. Le latex stabilisé par le tensioactif non réactif montre une stabilité identique que les autres latex. Apparemment, la stabilité des latex cationiques est supérieure à celle des latex anioniques.

Les latex stabilisés par des tensioactifs zwitterioniques sont sensibles aux électrolytes, à l'exception du latex E15 qui résiste au cycle gel-dégel et à toutes les concentrations d'électrolytes testées. Il est intéressant de remarquer que deux latex préparés avec le même tensioactif ont une stabilité différente. Dans le cas du latex E16, la soude a été ajoutée pendant la polymérisation ce qui augmentait un peu le pH du latex (4.71), tandis que pour le latex E15 le pH restait bas (2.06). La stabilité des latex semble dépendre du pH du milieu. Mais dans ce cas il est difficile d'expliquer pourquoi les autres latex, ayant aussi des pH compris entre 2.06 et 2.45, n'ont pas la même stabilité en présence d'électrolytes.

De plus, ce latex (E15) résiste à la congélation ce qui est un peu surprenant puisqu'une floculation du latex semblerait plus normale dans le cas de stabilisation ionique. La résistance à la congélation pour les latex stabilisés par des tensioactifs zwitterioniques pourrait être expliquée par l'effet que les deux charges opposées du tensioactif sont liées chimiquement et rendent la molécule neutre. En conséquence, le tensioactif stabilise les particules comme s'il était un tensioactif non ionique (la stabilisation stérique). La difficulté de cette explication est qu'on observe une telle stabilité seulement dans un cas (E15).

Tableau 4.3. Stabilité des latex

TA	Latex	0.1 M MgSO ₄	1.0 M NaCl	5 M NaCl	0.1 M NaCl	gel-dégel
Anioniques						
HE8	G4	+++	+++	+++	+	floc
HE10	G5	+++	+++	+++	+	floc
HE12	G3	+++	+++	+++	+	floc
HE16	G1	+++	+++	++	+	floc
HES16	G2	+++	+++	+	+	floc
HA8	F8	+++	+++	++	+	floc
HA10	F7	+++	+++	++	+	floc
HA12	F5	+++	+++	++	+	floc
HA16	F4	+++	+++	+++	+	floc
HAS16	F6	+++	+++	+	+	floc
SDS	H1a	+	++	+	+	floc
Cationiques						
7A12	I2	+	++ au bout de 4 jours	+	+	floc
7A16	I4	++ au bout de 6 jours	+++	++	+	floc
7B12	I3	+	++	+	+	floc
7C16	I1	+	++	++	+	floc
9-16	I5	++ au bout de 5 jours	+++	++	+	floc
10-16	I6	+	++	+	+	floc
Zwitterioniques						
12A	E8	+++	+++	+++	+	floc
12B	E9	+++	+++	+++	+	floc
12C	E18	++	++	++	++	floc
12D	E15	+	+	+	+	stable
12D	E16	+++	+++	++	+	floc
12E	E19	+++	++	++	+	floc
13D	E17	++	+++	++	++	floc

+++ - floculation immédiate,

++ - floculation dans le temps (10 min-66 heures),

+ - stable pendant 1 mois.

Il est probable que le tensioactif **12D** a une structure optimale qui lui permet de surmonter des conditions sévères (électrolytes et congélation). D'une autre côté, les différences de structure chimique entre des tensioactifs zwitterioniques ne sont pas suffisantes pour pouvoir conférer les stabilités différentes aux latex. La grande stabilité de latex E15 est un résultat difficile d'expliquer pour l'instant.

De ces résultats de stabilité, il apparaît que ce n'est pas la différence de la structure (tensioactif réactif ou non réactif) qui détermine la sensibilité des latex aux électrolytes. Les latex, stabilisés par des tensioactifs maléiques et succiniques, montrent des stabilités très proches, dans certains cas elle est même meilleure pour des tensioactifs succiniques.

4.5. TEMPERATURES DE TRANSITION VITREUSE DES POLYMERES

La température de transition vitreuse (T_g) est un paramètre important des polymères du point de vue de leur utilisation. La T_g fixe la température à partir de laquelle il y a ramollissement du matériau et donc possibilité de mise en œuvre. La T_g marque une frontière entre deux états fondamentaux : l'état caoutchoutique aux hautes températures (polymère mou, liquide, visqueux) et l'état vitreux aux basses températures (polymère dur et cassant). Elle marque également une brusque variation de beaucoup de propriétés physiques du matériau : propriétés mécaniques, optiques, diélectriques, thermiques, etc. [9].

Avant de pouvoir interpréter des résultats des essais mécaniques des polymères (voir Chapitre 5), il nous faut connaître les températures de transition vitreuse pour les latex à partir desquels les films seront formés.

Cette détermination a été effectuée en utilisant un calorimètre DSC (TA 2200, TA Instruments). Une faible quantité de polymère (5-10 mg) est placée dans une capsule en aluminium. Après l'étalonnage de l'appareil et détermination de la ligne de base, deux montées successives de température ont été réalisées dans l'intervalle de -60°C à 120°C avec une vitesse de montée en température de 5 K/min. La valeur de T_g a été prise au point d'inflexion de la pente au cours de la deuxième remontée de température. Mais nous citons également les températures initiales et températures finales de transition, puisque l'intervalle de T_g s'étale sur 4 à 9 degrés.

Toutes les valeurs obtenues sont rassemblées dans le Tableau 4.4.

Un exemple de la courbe et de détermination de T_g est présenté dans la Figure 4.2.

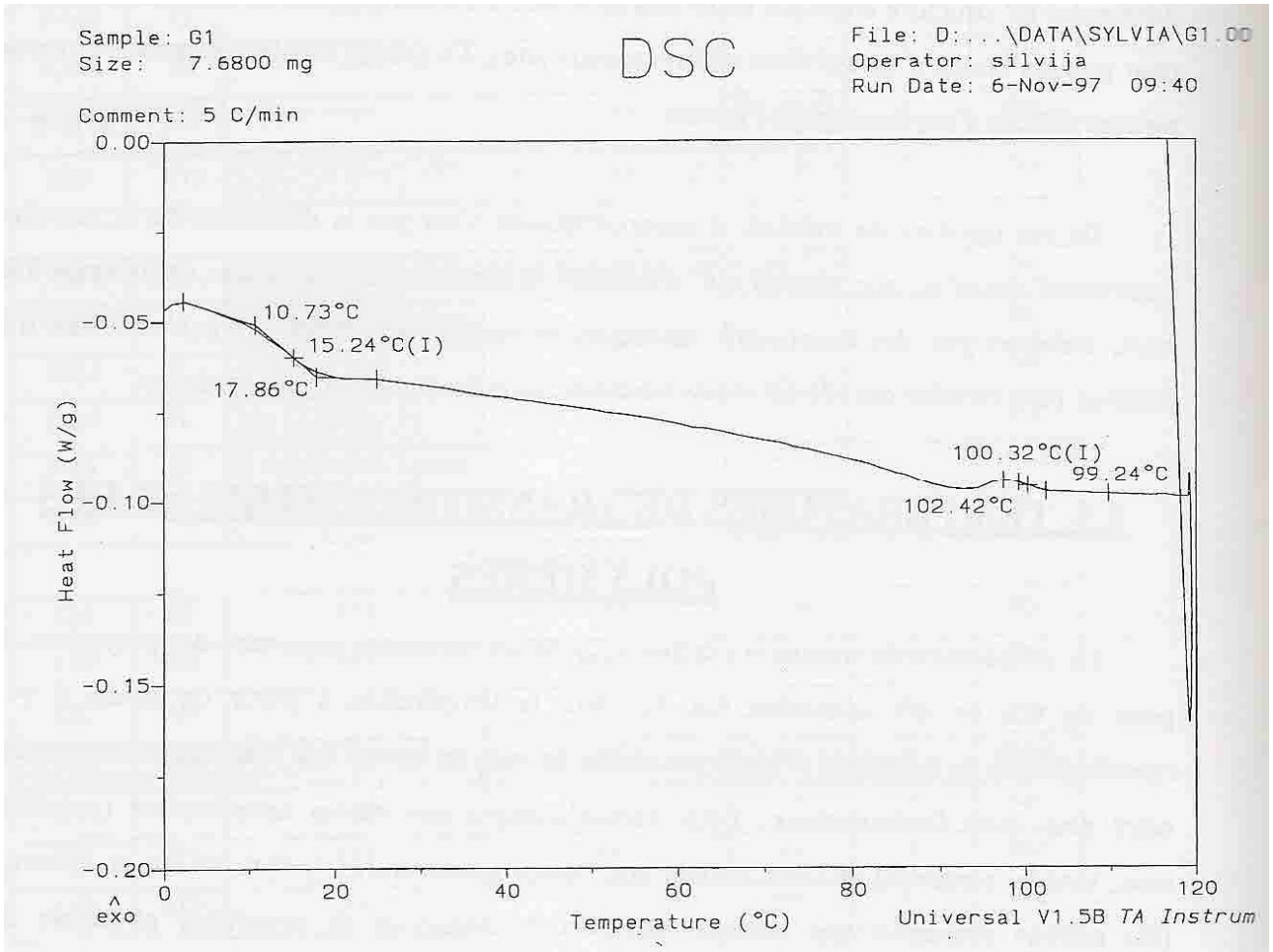


Figure 4.2. Détermination de T_g pour le latex G1 (deuxième passage)

Tableau 4.4. Températures de transition vitreuse des polymères

Latex	TA	R	PF, °C	Température minimale, °C (PS/PABu)	Température inflexion, °C (PS/PABu)	Température maximale, °C (PS/PABu)	T _{g2} °C (PS)
Anioniques							
G4	HE8	C ₈ H ₁₇	33-34	15	20	22	107
G5	HE10	C ₁₀ H ₂₁	43-44	17	20	21	105
G3	HE12	C ₁₂ H ₂₅	58-59	16	17	22	102
G1	HE16	C ₁₆ H ₃₃	71-72	11	15	18	100
G2	HES16	C ₁₆ H ₃₃	62-63	10	13	15	102
F8	HA8	C ₈ H ₁₇	82.5-84	20	25	-	-
F7	HA10	C ₁₀ H ₂₁	88-89	19	22	23	106
F5	HA12	C ₁₂ H ₂₅	92-93	23	28	-	-
F4	HA16	C ₁₆ H ₃₃	100-101.5	16	19	22	100
F6	HAS16	C ₁₆ H ₃₃	94-95	12	16	18	108
H1a	SDS	C ₁₂ H ₂₅	204-207	17	24	25	105
Cationiques							
I8	7B10	C ₁₀ H ₂₁	23-24	23	26	-	-
I9	7B16	C ₁₆ H ₃₃	36-39	20	24	-	-
I11	7C16	C ₁₆ H ₃₃	-	19	23	-	-
I15	9-16	C ₁₆ H ₃₃	41-43	18	21	-	-
I10	9-18	C ₁₈ H ₃₇	50-52	18	22	-	-
I16	10-16	C ₁₆ H ₃₃	56-57	18	20	-	-
Zwitterioniques							
E8	12A	C ₁₆ H ₃₃	44-46	14	15	18	102
E9	12B	C ₁₈ H ₃₇	47-51	10	13	16	99
E18	12C	C ₁₂ H ₂₅	-	1	4	6	106
E15	12D	C ₁₆ H ₃₃	55-57	15	21	22	105
E16	12D	C ₁₆ H ₃₃	55-57	12	17	20	104
E19	12E	C ₁₈ H ₃₇	54-55	10	16	18	103
E17	13D	C ₁₆ H ₃₃	41-43 et 65-67	8	13	17	98

Les T_g se retrouvent entre 13 et 24°C, à l'exception d'un polymère zwitterionique E18 ($T_g=4^\circ\text{C}$). Donc la formation des films sera faite à une température supérieure à 24°C. La plupart des latex ont deux valeurs de T_g . La valeur la plus basse est la T_g du copolymère PS/PABu, la seconde T_{g2} , très faible et proche de 100°C, correspond à la quantité d'homopolystyrène formant la semence. Les valeurs de T_g du PS citées dans la littérature sont comprises entre 98 et 109°C [10].

La valeur théorique de T_g pour un copolymère peut être calculée en utilisant l'équation de Fox [12] :

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2}, \quad \text{Equation 4.2}$$

où T_g - température de transition vitreuse de copolymère, en °C

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

w_1 et w_2 - des 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 19.7°C. La plupart des valeurs de T_g expérimentales des copolymères synthétisés sont proches de la valeur calculée.

Pour les polymères issus des particules stabilisées avec des tensioactifs anioniques et cationiques on peut observer une faible diminution des T_g avec l'augmentation de la chaîne hydrophobe dans la molécule de tensioactif. Probablement, il y a un effet de plastification du polymère, provenant du tensioactif. Cet effet est plus important pour les chaînes hydrophobes longues.

Nous avons fait quelques essais pour vérifier cette hypothèse. Dans le cas des latex G1 et G2, des quantités supplémentaires des tensioactifs (**HE16** et **HES16**, respectivement) ont été ajoutées dans les latex. Cette quantité représente 200 % par rapport aux quantités présentes initialement. Le tensioactif est mis au contact des particules du latex pendant trois jours, sous lente agitation. Puis, après évaporation, les T_g des extraits secs des latex ont été déterminées. Le but de cette analyse était soit de retrouver la même T_g (pas d'effet de plastification dans ce cas), soit une T_g plus basse provenant du tensioactif mis en excès dans le latex.

Dans le deux cas une diminution remarquable de T_g a été observée. Pour le latex G1 la T_g est abaissée de 11°C (début de transition) à -1°C, tandis que pour le latex G2 ces valeurs sont égales à 10°C et -2°C, respectivement. Une telle diminution de T_g de 10°C environ, peut s'expliquer par un effet de plastification provenant de l'apport de tensioactif supplémentaire.

L'ensemble du phénomène de transition est modifié. Nous n'observons pas une simple transition vers des températures plus basses mais un élargissement de l'intervalle de transition. Ceci nous conduit à penser que toutes les macromolécules n'interréagissent pas avec le tensioactif de façon identique.

Un troisième essai avec le tensioactif **HE12**, contenant la chaîne hydrophobe plus courte, n'a pas confirmé la même tendance. Ceci est bien en accord avec les résultats de T_g , qui montrent les températures plus faibles dans le cas des tensioactifs plus hydrophobes. Evidemment, la chaîne hydrophobe en $C_{12}H_{25}$ n'est pas capable de diminuer la T_g du polymère d'une dizaine de degrés.

L'effet de plastification est très bien étudié dans une publication récente de Vandezande et Rudin [11]. Les latex à base d'AcV et d'ABu (85/15) ont été utilisés. Ils ont observé que les tensioactifs, contenant des chaînes d'oxyde d'éthylène, diminuent la T_g du polymère de 5 à 7°C.

4.6. MASSES MOLAIRES DES POLYMERES

Nous avons contrôlé les masses molaires de quelques polymères (Tableau 4.5). Ils sont solubles dans le THF ce qui veut dire qu'il n'y avait pas de réticulation pendant la polymérisation. Des masses molaires ont été mesurées par la chromatographie à l'exclusion stérique (l'appareil de SEC : Waters 600, colonnes Styragel HR4E, Styragel HR5E et Eurogel HE145, logiciel Milenium) en utilisant la calibration du polystyrène. Toutes les analyses ont été réalisées par Christian Novat.

Des masses molaires en poids pour des polymères contenant des tensioactifs zwitterioniques ou anioniques sont environ de 300 000 à 550 000 g/mol. Dans la plupart de cas des masses molaires sont plus petites par rapport à celle de la semence. Une hypothèse pour expliquer ce phénomène pourrait être les réactions de transfert dans le cas des tensioactifs maléiques et succiniques. Dans ce cas les chaînes macromoléculaires sont plus courtes. Mais l'effet, que l'on observe les masses molaires très proches aussi pour le polymère préparé avec

SDS (MW = 440 960 g/mol), met en doute cette considération. Probablement, les chaînes assez courtes de polymère sont obtenues à cause de procédé qui n'est pas peut être très bien optimisé pour les tensioactifs étudiés.

Pour les polymères contenant des tensioactifs cationiques l'indice de polydispersité est très élevée et les masses molaires M_W sont encore plus petites - de 75 000 à 230 000 g/mol. Dans ce cas il y a vraisemblablement un problème - soit le retard, soit l'inhibition de polymérisation, soit le transfert qui résulte finalement en courtes chaînes de polymère. Pour certifier ce qu'il se passe en réalité il faut faire les études supplémentaires.

Tableau 4.5. Masses molaires des polymères

Latex	TA	M_W^* , g/mol	M_N^* , g/mol	M_W / M_N
Semence	SDS	535 987	129 380	4.14
H1a	SDS	440 960	63 302	6.97
ZWITTERIONIQUES				
E8	12A	315 981	49 588	6.37
E9	12B	408 071	68 343	5.97
E15	12D	384 354	70 436	5.46
E16	12D	388 752	80 905	4.81
E17	13D	337 310	51 914	6.48
ANIONIQUES				
G1	HE16	402 698	69 903	5.76
G2	HES16	357 677	69 501	5.15
F4	HA16	558 470	77 105	7.24
F6	HAS16	392 050	55 862	7.02
CATIONIQUES				
I1	7C16	76 277	4 501	16.95
I5	9-16	112 941	5 439	20.77
I2	7A12	230 813	51 058	4.52
I6	10-16	193 912	24 440	7.93

* M_W - masse molaire en poids,

* M_N - masse molaire en nombre.

4.7. CONCLUSION

Les tensioactifs maléiques, possédant une double liaison réactive peuvent être liés chimiquement aux particules de polymère pendant la polymérisation ce qui pourrait améliorer la stabilité des latex aux électrolytes et aux cycles gel-dégel. Ceci est une des majeures raisons pour laquelle on a envisagé l'utilisation des tensioactifs réactifs comme stabilisants dans les systèmes colloïdaux.

Néanmoins, les résultats expérimentaux ne confirment pas une telle tendance. Les latex, stabilisés par des tensioactifs maléiques et succiniques, montrent des stabilités très proches, dans certains cas elle est même meilleure pour des tensioactifs succiniques.

Les résultats de stabilité des latex sont bien en accord avec ceux obtenus par les dosages conductimétriques. On trouve presque la même quantité de tensioactifs réactifs et non réactifs à la surface du polymère.

Les images obtenues par la microscopie électronique montrent qu'il y a une autre population des particules de polymère à côté de la semence. A la place de particules finales en 150 nm deux générations sont synthétisés en taille de 100 et de 40 nm environ. En diminuant la quantité de tensioactif dans la polymérisation on peut obtenir les latex monodisperses.

Les mesures de la température de transition vitreuse ont justifiée qu'il y a un effet de plastification de polymère provenant de tensioactif qui est plus net pour les tensioactifs contenant les chaînes hydrophobes le plus longues.

Les masses molaires des chaînes des polymères synthétisés sont plus petites que celle de la semence. Nous ne pouvons pas donner une explication suffisante à ce phénomène puisque on observe le même effet dans le cas de tensioactif SDS.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Guyot A., Goux A., Styrene Emulsion Polymerization in the Presence of a Maleate-Functional Surfactant, *J Appl Polym Sci* 1997, 65, 2289-2296.
2. El-Aasser M.S., Makgawinata T., Vanderhoff J.W., Batch and Semicontinuous Emulsion Copolymerization of Vinyl Acetate-Butyl Acrylate. I. Bulk, Surface, and Colloidal Properties of Copolymer Latexes, *J of Polym Sci : Polymer Chemistry Edition* 1983, 21, 2363-2382.

-
3. Pichot C., Latex structurés et fonctionnalisés, Bulletin de la société chimique de France 1987, N4, 725-733.
 4. Wang Z., Paine A.J., Rudin A., Control of Surfactant Level in Starve-Fed Emulsion Polymerization. I. Sulfate-Containing Oligomers : Preparation and Application as Surfactant in Emulsion Polymerization, J of Polym Sci : Part A : Polymer Chemistry 1995, 33, 1597-1606.
 5. Tarcha P.J., Fitch R.M. Particle Morphology of Self-Hydrolyzed Acrylate Polymer Colloids: A ¹³C NMR and DSC Study, J of Polym Sci: Polymer Physics Edition 1983, 21, 2389-2402.
 6. Marvel C.S. and Schertz G.L., Copolymers of p-Chlorostyrene and Methyl Methacrylate, J Am Chem Soc 1943, 65, 2054-2058.
 7. Schoonbrood H.A.S., Unzué M.J., Amalvy J.I., Asua J.A., Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. 8. Emulsion Polymerization of Alkyl Sulfopropyl Maleate Polymerizable Surfactants (Surfmers) with Styrene, J of Polym Sci : Part A : Polymer Chemistry 1997, 35, 2561-2568.
 8. Sindt O., Propriétés mécaniques de films issus de latex synthétisés en présence de tensioactifs copolymérisables, Thèse, INSA, Lyon, 1997.
 9. Oudet C., Polymères, structure et propriétés, Masson, 1994.
 10. Brandrup J., Immergut E.H., Polymer Handbook, Third edition, John Wiley & Sons, USA, 1989.
 11. Vandezande G.A., Rudin A., Film Formation of Vinyl Acrylic Latexes; Effects of Surfactant Type, Water and Latex particle Size, J of Coatings Technology 1996, 68, N 860, 63-73.
 12. Fox T.G., Bull Am Physics Soc 1956, 1, N3, 123.

CHAPITRE 5

FORMATION DES FILMS

Dans ce chapitre nous étudierons l'influence des tensioactifs réactifs et non réactifs sur les propriétés filmogènes des latex. Les tensioactifs ordinaires ont une influence importante sur la sensibilité des films à la reprise en eau [1, 2]. La question qui reste à clarifier est de savoir, si les tensioactifs réactifs améliorent toutes les propriétés des films.

En commençant avec quelques rappels bibliographiques sur la formation des films, nous décrivons ensuite le procédé de leur préparation, les tests mécaniques et la reprise en eau en fonction des différents tensioactifs.

5.1. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Le procédé d'évaporation de l'eau à partir d'un latex conduit dans certaines conditions à la formation d'un film continu, pouvant présenter une bonne résistance mécanique. Cette application des latex est utilisée dans les différents domaines, par exemple, les peintures, les vernis ou le couchage du papier.

Au cours de cette opération, le latex se concentre, les particules se rapprochent jusqu'à mise au contact, et dans la phase finale coalescent. Certains latex forment un film transparent et homogène à la température ambiante, alors que d'autres ne donnent qu'un matériau fragile et opaque, ou même restent à l'état de poudre. On peut définir alors une température minimale de formation de film (TMFF) qui correspond à la température à partir de laquelle le latex se transforme en film transparent et homogène. Donc la TMFF correspond ainsi à la température minimale d'application des latex pour le revêtement. Normalement, elle est proche de la température de transition vitreuse (T_g) du polymère, mais pour certains polymères la TMFF peut être supérieure ou inférieure par rapport à la T_g [3].

Le processus de formation du film peut être décomposé en trois étapes (Figure 5.1) :

1. Concentration du latex - les particules s'organisent lors de la concentration de l'émulsion en cours de séchage. Cette étape est la plus longue. Et elle s'achève pour des extraits secs de l'ordre de 60-70% (empilement compact des particules).
2. Coalescence (ou fusion des particules) - les particules entrent en contact et se déforment afin d'occuper le volume laissé libre par le départ des molécules d'eau.

3. Interdiffusion - les chaînes macromoléculaires interdiffusent entre elles à travers l'ensemble du revêtement pour former un film continu. Pour que cette étape ait lieu, les couches hydrophiles doivent se fragmenter pour autoriser le contact direct entre les chaînes macromoléculaires des particules. Dans cette étape, la trace des particules initiales s'estompe [4].

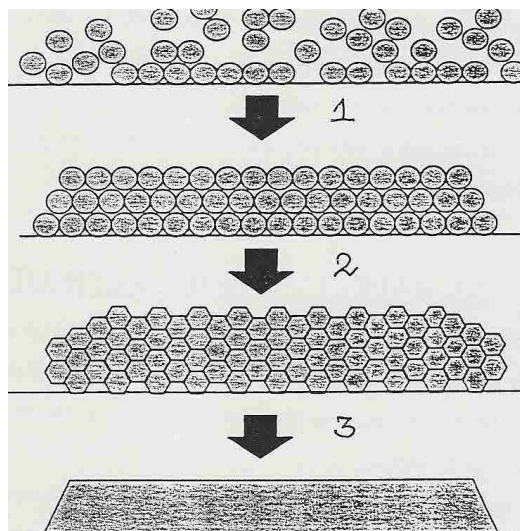


Figure 5.1. Les trois étapes de la filmification

La formation d'un film à partir du latex n'est pas un processus spontané, mais c'est un procédé favorable énergétiquement - par large diminution de la surface totale le système libère de l'énergie. Cette énergie est consommée pour rapprocher et concentrer les particules et ensuite les déformer [5]. Brown a proposé d'établir un bilan des forces et des interactions entre les particules durant la formation des films [6]. Il distingue :

↓ les forces favorables à la filmification :

- les forces attractives de Van der Waals (F_V),
- les forces capillaires (F_C),
- les forces de tensions interfaciales aux interfaces polymère/eau et polymère/air (F_S),
- les forces de gravité (F_G).

↓ les forces qui s'opposent à la formation des films :

- les interactions répulsives entre les particules (F_R) qui sont d'origine coulombienne ou stérique (pour la stabilisation électrostatique ou stérique des particules, respectivement),
- la résistance des particules à la déformation qui est liée à l'élasticité et viscosité du polymère (F_G).

Pour que le film puisse se former il faut que les forces attractives soient plus grandes que les forces répulsives :

$$F_V + F_C + F_S + F_g > F_R + F_G. \quad \text{Equation 5.1}$$

La formation de film à partir de latex est un processus complexe qui est étudié depuis plus de 50 ans, mais c'est seulement depuis une dizaine d'années que l'on commence à avoir une compréhension fondamentale de ce phénomène.

5.2. PREPARATION DES FILMS

Trois latex contenant des tensioactifs réactifs, ainsi que ceux obtenus avec les tensioactifs analogues non réactifs, et un latex de référence (SDS) ont été choisis pour faire des films et effectuer une étude des propriétés mécaniques. Les caractéristiques de ces latex sont regroupées dans le Tableau 5.1.

Tableau 5.1. Caractéristiques des latex utilisés dans la filmification

Late x	TA	n TA, mmol	n NaOH, mmol	TS, %	Tg°C	T _{test} de Série 1,°C (T test / Tg = 1.9)	T _{test} de Série 2,°C (T test / Tg = 1.4)
ANIONIQUES							
H1a	SDS	2.20	2.75	8.99	24	-	32.5
G1	HE16	2.20	2.75	7.29	15	28	-
G2	HES16	2.20	2.75	8.03	13	24	-
F4	HA16	2.20	2.75	8.28	19	35	26
F6	HAS16	2.20	2.75	8.10	16	30	-
ZWITTERIONIQUES							
E16	12D	2.20	2.75	8.85	17	31.5	23
E17	13D	2.20	2.75	9.92	13	24	-

Pour bien choisir les paramètres de filmification (température, temps, humidité) nous rappelons les deux phénomènes principaux ayant lieu pendant le procédé : évaporation d'eau et déformation des particules. Si la température de filmification est trop élevée, la déformation des particules est trop rapide par rapport au départ d'eau, ce qui conduit à la présence de nombreuses bulles dans le film. D'un autre côté, si la température de filmification est trop basse (proche ou en dessous de T_g) le temps nécessaire à la coalescence des particules est très grand. Le mieux, c'est d'effectuer la formation des films à une température de 10 à 20°C supérieure à la température de transition vitreuse des polymères. C'est pourquoi, nous avons choisi une température de filmification de 32°C qui est une température supérieure de 8 à 19°C aux températures de transition vitreuse des polymères engagés.

Les films issus des latex, sont préparés dans des moules en téflon (5 x 6 cm). On introduit 20 ml de chaque latex (taux de solide compris entre 7.29 à 9.92 %) dans des moules qui sont placés dans l'étuve à 32°C avec une humidité relative constante de 75%. Une telle humidité relative diminue la vitesse d'évaporation de l'eau pendant la filmification. La formation des films se déroule durant 4 semaines. Après ce laps de temps, les films obtenus sont transparents, avec une épaisseur de 0.3 à 0.6 mm en moyenne. Des tests de traction sont ensuite effectués sur ces échantillons.

5.3. TESTS MECANIQUE DE TRACTION

Les propriétés mécaniques aux grandes déformations sont mesurées lors d'essais de traction dans une enceinte thermostatée. Des éprouvettes (type H3 : largeur 4 mm, longueur 17 mm) sont découpées dans les films de polymères. L'épaisseur moyenne des éprouvettes est mesurée. Elle varie de 0.3 mm à 0.6 mm. La vitesse de traction est égale à 50 mm/min.

Lors des essais de traction à des températures différentes pour le même polymère, on observe que la résistance mécanique des films diminue si on augmente la température du test. Un exemple est donné dans la Figure 5.2. La température donc est un facteur prépondérant de l'étude des propriétés mécaniques des films : *un changement de température de quelques degrés modifie fortement les propriétés du film, surtout lorsque les essais sont réalisés dans une gamme de température proche de la température de transition vitreuse.* Pour discuter du comportement d'un polymère il convient donc de considérer l'écart entre T_{test} et T_g du polymère.

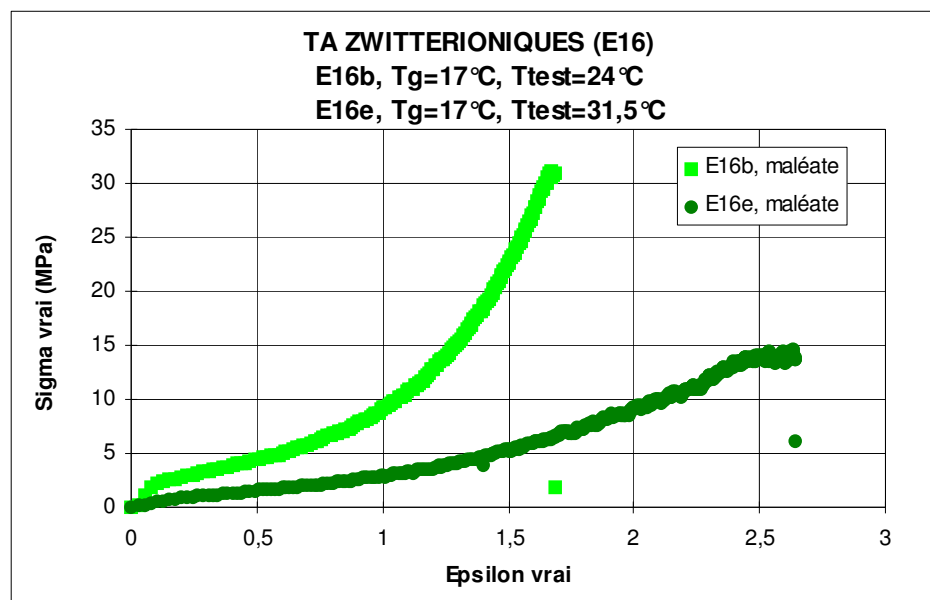


Figure 5.2. Influence de la température sur des propriétés mécaniques (E16)

Or, nous disposons de polymères ayant des températures de transition vitreuse différentes. Pour pouvoir les comparer, c'est à dire, pour s'affranchir de l'effet de T_g de polymère sur des propriétés mécaniques, nous avons fait des essais de traction en gardant le rapport T_{test}/T_g constant [7]. Cela veut dire que pendant les essais de traction, les températures sont différentes pour des polymères différents. Deux séries de mesures ont été faites, le rapport T_{test}/T_g est égal à 1.9 pour la première, et 1.4 pour la deuxième. Bien sur, on ne pourra pas comparer les résultats obtenus pour les deux séries, car les propriétés mécaniques observées dépendraient non seulement du type de tensioactif mais aussi de l'écart à T_g .

Le déplacement de la traverse de la machine et la force appliquée sont mesurés tout au long du test. Pendant le test de traction, les éprouvettes se déforment de manière homogène. La contrainte (σ , MPa) et déformation (ε) nominales en fonction de la longueur utile initiale (L_0) et de la section initiale (S_0) de l'éprouvette sont calculées par le logiciel, selon les équations suivantes:

$$\sigma = F / S_0 \quad \text{Equation 5.2}$$

$$\varepsilon = (\Delta L) / L_0, \quad \text{Equation 5.3}$$

où σ - la contrainte nominale, MPa,

F - la force appliquée,

S_0 - la section initiale,

ε - la déformation,

ΔL - l'allongement,

L_0 - la longueur utile initiale.

La courbe de traction donc représente la contrainte nominale en fonction de la déformation : $\sigma = f(\varepsilon)$. Un exemple des courbes nominales pour les tensioactifs anioniques est présenté dans la Figure 5.3.

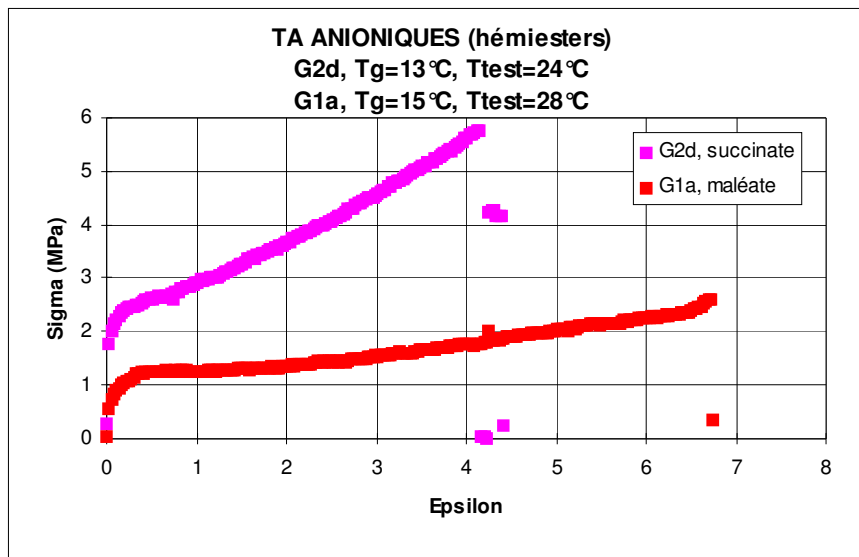


Figure 5.3. Courbes de traction (σ et ε nominaux) des films contenant des tensioactifs anioniques

Il est impératif de comprendre que les valeurs nominales ne sont valables que dans le cas de petites déformations où l'on considère que la section initiale de l'éprouvette reste constante. En réalité, pendant le test, la section initiale de l'éprouvette diminue d'une manière significative. Cette variation est prise en compte dans un tracé en contrainte rationnelle (σ_v) et déformation vraie ε_v , qui sont exprimées par des équations suivantes :

$$\sigma_v = F / S \quad \text{Equation 5.4}$$

$$\varepsilon_v = \ln(1 + \varepsilon) = \ln \lambda, \quad \text{Equation 5.5}$$

où σ_v - contrainte rationnelle, MPa,

F - la force appliquée,

S - la section durant la déformation,

ε_v - la déformation vraie,

ε - la déformation nominale.

Nous avons tracé toutes les courbes de traction en contrainte rationnelle et déformation vraie $\sigma_v = f(\epsilon_v)$ pour pouvoir mieux comparer les différents films. Le test est destructif, puisque la rupture des éprouvettes se produit quand la contrainte et la déformation sont maximales. Les courbes expérimentales de traction sont présentées dans les Figures 5.4, 5.5 et 5.6.

Il nous faut également prendre en compte la précision des mesures. Pour les tests de traction nous avons utilisé de 3 à 5 éprouvettes d'un même film. Seules les valeurs d'une courbe moyenne sont présentées comme les résultats finaux. La précision expérimentale est égale à 0.5 MPa.

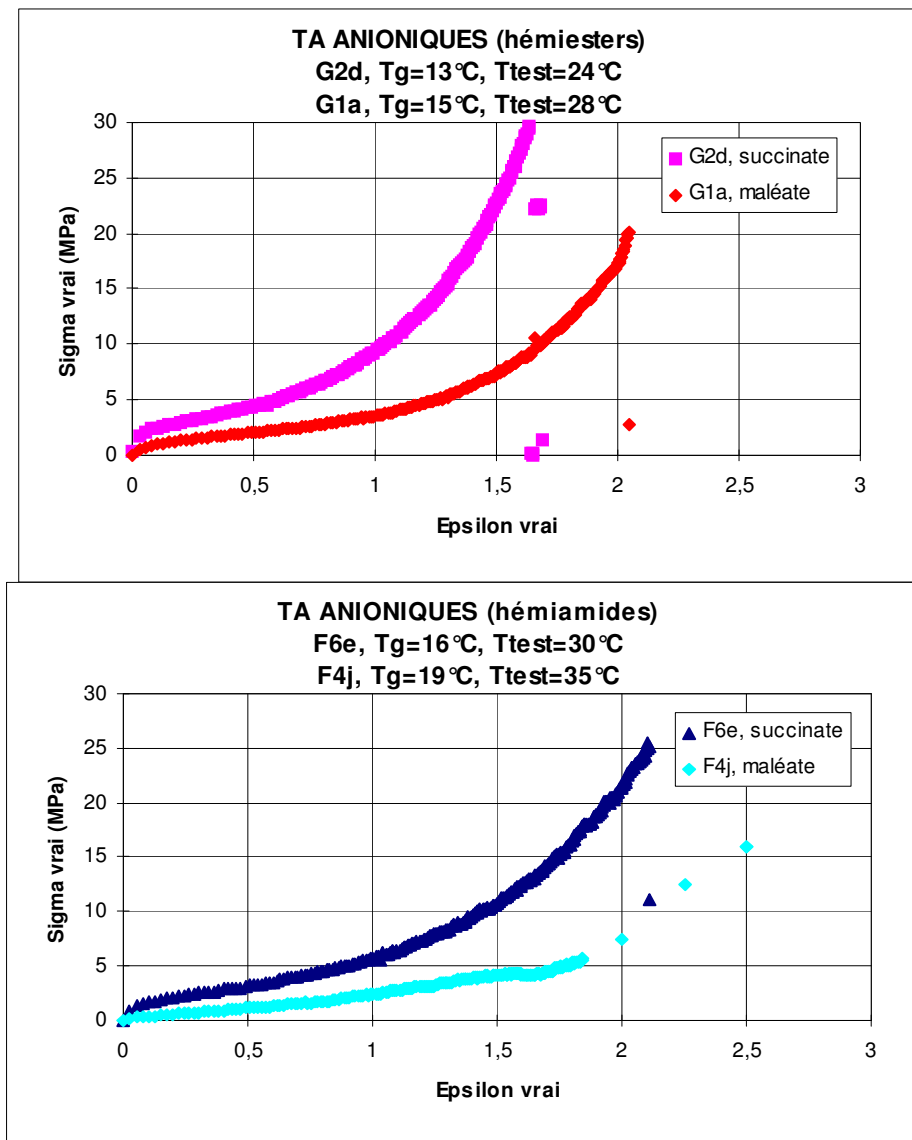


Figure 5.4. Courbes de traction pour des tensioactifs anioniques (Série 1)

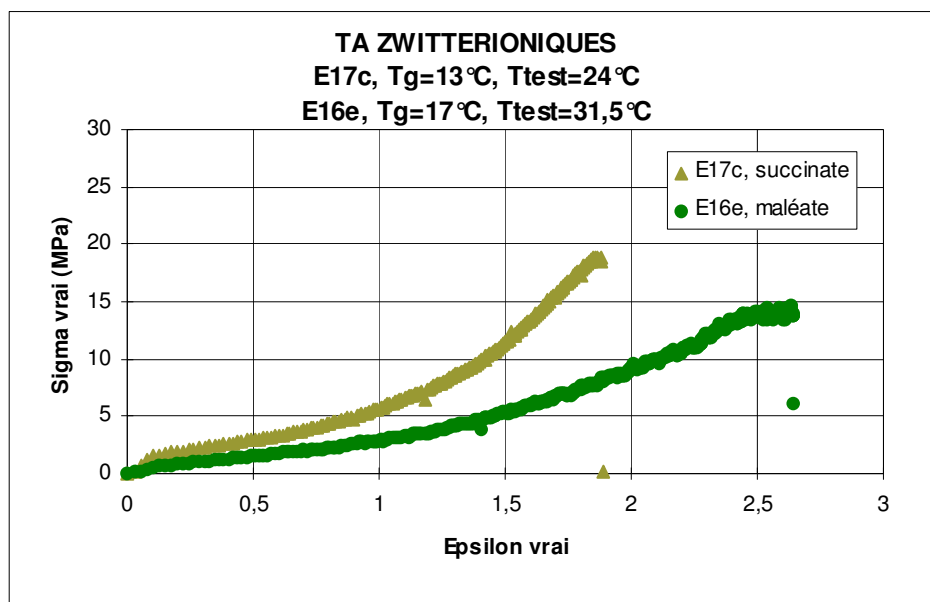


Figure 5.5. Courbes de traction pour des tensioactifs zwitterioniques (Série 1)

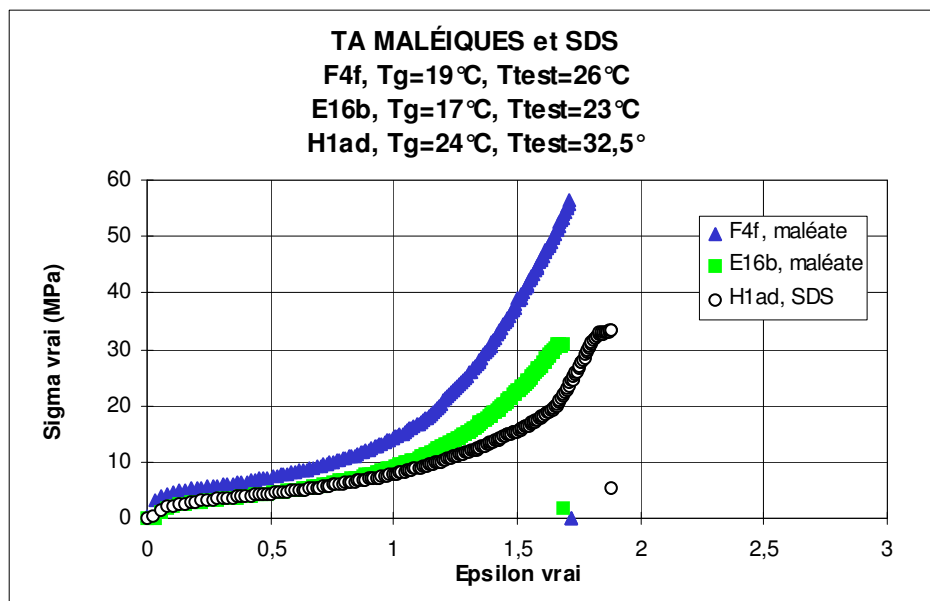


Figure 5.6. Courbes de traction pour des tensioactifs maléiques et le SDS (Série 2)

Dans la Série 2 on peut comparer des tensioactifs réactifs maléiques avec le tensioactif non réactif SDS (Figure 5.6). On voit que des films préparés avec des tensioactifs réactifs (maléates) sont un peu plus résistants que les films préparés avec le SDS, mais la différence est faible.

O.Sindt dans sa thèse [8] « Propriétés mécaniques de films issus de latex synthétisés en présence de tensioactifs copolymérisables » a fait la comparaison similaire des propriétés mécaniques des films contenant l'hémiester **HE12** dans un cas et le SDS dans l'autre cas. Lui, il n'a pas trouvé une différence essentielle pour ces deux tensioactifs en terme de résistance des films aux grandes déformations. L'hémiester maléique est plus hydrophobe par rapport à SDS. Nous pensons qu'une telle comparaison des tensioactifs de natures très différentes ne peut pas apporter les résultats comparables.

Pour pouvoir effectuer les comparaisons correctes entre plusieurs matériaux, nous avons synthétisé les analogues réactifs et non réactifs - les tensioactifs maléiques et succiniques, pour voir finalement leur rôle dans les propriétés des films issus des latex.

Les résultats (Série 1) obtenus montrent l'influence des tensioactifs sur les propriétés mécaniques des films issus des latex. Nous rappelons que pour les films étudiés il n'y a pas d'effet provenant du sel, puisque dans tous les latex la même quantité de soude (NaOH, 2.75 mmol) a été utilisée. De même, nous avons utilisé exactement les mêmes quantités molaires (2.20 mmol) de tensioactifs pendant la préparation des latex.

On observe le même effet très intéressant pour les trois groupes des tensioactifs - hémiamides, hémiesters et zwitterioniques. Les polymères contenant des tensioactifs non réactifs (succiniques) sont un peu plus résistants aux contraintes mécaniques que les polymères préparés avec des tensioactifs réactifs (maléiques). La différence est petite, puisque les écarts sur σ_V sont très faibles, mais on constate la même tendance dans les trois cas - la courbe dans le cas des tensioactifs succiniques est toujours au dessus de celle des tensioactifs maléiques. Les valeurs de σ_V en $\epsilon_V=1$ sont supérieures pour les polymères contenant des tensioactifs succiniques (Tableau 5.2).

D'un autre côté, les valeurs d'allongement à la rupture ϵ_{VR} sont plus petites dans le cas des tensioactifs succiniques utilisés dans la préparation des films. Ceci peut être interprété que les

films préparés en utilisant des tensioactifs réactifs (maléates), sont plus déformables que ceux obtenus des latex, contenant des tensioactifs non réactifs (succinates). Comme précédemment, la même tendance est observée dans les trois groupes de tensioactifs.

Pour trouver une explication à de tels résultats, on peut se baser sur les différentes structures chimiques des tensioactifs. Dans le cas des maléates qui possèdent une double liaison réactive, le tensioactif copolymérise au cours de la polymérisation. Donc il sera lié chimiquement au polymère d'une manière plus ou moins homogène. Lors de la traction, les chaînes de polymère se déforment progressivement, puisque la structure du film est homogène, et assez souple. Une grande déformation devient possible ce qui est observé dans les cas des tensioactifs maléiques.

Des tensioactifs succiniques ne peuvent pas être copolymérisés dans le polymère pendant la préparation des latex. Ils stabilisent des latex plutôt par une forte adsorption sur la surface des particules. Il est probable que pendant la filmification au cours de la coalescence, des tensioactifs non réactifs se regroupent en formant des micro domaines riches en tensioactif dans le polymère coalescé. Le polymère devient hétérogène, les îlots de tensioactif peuvent jouer le rôle de défaut ce qui limite l'aptitude à la déformation. Ce sont ces mêmes domaines qui lui permettraient, par une sorte d'effet composite, d'augmenter les valeurs de contraintes au seuil d'écoulement. L'ensemble des résultats semble donc cohérent avec l'idée que le tensioactif réactif est lié chimiquement lors de la polymérisation, alors que le tensioactif succinique n'est que adsorbé en surface des particules. Ainsi, ces résultats des tests mécaniques apportent des éléments de réponse à la question du greffage et de la réactivité des tensioactifs réactifs dans le polymère.

Les courbes pour la Série 1 sont placées aux mêmes échelles pour pouvoir comparer les tensioactifs entre les trois groupes différents. Par exemple, il est évident que la résistance mécanique est plus grande pour des hémiesters (σ_{VR} à la rupture est égale à 3.61 pour succinate et 9.45 pour maléate), que pour des hémiamides (σ_{VR} est égale à 2.42 et 5.79, proportionnellement). Toutes les valeurs de σ_{VR} et ε_{VR} sont groupées dans le Tableau 5.2. En général, des films des hémiesters sont plus résistants que films préparés avec hémiamides ou zwitterioniques. Pour visualiser la différence entre les trois tensioactifs, les courbes de traction sont regroupées dans un seul graphe (Figure 5.7).

Tableau 5.2. Caractéristiques des films à la rupture (la précision égale à ± 0.5 MPa)

Latex	TA	Echantillon	M_w , g/mol	T_g , °C	σ_v à $\varepsilon_v=1.0$	ε_{VR}	σ_{VR} , MPa
Série 1 : $T_{test}/T_g=1.9$							
HEMIESTERS							
G1	HE16	G1a	402 698	15	3.61	2.04	20.09
G2	HES16	G2d	357 677	13	9.45	1.64	29.57
HEMIAMIDES							
F4	HA16	F4j	558 470	19	2.42	2.64	5.79
F6	HAS16	F6e	392 050	16	5.79	2.11	25.12
ZWITTERIONIQUES							
E16	12D	E16e	388 752	17	2.90	2.64	13.75
E17	13D	E17c	337 310	13	5.70	1.88	18.55
Série 2 : $T_{test}/T_g=1.4$							
F4	HA16	F4f	558 470	19	14.42	1.71	56.39
E16	12D	E16b	388 752	17	9.21	1.68	30.99
H1a	SDS	H1ad	440 960	24	7.94	1.88	33.45

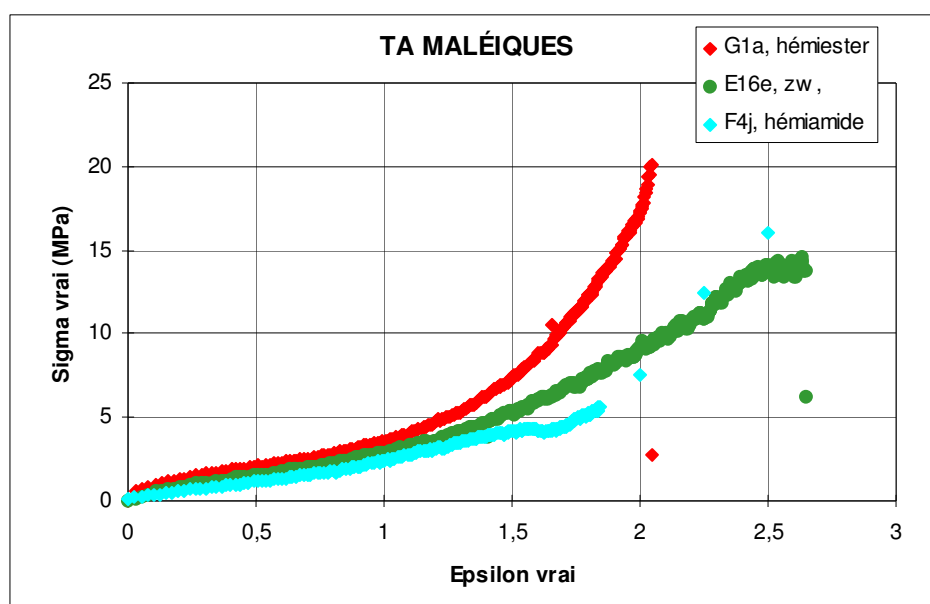


Figure 5.7. Comparaison des tensioactifs maléiques

Comme il était montré précédemment, les tensioactifs non réactifs apportent au matériau la résistance un peu plus grande par rapport aux tensioactifs réactifs. Cette tendance a été observée dans les trois groupes des tensioactifs étudiés. Nous avons conclu que les domaines de tensioactif non polymérisé renforcent le film.

Rappelons maintenant que pour la préparation des films, les latex brut (non lavés) ont été utilisés, c'est à dire le tensioactif résiduel n'était pas enlevé. Cela signifie que dans le cas des maléates le tensioactif réactif non polymérisé est toujours présent dans le film. En gardant cette considération à l'esprit, regardons les trois courbes de traction pour trois tensioactifs maléiques différents (Figure 5.7).

Du fait qu'elles ne sont pas identiques, nous pouvons tirer deux explications probables. D'abord, la structure chimique différente du tensioactif peut être responsable des propriétés différentes au film de polymère. D'un autre côté, ces différences ne sont pas énormes, si on regarde, par exemple, hémister et hémiamide, - il y a seulement la différence d'un atome dans les molécules (O ou N, respectivement).

Une autre explication pour de tels résultats concerne les quantités de tensioactif non polymérisé dans le film. Si ceux sont les domaines du tensioactif non réactif qui apportent la résistance plus grande pour les films contenant le tensioactif succinique, il serait assez logique de considérer que la différence entre trois tensioactifs maléiques vient de tensioactif non polymérisé, également. Donc, nous pensons qu'il reste plus de tensioactif non copolymérisé dans le cas des hémisters, c'est pourquoi ce film possède la résistance la plus grande. Au milieu nous trouvons le film contenant le tensioactif zwitterionique, et le tout dernier - hémiamide. Une telle comparaison nous permet de considérer que la quantité du tensioactif non copolymérisé est la moindre dans le cas d'hémiamide maléique. Ceci veut dire que probablement, l'utilisation des hémiamides comme stabilisants en polymérisation en émulsion donne plus de chance d'avoir une bonne incorporation de ce tensioactif maléique en surface des particules colloïdales par rapport aux deux autres tensioactifs étudiés.

Bien sur, pour pouvoir tirer une telle conclusion, il faut que ce résultat soit bien en accord avec ceux obtenus par d'autres analyses. A partir des dosages conductimétriques (Tableau 4.1, Chapitre 4), nous pouvons distinguer une petite différence - pour les hémisters maléiques le

pourcentage du tensioactif retrouvé à la surface est compris entre 34 et 61%, tandis que pour les hémiamides maléiques il est de 54 à 68 %. Cela veut confirmer qu'il y a un peu plus d'hémiamide que d'hémiester à la surface des particules.

Ensuite, nous allons comparer l'hypothèse précédente avec les résultats de reprise en eau des films.

Pour examiner l'effet des tensioactifs sur des propriétés des films, nous avons fait une expérience supplémentaire - les éprouvettes des films ont été trempées dans l'eau pendant 34 jours, puis séchées pour retrouver le poids initial. Nous avons fait des tests de traction sur ces films, en espérant que le tensioactif non copolymérisé est désorbé pendant le trempage dans l'eau, et que des propriétés des films soient un peu différentes dans le cas des tensioactifs non réactifs. Le tensioactif réactif, s'il est copolymérisé, ne peut pas désorber dans l'eau; les propriétés des films contenant des tensioactifs réactifs ne devraient pas changer.

En réalité, nous n'avons pas observé de différence notable : les mêmes propriétés des matériaux ont été retrouvées. Un exemple concernant des tensioactifs zwitterioniques est donné dans la Figure 5.8, dans le cas des hémiamides et des hémiesters on observe la même tendance.

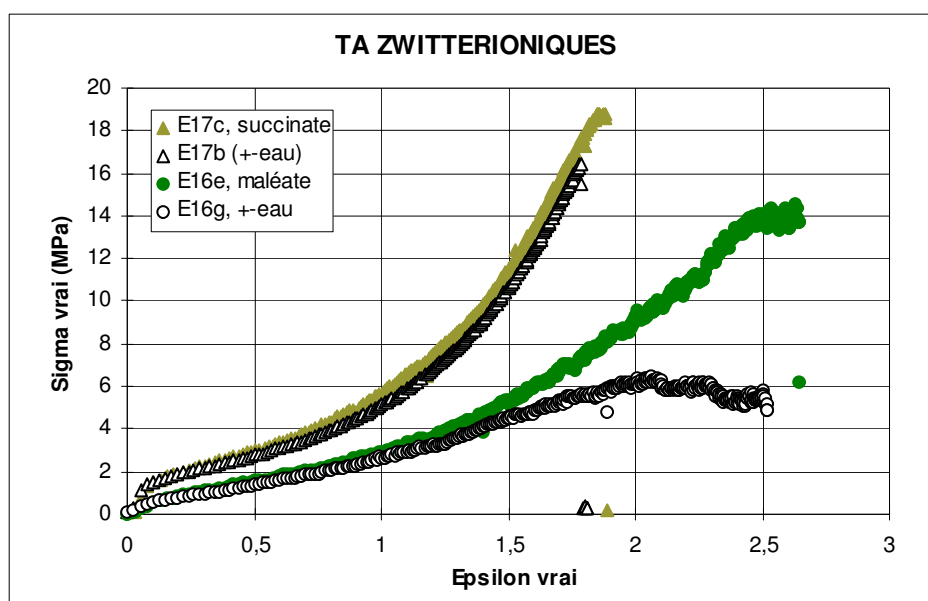


Figure 5.8. Les courbes de traction après le trempage des films dans l'eau et séchage.

Une des explications des résultats précédents tient à la précision de la méthode. Pour les premiers tests de traction (Séries 1 et 2) nous avons utilisé de 3 à 5 éprouvettes du même film. La courbe moyenne est présentée comme le résultat final. Des courbes des films obtenues après les avoir trempé dans l'eau peuvent se retrouver dans l'intervalle de précision de la mesure. En plus, ceux sont deux éprouvettes de masse et d'épaisseur un peu différentes, qui sont utilisées pour le test de traction avant et après l'absorption de l'eau. Pour cette raison on peut dire qu'on retrouve les mêmes valeurs dans l'intervalle de précision.

Une autre explication est basée sur l'effet que les quantités de tensioactif désorbées dans l'eau sont très faibles. Nous avons mesuré la tension superficielle (γ) de l'eau dans laquelle les films ont été trempé. Toutes les valeurs (Tableau 5.3) sont proches ou égales de celle de l'eau pure. Cela veut dire qu'une très faible quantité du tensioactif a désorbée quel que soit le tensioactif. Evidemment, une telle quantité de tensioactif, qui ne change quasiment pas la tension superficielle de l'eau, n'est pas susceptible de changer des propriétés des films d'une façon perceptible.

Tableau 5.3. La tension superficielle de l'eau

Latex	TA	γ , mN/m
H1a	SDS	68.11
G1	HE16	68.43
G2	HES16	72.93
F4	HA16	73.53
F6	HAS16	72.76
E16	12D	71.68
E17	13D	66.23

Nous pouvons conclure que pour tenter de répondre à la question du greffage des tensioactifs, la même expérience (faire désorber les tensioactifs du polymère) devrait être faite dans des conditions un peu différentes. Par exemple, l'extraction des tensioactifs du polymère pourrait être plus efficace dans l'eau si on l'avait renouvelé périodiquement ou, mieux encore,

dans le méthanol qui est un meilleur solvant pour les tensioactifs. Egalement, la température plus élevée pourrait favoriser la désorption plus intensive.

5.4. REPRISE EN EAU

Nous avons également étudié la reprise en eau pour des films issus des latex pour voir l'influence du tensioactif sur des propriétés des films.

Les éprouvettes des films (type H3) ont des masses comprises entre 0.11 g et 0.16 g mais la même surface (4 mm x 17 mm). Puisque de l'eau est absorbée par le volume de l'éprouvette, c'est la masse de polymère qui est importante. Les 3 éprouvettes de chaque polymère sont placées dans des flacons remplis d'eau à la température ambiante pendant 34 jours. A intervalle de temps régulier, on pèse ces éprouvettes après les avoir essuyées en surface rapidement. Les valeurs moyennes des mesures des 3 éprouvettes sont utilisées pour tracer des courbes de cinétique.

Le pourcentage d'eau reprise par des éprouvettes est calculé de la manière suivante :

$$\% = [(m_t - m_0) / m_0] \times 100, \quad \text{Equation 5.6}$$

où m_0 - la masse initiale de l'éprouvette,

m_t - la masse de l'éprouvette à l'instant t .

Un exemple de cinétique de reprise d'eau est donné dans la Figure 5.9.

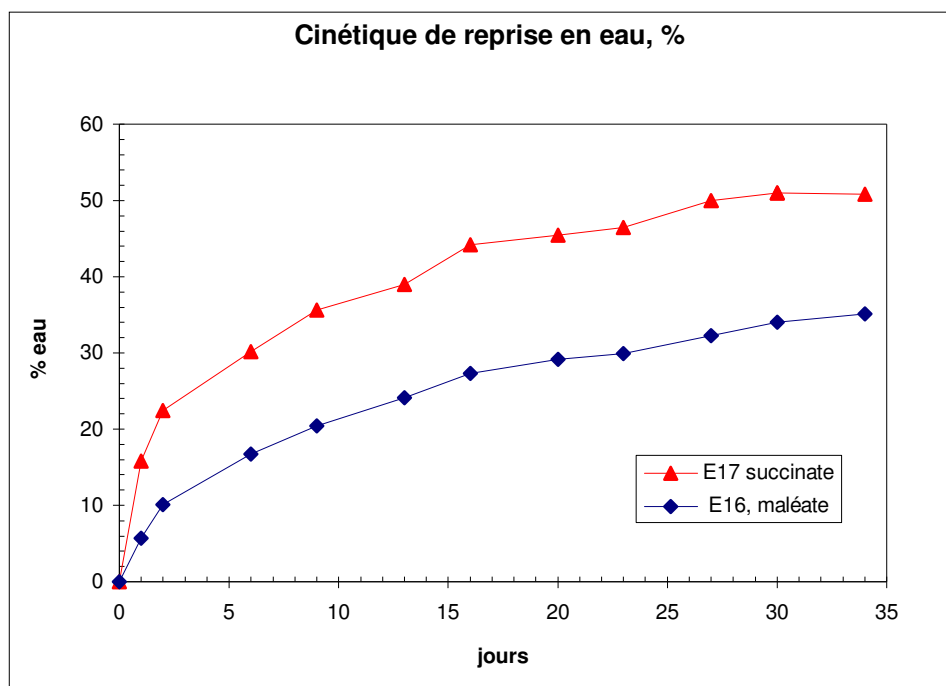


Figure 5.9. Cinétique de reprise en eau pour des films contenant des tensioactifs zwitterioniques

Le pourcentage de l'eau absorbée par rapport au poids initial des éprouvettes en fonction du temps est donné dans le Tableau 5.4.

Tableau 5.4. Cinétique de reprise en eau des films, %

jours	SDS	ESTERS		AMIDES		ZWITTERIONIQUES	
		G1	G2 (succ)	F4	F6 (succ)	E16	E17 (succ)
1	22	9	7	3	8	6	16
9	37	24	25	12	43	20	36
16	42	32	34	18	68	27	44
27	45	37	45	22	88	32	50
34	49	40	55	25	95	35	51

Dans les trois groupes différents de tensioactifs, le pourcentage final est toujours plus élevé pour des films contenant des tensioactifs non réactifs. En faisant le bilan, on peut dire que pour

des tensioactifs réactifs la reprise de l'eau est de 25 à 40 %, et pour des tensioactifs non réactifs comprise entre 49 et 95 % par rapport aux masses initiales des éprouvettes. Une tendance identique a été observée par O.Sindt [8] et O.Soula [9].

L'analyse de ces résultats peut être faite en accord avec celle des résultats de traction des films. Les pourcentages plus élevés pour les succinates peuvent être expliqués par des domaines de tensioactif non réactif ségrégués dans le polymère qui favorisent une absorption d'eau plus importante. Les tensioactifs non réactifs rendent les films plus hydrophiles avec probablement une répartition hétérogène de l'eau dans le film. Dans le cas des tensioactifs réactifs les films reprennent moins d'eau. Rappelons que dans tous les films examinés, la quantité d'électrolytes (NaOH) a été la même.

D'un autre côté, les courbes de cinétique de reprise en eau montrent que l'équilibre d'absorption d'eau n'est pas encore atteint. Il semble que 34 jours est un intervalle de temps trop court pour absorber la quantité maximum d'eau. Ainsi, on peut se demander, si dans un intervalle de temps plus long, les valeurs de pourcentage pour les tensioactifs maléiques pourraient se rapprocher de celles des succiniques.

Par ailleurs, on a mesuré les vitesses d'absorption de l'eau et on peut dire que les succinates favorisent une absorption d'eau plus rapide. De plus, dans le cas de tensioactif zwitterionique succinique (film E17) l'absorption d'eau semble être terminée au bout de 34 jours (Figure 5.9). Pour ce film nous avons appliqué l'équation de Fick pour calculer le coefficient de diffusion d'eau dans le matériau.

La majorité des modèles développés pour la description des cinétiques de diffusion de l'eau dans les composites reposent sur la loi de Fick [10]. Celle-ci est basée sur l'hypothèse d'une proportionnalité entre transfert massique d'un diffusant à travers une unité de surface et son gradient de concentration normalement à cette surface. La formulation la plus générale de la loi de Fick peut s'écrire :

$$\frac{\delta C}{\delta t} = \text{div} (\overrightarrow{D \text{ grad } C}) \quad \text{Equation 5.7}$$

où C - la concentration en diffusant,

t - le temps,

D - le coefficient de diffusion.

Dans le cas d'une plaque ou d'un film (où la surface est beaucoup trop grande par rapport à l'épaisseur), le coefficient de diffusion peut alors être déterminé aisément à partir de l'expression suivante :

$$\frac{M_t}{M_m} = \frac{1}{h} \left(\frac{D_x t}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{Equation 5.8}$$

où D_x - coefficient de diffusion, en mm^2/s ,

M_t - contenu en eau à l'instant t ,

M_m - contenu en eau à l'équilibre,

h - l'épaisseur de film, en mm,

t - temps, en s.

D'où :

$$D_x = \frac{M_t^2}{t} \cdot \frac{h^2}{M_m^2} \cdot \pi \quad \text{Equation 5.9}$$

Le principe de calcul du coefficient de diffusion est montré dans la Figure 5.10. Pente de la portion linéaire initiale de la courbe d'absorption permet obtenir le composant M_t^2/t . Connaissant la quantité d'eau à l'équilibre (M_m) et l'épaisseur de film, on obtient le coefficient de diffusion D_x .

En appliquant la loi de Fick dans le cas de tensioactif zwitterionique succinique **13D** (film E17), nous avons obtenu la valeur du coefficient de diffusion de l'eau dans le copolymère PS/PABu qui est égal à $0.38 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$. La valeur citée dans la littérature [11] pour PS est égale à $0.14 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$.

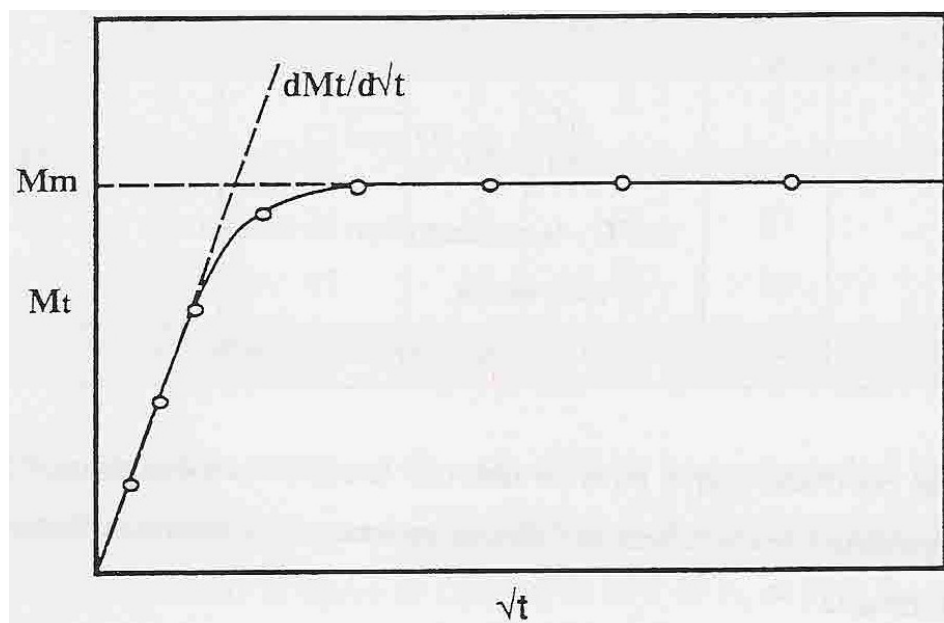


Figure 5.10. Principe de calcul du coefficient de diffusion (loi de Fick)

La loi de Fick permet donc, à partir d'une hypothèse physique simple, de calculer des cinétiques de diffusion ne nécessitant la connaissance que des deux paramètres (D et M_m) directement accessibles expérimentalement. Cette simplicité explique sa très large utilisation pour la modélisation des transports d'eau dans les composites.

Rappelons maintenant notre hypothèse d'une meilleure incorporation des hémiamides dans le polymère par rapport aux autres tensioactifs maléiques (résultats de traction). Est-ce qu'on peut retrouver la même tendance au niveau de la reprise en eau ?

A partir des résultats présentés dans le Tableau 5.4, on voit que le pourcentage le plus important de reprise d'eau est celui des hémiesters maléiques et le plus faible est celui des hémiamides. Dans la Figure 5.11 les trois courbes de cinétique sont présentées pour les films contenant les tensioactifs maléiques. En effet, le même classement des essais est retrouvé, en bon accord avec les essais de traction (Figure 5.7). Nous pouvons donc classer les tensioactifs maléiques en fonction de leur taux d'incorporation en surface, l'hémiamide étant le meilleur parmi les autres:

hémiamides > TA zwitterioniques > hémiesters.

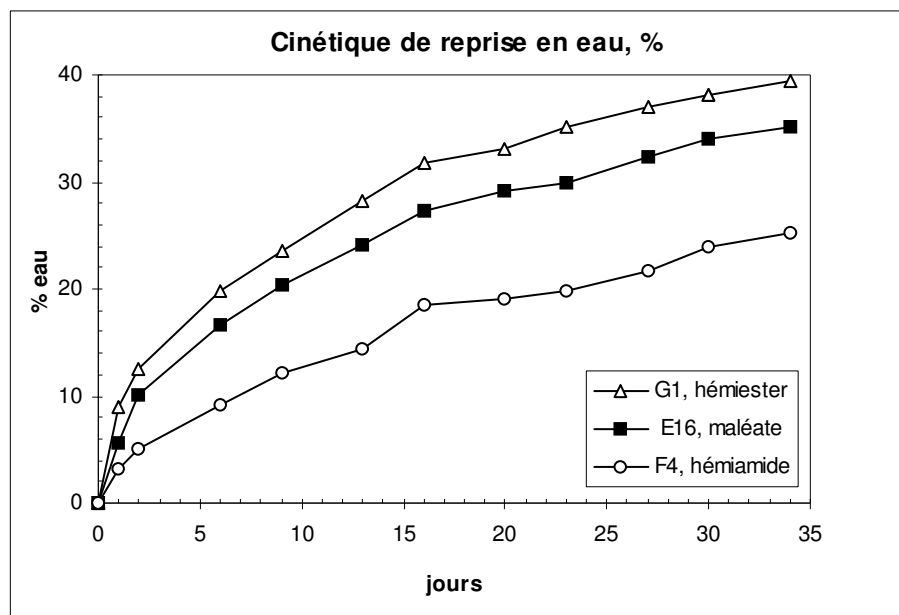


Figure 5.11. Cinétiques de reprise en eau pour les films contenant des tensioactifs maléiques

5.5. CONCLUSION

Les deux expériences concernant les films des latex ont apportés des résultats intéressants et cohérents. Des films, contenant des tensioactifs réactifs, reprennent environ 2 fois moins d'eau que les films avec des homologues non réactifs. On peut expliquer ce phénomène par la présence des domaines où se rassemblent les tensioactifs non réactifs dans le volume des films qui rendent le polymère hétérogène. Connaissant la différence de comportement à la reprise en eau, il nous paraît possible de considérer que les tensioactifs réactifs ne forment pas de tels domaines, mais sont distribués dans le polymère d'une manière homogène, vraisemblablement sous forme copolymérisée.

A notre avis, les domaines de concentration des tensioactifs non réactifs sont aussi à l'origine des propriétés mécaniques différentes en comparaison avec celles des polymères contenant des tensioactifs réactifs.

Ces deux résultats cohérents nous permettent de considérer que finalement les tensioactifs réactifs maléiques sont copolymérisés (au moins partiellement). Mais pour donner une réponse

claire à cette question, il faudrait que les résultats de cette étude des propriétés des films soient bien en accord avec les résultats obtenus par d'autres méthodes.

Trois méthodes différentes (dosage conductimétrique, traction, reprise en eau) montrent que la quantité la plus petite du tensioactif non polymérisé se trouve dans le film avec l'hémiamide maléique. Ces résultats cohérents nous permettent donc de considérer que les hémiamides maléiques sont plus facile à incorporer en surface des particules de polymère par rapport aux hémiesters et tensioactifs zwitterioniques maléiques étudiés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Chainey M., Wilkinson M.C., Permeation through homopolymer latex films, *J Polym Sci* 1985, 23, 2947-2972.
2. Roulstone B.J., Wilkinson M.C., Hearn J. Studies on polymer latex films : II. Effect of surfactants on the water vapour permeability of polymer latex films, *Polym Intl* 1991, 27, 43-50.
3. Winnik M.A., Latex film formation, *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 1997, 2, 192-199.
4. Joanicot M., Wong K., Cabane B., Structure des films de latex, *Double liaison, Physique et chimie des peintures et adhésifs* 1993, N 452-453.
5. Richard J., Film Formation, NATO Advanced Study Institute on "Recent advantages in polymeric dispersions" 1996, 2, 1-26.
6. Brown G.L., Formation of films from polymer dispersions, *J Polym Sci* 1956, 22, 423-434.
7. Gauthier C., Communication personnelle.
8. Sindt O., Propriétés mécaniques de films issus de latex synthétisés en présence de tensioactifs copolymérisables, Thèse, INSA, Lyon, 1997.
9. Soula O., Nouveaux tensioactifs réactifs pour la copolymérisation en émulsion de monomères acryliques, Thèse, UCLB, Lyon, 1997.
10. Chateauminois A.H.O., Comportement viscoélastique et tenue en fatigue statique de composites verre/epoxy. Influence du vieillissement hygrothermique, Thèse, INSA, Lyon, 1991.
11. Brandrup J., Immergut E.H., *Polymer Handbook*, Third edition, John Wiley & Sons, USA, 1989.

CHAPITRE 6

LA QUESTION DU GREFFAGE DES TENSIOACTIFS

Dans ce dernier chapitre nous allons discuter quelques résultats au sujet du greffage des tensioactifs. En reprenant toutes les méthodes utilisées nous tenterons de répondre à la question : est-ce que les tensioactifs maléiques sont sous forme copolymérisée à la surface des particules ? Pour clarifier ce problème les tensioactifs réactifs et non réactifs seront comparés dans la plupart des analyses.

6.1. COMPARAISON DES TENSIOACTIFS MALEIQUES ET SUCCINIQUES EN POLYMERISATION

Les résultats de polymérisation en émulsion du S et de l'ABu n'ont pas montré de différence particulière entre les tensioactifs maléiques et succiniques comme stabilisants. Quatre composés tensioactifs non réactifs (un hémier, un hémiamide, tensioactif cationique et un tensioactif zwitterionique) ont été synthétisés et mis en œuvre en émulsion. Les latex obtenus sont stables avec des granulométries de distribution étroites. Les résultats récapitulatifs sont réunis dans le Tableau 6.1 (les valeurs minimales et maximales sont marquées en gras).

Tableau 6.1. Résultats de polymérisation en émulsion des maléates et succinates

TA	Latex	m TA, g	pH	Coag., %	TS, %	Conv., %	D, nm	PDI	
HEMIESTERS									
HE16	G1	0.75	5.4	6.18	0.78	7.29	89.57	135	0.08
HES16	G2	0.75	5.4	6.49	5.21	8.03	92.81	138	0.10
HEMIAMIDES									
HA16	F4	0.75	5.36	6.32	1.47	8.28	89.93	142	0.07
HAS16	F6	0.75	5.36	7.16	1.24	8.10	87.15	124	0.08
TA CATIONIQUES									
9-16	I5	1.23	8.79	3.59	0	8.15	87.65	128	0.07
10-16	I6	1.24	8.86	3.67	0.75	9.23	100	126	0.09
TA ZWITTERIONIQUES									
12D	E16	1.24	8.86	4.71	5.17	8.85	96.40	142	0.05
13D	E17	1.24	8.86	5.22	1.15	9.92	100	141	0.08

Au terme de la polymérisation en émulsion, nous ne pouvons pas différencier les systèmes réactifs ou non réactifs.

6.2. RMN DU PROTON DES LATEX DANS L'EAU

L'analyse des latex par la RMN du proton dans l'eau a été entreprise afin de rechercher la double liaison du tensioactif maléique si ce dernier n'est pas copolymérisé. Les deux latex stabilisés par des tensioactifs zwitterioniques ont été lavés avant analyse pour retirer tout le tensioactif libre.

Après plusieurs lavages successifs des latex sur les résines échangeuses d'ions la tension superficielle restait toujours vers 60 mN/m, même après 6 à 8 lavages effectués. Nous avons considéré que nous étions toujours en présence d'une lente désorption des tensioactif dans la phase aqueuse.

Pour effectuer un lavage plus efficace nous avons choisi la méthode de l'ultrafiltration tangentielle (appareil Waters Minitan™ System) en utilisant quatre plaques de filtration avec des micropores de 100 nm. Le sérum de latex dilué (1 % de taux de solide) est remplacé en continu par de l'eau bipermutée, soit pour le latex E7 (tensioactif **12D**) 13 litres, tandis que pour le latex E8 (tensioactif **12A**) 2 litres d'eau ont été échangés.

La tension superficielle des latex ultrafiltrés était égale à 71.42 et 72.03 mN/m pour les latex E7 et E8, respectivement. Ces valeurs indiquent qu'il ne reste pas de tensioactif libre dans le latex. Les latex brut (sans traitement) et les latex ultrafiltrés (taux de solide pour E7 égal 1.23%, pour E8 - 4.34%) ont été analysés par la RMN du proton dans l'eau lourde (D₂O).

Les analyses de la RMN ont été confiées à Roger Pétaud et Marie-France Llauro du laboratoire de RMN à Vernaison. Ils ont récemment publié une technique d'analyse des polymères par RMN du proton et RMN du carbone [1]. Ce type d'analyse dans l'eau légère a déjà été tenté par O.Soula [2] et nous avons pris en compte les précautions décrites dans sa thèse, pour effectuer l'analyse.

Dans les spectres RMN des latex brut on devrait voir le tensioactif non polymérisé qui est dans l'eau et la partie mobile (hydrophile) de la molécule du tensioactif présent à la surface ou à l'état greffé, tandis que le polymère lui-même reste non détectable. Dans les latex ultrafiltrés il

n'y a que la partie mobile de la molécule du tensioactif qui devrait être détectée dans les spectres RMN, car tout le tensioactif libre a été enlevé par l'opération de lavage. La présence ou non de la double liaison maléique dans le spectre du latex lavé permettra de conclure si le tensioactif est polymérisé.

Pour le latex ultrafiltré E7 le taux de solide était trop bas (1.23 %). La détection du tensioactif dans le latex était impossible. Pour cette raison nous avons pris le latex E7 lavé sur résines échangeuses d'ions qui a un taux de solide plus élevé. Le spectre de ce tensioactif seul dans le CDCl_3 est présenté dans la Figure 6.1.

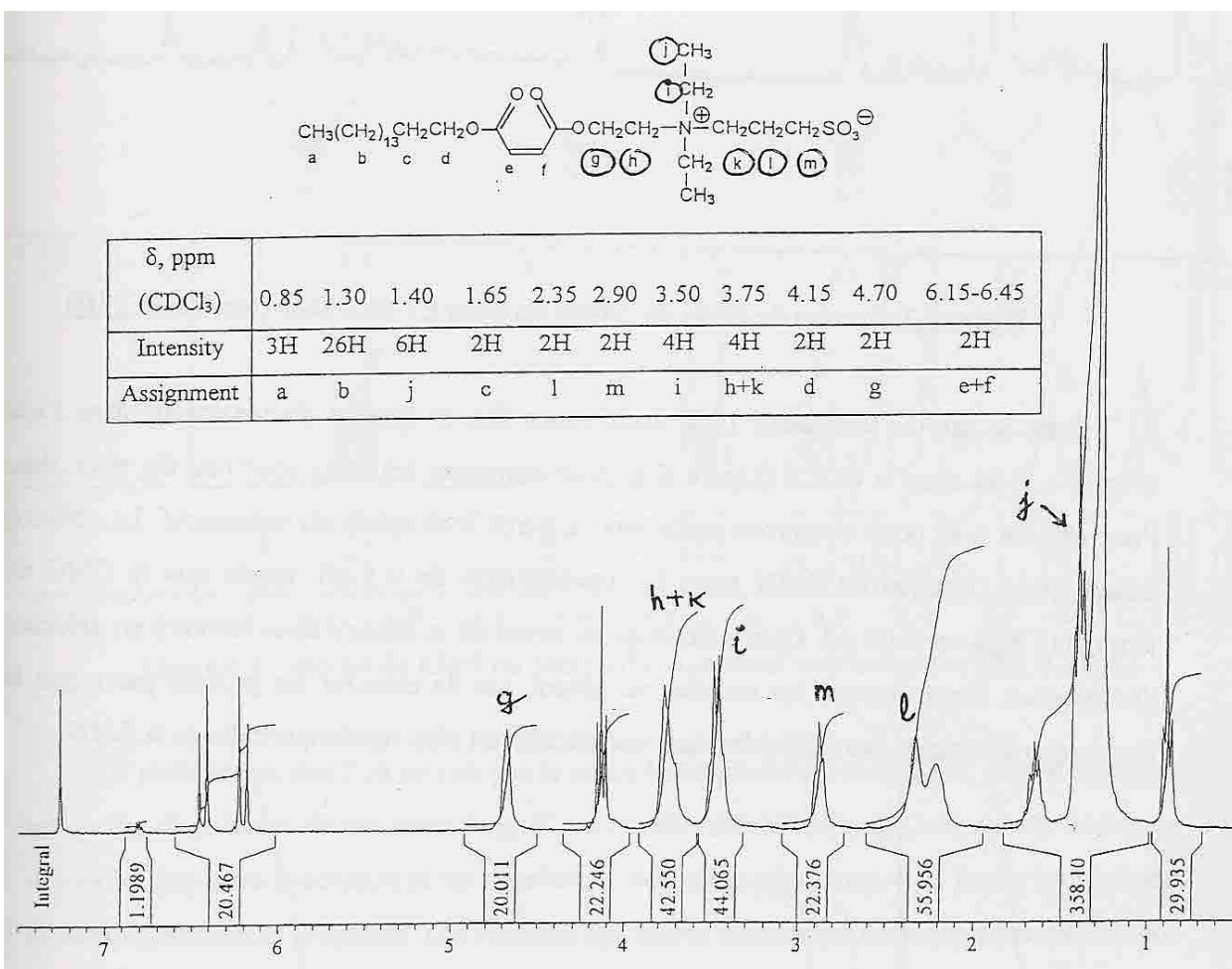


Figure 6.1. Spectre de RMN du proton du tensioactif zwitterionique **12D** (CDCl_3).

Dans le spectre du latex dans l'eau (Figure 6.2) on détecte seulement la partie hydrophile du tensioactif. La partie hydrophobe de la molécule du tensioactif est immobile. La double

liaison maléique non détectée est située dans la partie hydrophobe de la molécule. Dans ce cas il n'est pas possible d'avoir plus d'informations sur la copolymérisation du maléate.

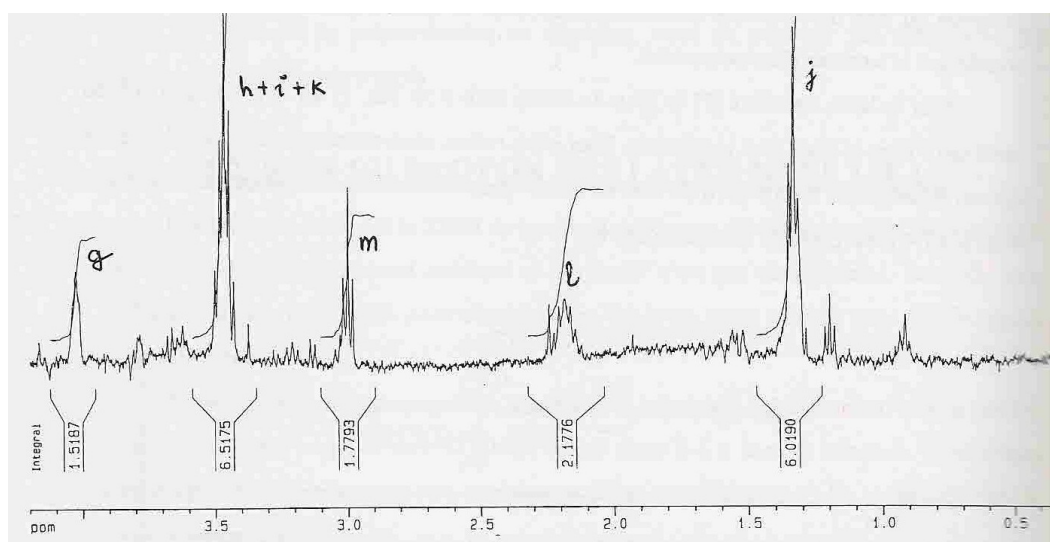


Figure 6.2. Spectre de RMN du proton du latex E7 dans D₂O (tensioactif **12D**)

Dans le cas du tensioactif **12A**, nous avons fait le spectre du tensioactif dans l'eau (Figure 6.3) et dans le CDCl₃ (Figure 6.4) pour comparer les deux spectres. En effet, dans l'eau (Figure 6.4) nous observons seulement la partie hydrophile du tensioactif. La solution utilisée pour l'analyse de RMN est à la concentration de 0.1 g/l, tandis que la CMC du tensioactif **12A** est 0.02 g/l. Ceci indique qu'au cours de la mesure nous sommes en présence des micelles. Normalement, les micelles ne gênent pas de détecter les protons parce que la dynamique d'échange des molécules dans une micelle est plus rapide que celle de la RMN.

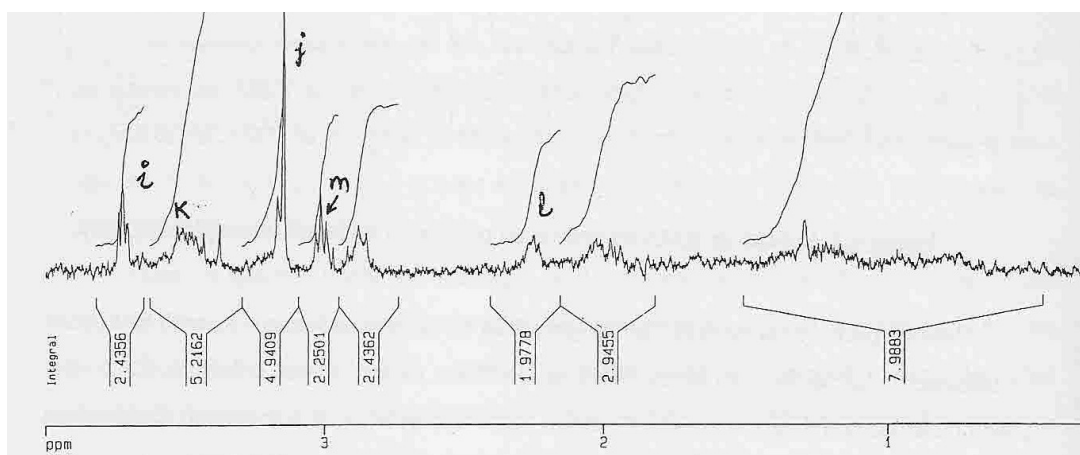


Figure 6.3. Spectre de RMN du proton du tensioactif **12A** dans D₂O

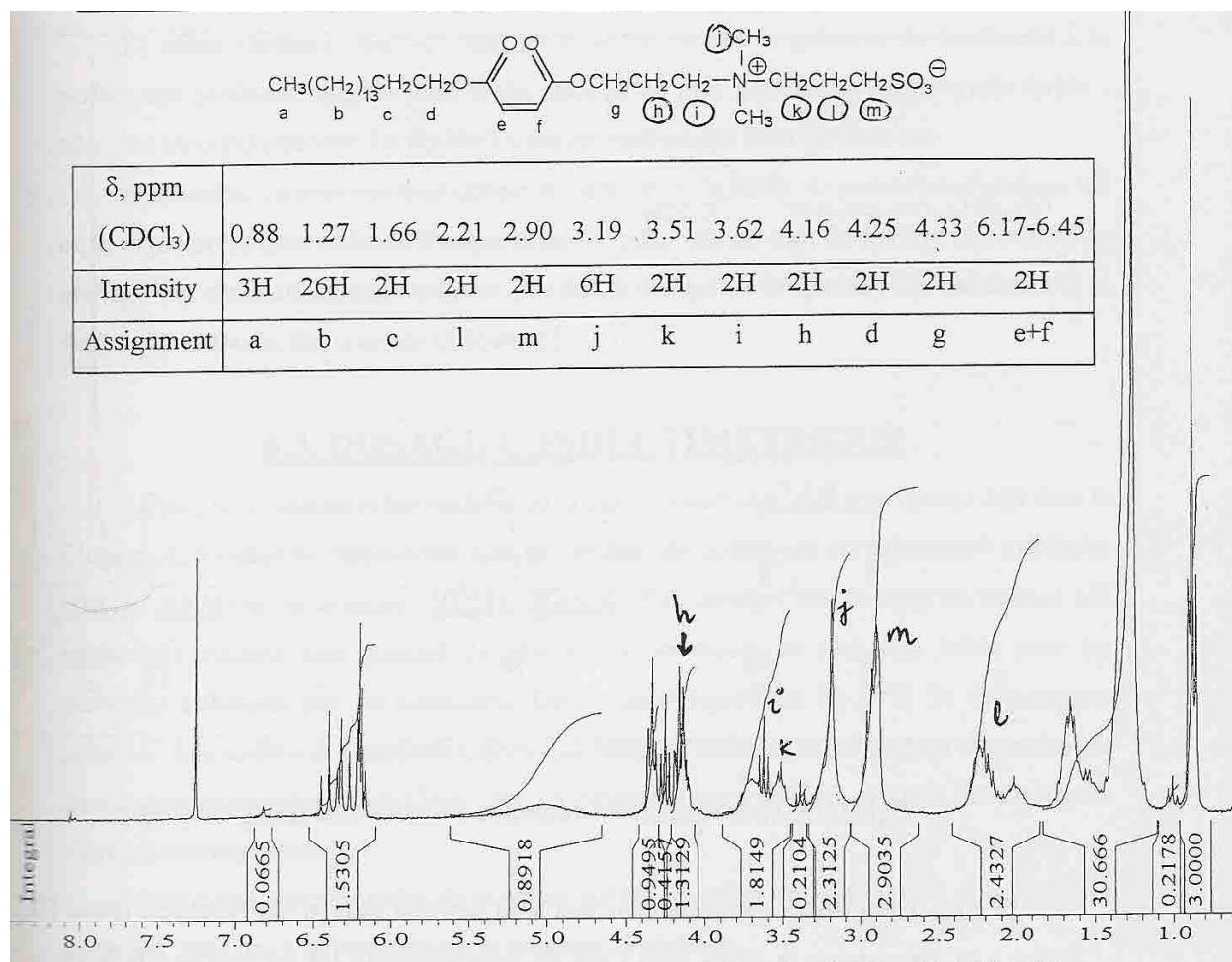


Figure 6.4. Spectre de RMN du proton du tensioactif zwitterionique **12A** (CDCl₃)

Le phénomène, que l'on ne voit pas la partie hydrophobe du tensioactif, peut s'expliquer par l'effet d'un temps de vie assez long d'une micelle zwitterionique. Dans ce cas l'échange des molécules entre la solution et les micelles est beaucoup plus lente, et la partie hydrophobe devient invisible dans le spectre. Les résultats des autres chercheurs dans notre laboratoire ont justifié que dans le cas des tensioactifs zwitterioniques le temps de vie d'une micelle peut durer de 3 à 4 secondes [3]. Cette observation a été faite seulement dans le cas des tensioactifs zwitterioniques. Le spectre de la RMN dans l'eau pour un tensioactif anionique (**HE12**) permet de voir toute la partie hydrophobe de la molécule même en présence des micelles (Figure 6.5).

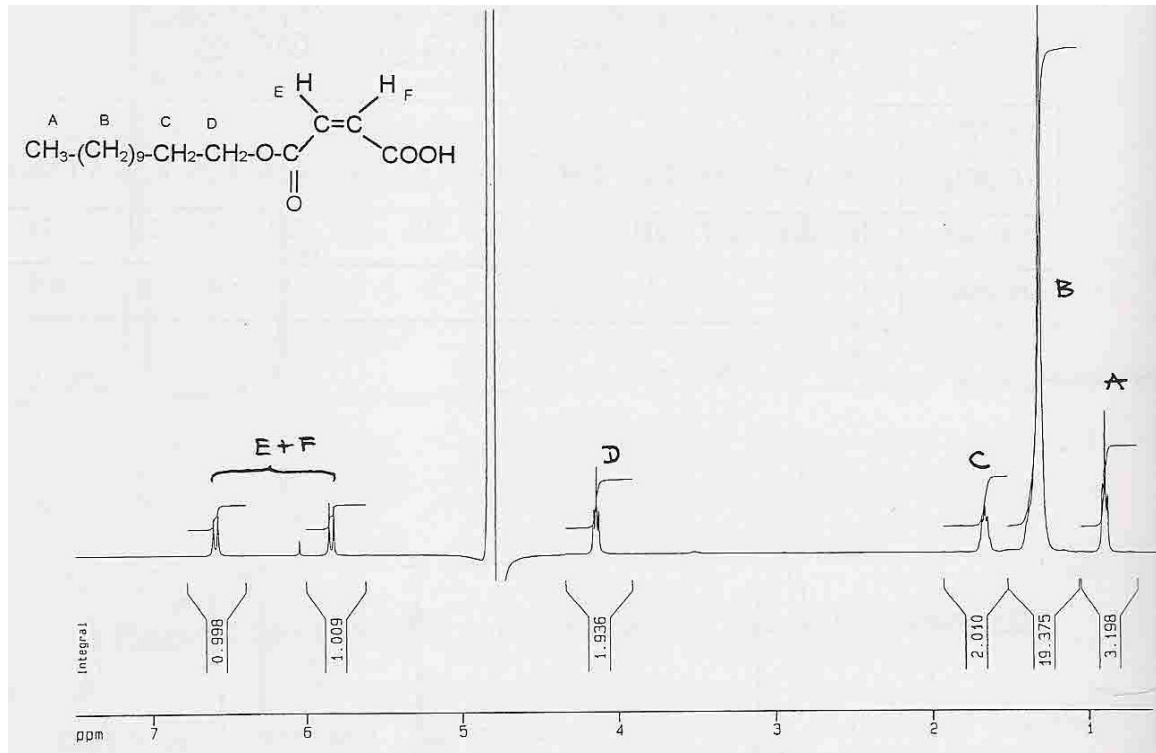


Figure 6.5. Spectre de RMN du proton du tensioactif **HE12** dans D₂O

Si nous retournerons maintenant aux nos latex, comme dans le cas précédent (latex E7, Figure 6.2), l'analyse de la RMN dans l'eau du latex ultrafiltré E8 ne détecte que la partie hydrophile du tensioactif (Figure 6.6).

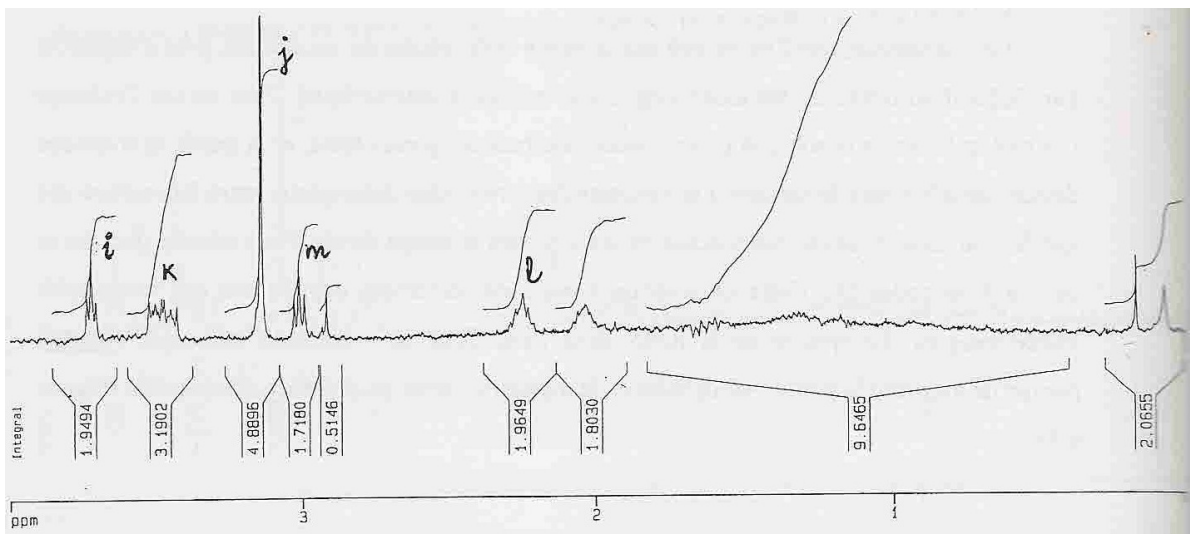


Figure 6.6. Spectre de RMN du proton du latex E8 dans D₂O (tensioactif **12A**)

La même tendance observée dans les deux cas montre la présence du tensioactif à la surface des particules dans les latex lavés, mais on ne peut pas conclure sous quelle forme - adsorbée ou copolymérisée. La double liaison est indétectable dans les deux cas.

Néanmoins, on peut très bien utiliser la méthode de la RMN du proton pour analyser les espèces présentes dans un latex. Puisque le but de cette analyse était de clarifier la question du greffage des tensioactifs, nous n'avons pas fait le dosage de la quantité du tensioactif à la surface (la méthode, élaborée par O.Soula [2]).

6.3. DOSAGE CONDUCTIMETRIQUE

Le but, la procédure et les résultats du dosage conductimétrique sont décrits déjà dans le Chapitre 4. Ici nous ne rappellerons que les résultats en comparant les tensioactifs maléiques (**HE16**, **HA16**) et succiniques (**HES16**, **HAS16**). Les dosages des charges de surface ont tendance à montrer une quantité de groupes carboxyliques un peu plus faible pour les particules stabilisées par les succinates. Cette valeur représente 33 à 52 % du succinate introduit à la surface des particules, alors que pour les maléates la proportion du tensioactif devrait être un peu plus élevée (54-61 %). La différence entre les deux groupes de tensioactifs n'est pas très importante.

Nous avons donc un ordre de grandeur sur les quantités de tensioactif à la surface des particules, mais pas d'information sur la question du greffage.

6.4. SURFACE DES TENSIOACTIFS INCORPORES EN SURFACE DES POLYMERES

A partir des résultats du dosage conductimétrique on peut calculer la surface occupée par un tensioactif à la surface des particules (S_{TA}) et comparer cette surface à celle (A_S) obtenue par mesure de l'adsorption du tensioactif (Chapitre 2). Connaissant les quantités du tensioactif à la surface (données du dosage conductimétrique) et la surface totale du polymère on peut calculer la surface occupée par une molécule de tensioactif (Equation 6.1). Bien sûr, c'est un calcul théorique qui suppose que la couverture de la surface par le tensioactif est égale à 100 %.

$$S_{TA} = S_{1g} / n_{1g} \times N_A = (6 / D \times \rho) / n \times N_A \quad \text{Equation 6.1}$$

où S_{TA} - la surface du tensioactif,

S_{1g} - la surface d'un gramme du polymère, en cm^2 ,

n_{1g} - la quantité des moles à la surface d'un gramme du polymère,

N_A - le nombre d'Avogadro,

D - le diamètre des particules, en cm,

ρ - la densité du polymère.

Les résultats (Tableau 6.2) pour deux tensioactifs **HE16** et **HES16** sont intéressants, si on les compare avec les valeurs d'une simple adsorption des tensioactifs sur le polymère. Il est évident que le tensioactif simplement adsorbé sur le copolymère PS/PABu occupe une surface de 2 à 4 fois plus importante que celle qu'il occupe à la surface des particules du copolymère à l'état incorporé pendant la polymérisation. L'état incorporé peut signifier que le tensioactif est soit adsorbé, soit copolymérisé, soit immobilisé dans les particules de polymère.

Tableau 6.2. Les surfaces des tensioactifs

TA	S_{1g}, cm^2	n_{1g}, mol	$S_{TA}, \text{\AA}^2$ (TA incorporé dans le PS/PABu)	$A_S, \text{\AA}^2$ (TA adsorbé sur PS/PABu)
HE16	4.23×10^5	107×10^{-6}	66	150
HES16	4.14×10^5	88×10^{-6}	78	312

Ces résultats pourrait être une preuve que le tensioactif est placé différemment à la surface des particules dans ces deux cas [3]. Nous imaginons que dans les particules le tensioactif est incorporé d'une telle façon que la partie hydrophobe est bloquée dans le polymère (Figure 6.7).



Figure 6.7. Les surfaces des tensioactifs dans et sur le polymère

Rappelons que ceci est une hypothèse qui peut seulement donner les idées. De plus, ce calcul théorique ne répond pas aux question de la double liaison maléique. Le tensioactif peut être bloqué dans le polymère aussi bien à l'état non copolymérisé. La seule chose que nous pouvons conclure est qu'apparemment le tensioactif mis en œuvre ne stabilise pas le latex par une simple adsorption, mais qu'il est incorporé (copolymérisé ou bloqué) dans le polymère. Si c'est vraiment le cas, on peut comprendre maintenant pourquoi une bonne stabilisation des latex est conférée par les succinates autant que par les maléates.

6.5. ANALYSE ELEMENTAIRE DES POLYMERES

Dans le cas des tensioactifs contenant de l'azote l'analyse élémentaire des polymères a été tentée pour trouver le pourcentage de tensioactif dans le polymère. Après élimination de tout le tensioactif libre par lavage du latex, ce dernier est évaporé, et l'analyse élémentaire est effectuée sur l'extrait sec du latex.

Nous avons fait faire des analyses pour les polymères anioniques. Ces analyses ont été confiées au Service Central d'Analyse du CNRS à Vernaison.

Les quantités du tensioactif anionique (hémiamide) mises en œuvre sont très petites, le pourcentage de l'azote attendu est de l'ordre de 0.2 % par rapport au polymère. Les résultats obtenus indiquent que le pourcentage de l'azote est inférieur à 0.2 % sans plus de précisions car cette valeur est la limite de la sensibilité de l'analyse. En conclusion, on retrouve bien de l'azote dans le cas des particules stabilisées par des hémiamides, sans pouvoir préciser la quantité.

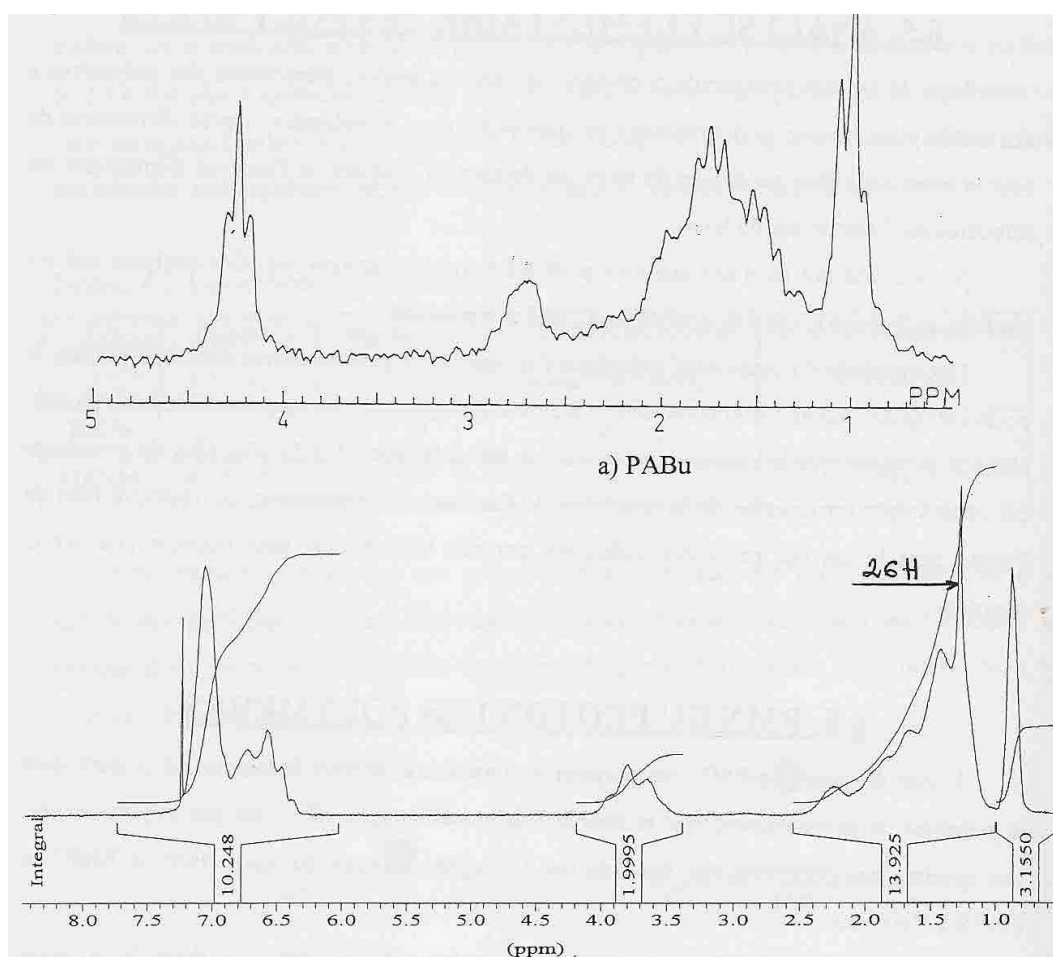
6.6. RMN DU PROTON DES POLYMERES

L'idée des analyses RMN des polymères consistait à détecter le tensioactif présent dans le polymère, et probablement voir la double liaison maléique, si elle n'est pas copolymérisée. Les spectres des polymères ont été faits par Christiane Monnet du laboratoire de RMN du CNRS à Vernaison.

Les spectres de RMN ont été faits pour les extraits secs des deux latex lavés précédemment (G3 et E8).

Le faible pourcentage du tensioactif dans le polymère ne nous permet pas de préciser l'absence de la double liaison maléique. Seul le signal le plus intense du tensioactif, provenant des 26 protons aliphatiques dans le cas du tensioactif **12A** vers 1.3 ppm, peut être détecté dans le spectre du polymère (Figure 6.8, b) par rapport au spectre du copolymère PABu (Figure 6.8, a). Le spectre du tensioactif est présenté au paragraphe 6.2 de ce chapitre.

En plus, à cause du signal très large du PS il n'est pas possible de mettre en évidence la présence possible de la double liaison maléique puisque son déplacement est très proche de celui du PS. L'absence de cette double liaison ne nous permet pas de considérer que le tensioactif maléique est copolymerisé, car la double liaison est indétectable à cause de faible quantité du tensioactif.



b) PS/PABu en présence du tensioactif zwitterionique **12A**

Figure 6.8. Spectres de RMN du proton des polymères (spectre du **12A** est présenté dans la Figure 6.4).

6.7. RESULTATS DE L'ETUDE DES PROPRIETES DES FILMS

Les résultats de l'étude des propriétés des films issus des latex sont les seuls résultats jusqu'à ce moment qui montrent une claire différence entre les maléates et succinates. Les matériaux contenant des tensioactifs succiniques comme stabilisants sont plus résistants, moins déformables et reprennent deux fois plus d'eau par rapport aux matériaux contenant des stabilisants maléiques (voir Chapitre 5).

On peut expliquer ces propriétés par l'état différent des tensioactifs utilisés dans le polymère. Les tensioactifs maléiques sont apparemment copolymérisés ou immobilisés dans le polymère d'une façon homogène ce qui rend le matériau plus déformable et moins hydrophile. Les domaines du tensioactif succinique dans le polymère rendent le matériau plus résistant (l'effet de composite), plus fragile et plus hydrophile.

Ces résultats donnent quelques éléments de réponse, mais pour mettre au point la question du greffage il faut que ils soient compatibles aux résultats obtenus par d'autres analyses.

6.8. CONCLUSION

Dans le tableau récapitulatif (Tableau 6.3) toutes les informations obtenues par différentes analyses des latex et polymères sont réunies.

Malgré tous les efforts faits pour résoudre le problème du greffage, il est évident que la plupart des analyses ne répond pas à la cette question. Donc nous ne pouvons pas donner une réponse nette. Il est clair que ceci n'est pas une question simple et facile à répondre.

A partir des résultats des propriétés des films on pourrait considérer que les tensioactifs maléiques se retrouvent à l'état copolymérisé dans le polymère. Mais cela est seulement la première indice que nous avons pu tirer de tout le spectre des analyses effectuées.

Tableau 6.3. (récapitulatif)

Méthode	Conclusion	Répond (+) ou pas (-) à la question
Polymérisation	Bonne stabilisation des latex	-
RMN du proton des latex	Trouve le tensioactif à la surface	-
Dosage conductimétrique	Estime la quantité du tensioactif à la surface	-
Comparaison des surfaces des TA adsorbés ou incorporés dans le polymère	La surface du TA sur ou dans le polymère	±
Analyse élémentaire des polymères	Les quantités des TA analysées < la sensibilité de l'analyse	-
RMN du proton des polymères	Les quantités des TA analysées < la sensibilité de l'analyse	-
Propriétés mécaniques des films	Matériaux ayant les propriétés mécaniques différentes	+
Reprise en eau	2 fois plus importante pour les polymères succiniques	+
Bilan		±

Peut être que des autres analyses, par exemple, spectres d'IR ou un fractionnement du polymère par une extraction au méthanol pour séparer les oligomères, pourrait de donner quelques informations supplémentaires.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Llauro M.F., Pétiard R., Hidalgo M., Guillot J. and Pichot C., NMR Techniques in Emulsion Polymer Investigation, Macromol Symp 1995, 92, 117-132.
2. Soula O., Nouveaux tensioactifs réactifs pour la copolymérisation en émulsion de monomères acryliques, Thèse, UCLB, Lyon, 1997.
3. Graillat C., Communication personnelle.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

La polymérisation en émulsion, procédé industriel très employé, connaît aujourd'hui le développement de nouvelles générations de tensioactifs dits réactifs. Notre étude a été basée sur les tensioactifs réactifs comportant une fonction réactive issue de l'anhydride maléique. Le but était de lier chimiquement les tensioactifs réactifs au polymère par une liaison covalente ce qui pouvait apporter une meilleure stabilité des latex.

Ce travail de thèse a consisté à synthétiser et caractériser des tensioactifs réactifs dérivés de l'anhydride maléique, et à les utiliser comme stabilisants dans la polymérisation en émulsion du styrène et de l'acrylate de butyle. L'un des objectifs était de comparer les tensioactifs réactifs et ses analogues non réactifs pour tenter de répondre à la question du greffage des tensioactifs dans le polymère. Les latex obtenus sont soumis à des tests de stabilité. Finalement, la formation de films des latex préparés a été effectuée et leur propriétés étudiées par des tests mécaniques et par absorption d'eau.

Une large variété de tensioactifs a été synthétisée. Trois groupes des tensioactifs réactifs maléiques - anioniques, cationiques et zwitterioniques - ont été étudiés. La synthèse commence toujours par l'ouverture du cycle de l'anhydride maléique avec des alcools ou des amines gras. Après la neutralisation des hémiesters ou hémiamides obtenus par une base inorganique on a accès à une série de tensioactifs anioniques. La fonctionnalisation des hémiesters obtenus par un composé d'amine tertiaire et la quaternarisation suivante permettent d'obtenir les tensioactifs cationiques ou zwitterioniques. Les synthèses sont faciles et rapides dans le cas des tensioactifs anioniques. Des difficultés sont apparues pour synthétiser les tensioactifs zwitterioniques, puis la purification des ces tensioactifs est assez délicate. Le problème le plus important était l'isomérisation des produits en isomères *trans* favorisée par les températures élevées (supérieures de 70°C) ou un temps de quaternarisation trop long (plus de 24 heures).

Quelques tensioactifs non réactifs, ayant une structure analogue, ont été synthétisés également ce qui nous a permis de comparer l'efficacité des tensioactifs étudiés dans la polymérisation.

Dans un premier temps, nous avons testé les tensioactifs préparés dans la polymérisation en réacteur fermé. L'ensemble des expériences a montré que les tensioactifs maléiques et succiniques offraient une bonne stabilisation du colloïde.

Ensuite nous avons engagé les différents tensioactifs dans la polymérisation en émulsion ensemencée. Des latex stables et monodisperses ont été préparés en polymérisation en émulsion du mélange des deux monomères - styrène et acrylate de butyle. La bonne maîtrise des conditions opératoires est nécessaire pour obtenir des latex stables pendant la polymérisation. On n'observe pas de différence importante entre les tensioactifs réactifs et non réactifs dans la polymérisation. Puisque beaucoup de tensioactifs ont été étudiés en polymérisation, nous considérons que les résultats similaires et reproductibles montrent définitivement l'efficacité des tensioactifs maléiques et succiniques comme stabilisants des émulsions en polymérisation radicalaire.

Les tests de stabilité ont été effectués pour la plupart des latex préparés qui bénéficient la stabilisation électrostatique. L'addition des électrolytes augmente la force ionique dans le milieu et écrante les charges des particules. En général, tous les latex obtenus sont sensibles aux électrolytes et aux cycles gel-dégel. Les latex stabilisés par les tensioactifs cationiques semblent avoir une meilleure résistance aux électrolytes par rapport aux autres latex. Seulement un latex (E15) contenant le tensioactif zwitterionique **12D** résiste à l'addition des électrolytes et même au cycle gel-dégel. Nous n'avons pas pu trouver une explication raisonnable, probablement c'est une structure optimale du tensioactif qui permet une excellente stabilisation du latex même dans des conditions sévères.

Nous pouvons donc en conclure en manière générale que les latex préparés avec les tensioactifs réactifs ou non réactifs sont sensibles aux électrolytes et aux cycles gel-dégel. Ceci indique que les tensioactifs réactifs n'apportent pas une meilleure stabilité des colloïdes.

Nous avons porté notre attention sur la couverture des particules des latex par des tensioactifs. Les dosages conductimétriques des latex stabilisés par les tensioactifs réactifs et non

réactifs nous ont permis de connaître le pourcentage de tensioactif à la surface de particules. 33 à 68% du tensioactif anionique mis en jeu ont été retrouvés à la surface, pourtant on ne note pas la différence essentielle attendue pour les maléates et succinates. Ceci nous permet de considérer que les colloïdes sont stabilisés par une forte adsorption des tensioactifs - réactifs ou non - à la surface du polymère, plutôt que par un greffage covalente.

L'étude des propriétés mécaniques entre les polymères contenant les tensioactifs réactifs ou non réactifs a montrée quelques différences. On trouve la même tendance dans les trois cas des tensioactifs (hémiesters, hémiamides et tensioactifs zwitterioniques) - les films avec les tensioactifs réactifs sont un peu moins résistants aux contraintes mécaniques, mais plus déformables en comparaison avec les polymères contenant les tensioactifs non réactifs. Nous pensons que les domaines de concentration des tensioactifs non réactifs dans le polymère sont à l'origine des propriétés mécaniques différentes.

Quant à la reprise de l'eau, les films contenant les tensioactifs maléiques reprennent de 25 à 40% d'eau au bout de 5 semaines, tandis que dans le cas des tensioactifs non réactifs la quantité d'eau absorbée est deux fois plus élevée (50 à 95%). En utilisant les tensioactifs réactifs, la résistance des films à l'eau est nettement améliorée, puisque les films à base de tensioactifs réactifs sont plus homogènes.

Enfin, les deux séries des résultats (propriétés mécaniques et reprise en eau) sont cohérentes, et ils peuvent être expliquées de la même façon. Nous considérons que les domaines du tensioactif succinique dans le polymère rendent le matériau plus résistant (l'effet de composite), plus fragile et plus hydrophile. Tandis que les tensioactifs maléiques sont apparemment copolymérisés ou immobilisés dans le polymère d'une façon homogène ce qui rend le matériau plus déformable et moins hydrophile.

Par trois méthodes différentes (dosage conductimétrique, traction, reprise en eau) on a trouvé que la quantité la plus petite du tensioactif non polymérisé se trouve dans le film avec l'hémiamide maléique. L'hémiester maléique semble être le mieux incorporé en surface du polymère par rapport aux hémiesters et tensioactifs zwitterioniques maléiques étudiés.

Nous avons tenté de répondre à la question du greffage des tensioactifs réactifs. L'idéal serait d'avoir le tensioactif réactif lié chimiquement au polymère. Mais le tensioactif réactif peut être également adsorbé à la surface des particules, ou immobilisé dans le polymère sans être lié par une liaison covalente, ou encore enterré à l'intérieur des particules pendant la polymérisation.

La plupart des analyses effectuées (stabilisation des latex, RMN du proton des latex dans l'eau, dosage conductimétrique, analyse élémentaire des polymères, RMN du proton des polymères) ne permettent pas de trancher le problème du greffage. A partir de dosage des charges à la surface, on peut tirer plutôt la conclusion contraire - que les particules sont stabilisés par les tensioactifs adsorbés à la surface.

Seuls les tests mécaniques sur les films et la reprise en eau montrent une différence claire entre les tensioactifs réactifs et non réactifs. On voit bien que l'utilisation des tensioactifs réactifs apporte une amélioration de la sensibilité des polymères à l'eau.

A partir des résultats obtenus tout au cours de notre étude, nous ne pouvons pas tirer des conclusions strictes à propos du greffage des tensioactifs maléiques, mais nous avons quelques indices que les tensioactifs maléiques soient copolymérisés en surface des particules.

ANNEXES

ANNEXE 1

Project of publication submitted to LANGMUIR

11.03.98

Hemiesters and Hemiamides of Maleic and Succinic Acid : Synthesis and Application of Surfactants in Emulsion Polymerization with Styrene and Butyl Acrylate

S.Abele*, C.Graillat**, A.Zicmanis*, A.Guyot**

*University of Latvia, 19, Boulevard Rainis, Riga, LV-1586, LATVIA

**LCPP/CNRS-CPE Bât. 308F, 43, Bd du 11 Novembre 1918, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex, FRANCE

ABSTRACT

Hemiesters and hemiamides of maleic acid with different length of hydrophobic alkyl chain ($R=C_8H_{17}$, $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{16}H_{33}$) have been synthesized and used in the emulsion polymerization of styrene and butyl acrylate. The same polymerization experiments have been carried out using nonreactive surfactants with analogue structure. The chemical structure of surfactants has been confirmed by 1H NMR. Melting point and critical micelle concentration (CMC) for synthesized surfactants were measured. All investigated surfactants are providing good stability of styrene/butyl acrylate latices. As a reference, styrene/butyl acrylate latex prepared with SDS is used.

The amount of surfactant grafted on the particles of the final latex has been estimated by conductimetric titration. 33-68% of surfactant used in emulsion polymerization were found onto the surface of latex particles. Electrolyte addition and freeze/thaw cycle cause flocculation of latices.

Glass transition temperatures for polymers have been found between 13-22°C.

KEY WORDS

Emulsion polymerization, reactive surfactants, hemiesters of maleic acid, hemiamides of maleic acid.

INTRODUCTION

The use of the reactive surfactants in emulsion polymerization is expected to lead to several advantages, which have been described previously (**1, 2**). The surfactants derived from maleic acid have a very important additional advantage - they are not able to homopolymerize (**3**). Being polymerizable surfactants they are giving only copolymers with used monomers in emulsion polymerization. Besides that, maleates seem to be very reactive, providing high level of incorporation of surfactant during the copolymerization process (**4**). This makes reactive maleates as perspective surfactants for the improvement of surface characteristics of latices.

The synthesis of different polymerizable surfactants derived from maleic acid, their characteristics of surface activity, the first experiments in emulsion polymerization (**3-12**), as well as, the analysis of surface covering (**4, 11**) have been described. The present paper is focused on comparison of the simplest reactive maleates - hemiesters and hemiamides - with the corresponding nonreactive succinates as similar surface active agents. Hemiamides of maleic acid have been used in styrene/butyl acrylate emulsion polymerization for the first time.

Hemiesters and hemiamides of maleic acid with different length of hydrophobic alkyl chain ($R=C_8H_{17}$, $C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{16}H_{33}$) were synthesized in this work and used in the emulsion polymerization of styrene and butyl acrylate. Possibly there is an optimal number of carbon atoms in the hydrophobic chain to provide the best stability for the obtained latices. Previously $R=C_{17}H_{35}$ was found to be an optimal alkyl chain for emulsion stabilization, using cationic reactive maleates with a similar chemical structure (**10**).

The same polymerization experiments have been carried out using surfactants, derived from succinic acid, to estimate the reactivity of maleic surfactants. The succinates have analogue structure, only they do not contain any reactive double bond. Comparison of the results of emulsion polymerization for maleates and succinates is interesting, because the obtained characteristics are quite similar.

EXPERIMENTAL

Materials

All experiments were performed with deionized water. Styrene (Aldrich) and butyl acrylate (Aldrich) were distilled under vacuum and stored at -20°C . All the other materials from Aldrich - maleic anhydride, succinic anhydride, fatty amines and alcohols (ROH , RNH_2 , where $\text{R} = \text{C}_8\text{H}_{17}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$), sodium dodecyl sulfate and solvents (heptane, ethanol, chloroform) - or from Acros - sodium hydroxide, potassium persulfate - were used as received.

Synthesis of Surfactants

A/ Hexadecylester of Maleic Acid (HE16) (according to Hamaide and Zicmanis (8))

Maleic anhydride (49.03 g; 0.50 mole) and 1-hexadecanol (121.22 g; 0.50 mole) were stirred in a melted state at 80°C for one hour. Heptane (150 ml) was added to the homogenous reaction mixture and stirred for 15 min at 80°C . The solution was left at room temperature for three hours, then at 15°C for two more hours, with stirring from time to time.

The precipitate formed was collected and recrystallized from heptane (150 ml). White bright crystals of monohexadecylmaleate (151.52 g; 89 %) were obtained with m.p. $71-72^{\circ}\text{C}$ (in lit. (5) m.p. $71-71.5^{\circ}\text{C}$). ^1H NMR (Figure 1, Bruker AC, 250 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) :

0,88 (t, 3H, CH_3); 1,26 (m, 26H, $(\text{CH}_2)_{13}$); 1,72 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$);

4,28 (t, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$); 6,35-6.50 (q, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $\Gamma^3_{\text{cis}}=13$ Hz).

Other maleates - octylester (HE8), decylester (HE10) and dodecylester (HE12) - were prepared in a similar way, and their characteristics are collected in Table 1.

B/ Hexadecyl Ester of Succinic Acid (HES16)

Succinic anhydride (25.02 g; 0.25 mole) and 1-hexadecanol (60.85 g; 0.25 mole) in 1,4-dioxane (75 ml) were stirred at 80°C for 15 hours. The solution was left at room temperature to crystallize. The precipitate formed was collected, dried and recrystallized from ethanol. White bright crystals of monohexadecylsuccinate (64.37 g; 75 %) were obtained with m.p. $62-63^{\circ}\text{C}$. ^1H NMR (Figure 2, CDCl_3 , δ , ppm) :

0,88 (t, 3H, CH_3); 1,26 (m, 26H, $(\text{CH}_2)_{13}$); 1,62 (m, 2H, $\beta\text{-CH}_2$);

2.62-2.68 (m, 4H, $2(\text{CH}_2\text{-CO})$); 4.09 (t, 2H, $\alpha\text{-CH}_2$).

C/ Hexadecylamide of Maleic Acid (HA16)

Maleic anhydride (49.03 g; 0.50 mole) and catalyst - 4-dimethylaminopyridine (DMAP, 0.30 g) were dissolved in chloroform (300 ml) at 60°C. Solution of 1-hexadecylamine (120.73 g; 0.50 mole) in chloroform (100 ml) was slowly added. Reaction mixture was stirred at 60°C for 1 hour 40 min. The solution was left at room temperature to crystallize. The precipitate formed was collected, and without drying recrystallized from ethanol (200 ml). White crystals of monohexadecylamide (152.83 g; 90 %) were obtained with m.p. 100-101.5°C. ¹H NMR (Figure 3, DMSO, δ, ppm) :

0.86 (t, 3H, CH₃); 1.25 (m, 26H, (CH₂)₁₃); 1.48 (m, 2H, β-CH₂);

3.17 (q, 2H, α-CH₂); 6.18-6.44 (q, 2H, -CH=CH-, I³cis=5 Hz).

All the other hemiamides of maleic acid - octylamide (HA8), decylamide (HA10) and dodecylamide (HA12) -were prepared in a similar way. For characteristics of obtained hemiamides see Table 1.

D/ Hexadecylamide of Succinic Acid (HAS16)

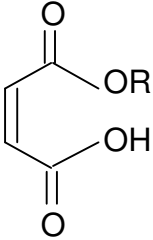
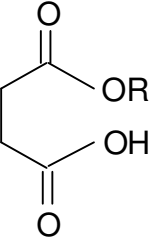
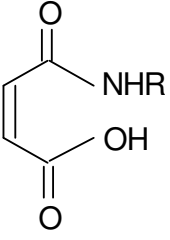
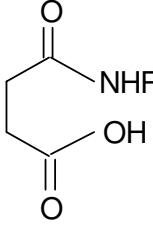
Succinic anhydride (10.00 g; 0.10 mole), catalyst - 4-dimethylaminopyridine (DMAP, 0.10 g) and 1-hexadecylamine (24.15 g; 0.10 mole) were dissolved in 1,4-dioxane (400 ml) and stirred at 80°C for 16 hours. Reaction mixture was left at room temperature to crystallize. The precipitate formed was collected, and without drying recrystallized from ethanol (100 ml). White crystals of monohexadecylamide succinate (26.81 g; 79 %) were obtained with m.p. 94-95°C. ¹H NMR (Figure 4, DMFA, δ, ppm) :

0.88 (t, 3H, CH₃); 1.29 (m, 26H, (CH₂)₁₃); 1.47 (m, 2H, β-CH₂);

2.39-2.55 (m, 4H, 2(CH₂-CO)); 3.13 (q, 2H, α-CH₂); 7.42 (s, 1H, H-N).

The chemical structure of obtained surfactants, abbreviations used throughout the paper, as well as, experimental yield of the reactions and melting point data are presented in Table 1.

Table 1. Chemical structure and characteristics of synthesized surfactants (SF)

					
HE R	HES R	HA R	HAS R		
where R =8 for C ₈ H ₁₇ , =10 for C ₁₀ H ₂₁ , =12 for C ₁₂ H ₂₅ , =16 for C ₁₆ H ₃₃					
SF	R	Molecular weight, g/mol	Melting point, °C	Yield, %	Purity, %
HE8	C ₈ H ₁₇	228.28	33-34	61	100
HE10	C ₁₀ H ₂₁	256.33	43-44	82-86	100
HE12	C ₁₂ H ₂₅	284.38	58-59	94	100
HE16	C ₁₆ H ₃₃	340.49	71-72	89	100
HES16	C ₁₆ H ₃₃	342.51	62-63	75	90
HA8	C ₈ H ₁₇	227.30	82.5-84	64	100
HA10	C ₁₀ H ₂₁	255.35	88-89	71	100
HA12	C ₁₂ H ₂₅	283.40	92-93	86	100
HA16	C ₁₆ H ₃₃	339.51	100-101.5	90	100
HAS16	C ₁₆ H ₃₃	341.52	94-95	79	93
SDS (Aldrich)	C ₁₂ H ₂₅	288.38	204-207	-	98

Critical Micelle Concentration (CMC) Measurements

The CMC were determined by surface tension measurements (by the Wilhelmy plate method using a KRUSS K12 processor tensiometer).

Hydrolysis (Preliminary Tests)

Hemiester HE16 (0.75g, 2.20 mmol) or hemiamide HA16 (0.47 g, 1.38 mmol) have been put together with NaOH in water solution in the conditions similar to those of polymerization (24 hours at 70°C in 150 ml of water). Molar excess of NaOH was used to solubilize surfactants. It is the same as in polymerization experiments - 1 : 1.22-1.25 (surfactant : NaOH). In one case (a) after addition of a small amount of conc.HCl products were extracted by chloroform, or collected after water evaporation in other case (b). The degrees of hydrolysis were calculated from ^1H NMR spectra.

Emulsion Polymerization

1) Preparation of Polystyrene (PS) Seed Latex

The polymerization is performed under nitrogen at 70°C with a mechanical stirring at 250 turns/min. 995 g of deionized water, 1.5 g of anionic surfactant SDS and 1 g of sodium hydrogen carbonate NaHCO_3 were introduced in a 1000 ml polymerization reactor and left for degassing by nitrogen during approximately 1 hour at 70°C. Then 100 g of distilled styrene were added. The emulsion polymerization was started by the addition of 0.75 g of initiator - $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dissolved in 5 g of water. Process was finished after 4 hours, then particle size and final conversion were determined.

Before using in seed-feed polymerization obtained seed latex was washed on ionic exchange resins (see ch. Washing of Latices).

2) Seed-feed Polymerization

Small amount of surfactant and NaOH (18-20% from amount calculated for polymerization) were dissolved in 75 g of deionized water at 70°C and introduced in 250 ml reactor together with 50 g of PS seed latex. After degassing by nitrogen during 20 min, 2 g of distilled monomer (styrene/butyl acrylate=1/1) was added and latex left approximately 3 hours at room temperature, with a stirring rate 160 turns/min.

The solution of surfactant and NaOH in water (70 g) was prepared and degassed for 30 min. Then temperature in reactor was raised up to 70°C, rate of stirring - up to 220 turns/min. Polymerization process begins in nitrogen atmosphere at 70°C by addition of initiator KPS (0.15

g dissolved in 2.5 g of water). At the same moment addition of prepared solution of surfactant (with a rate 15-18 ml/hour) and 12 g of monomer (with a rate 3 ml/hour) was started. In 4 hours addition was finished. During the fifth hour of polymerization, another portion of KPS (0.15 g) was introduced. Polymerization was left to finish the process for 15 hours, giving totally 20 hours of polymerization. The particle size and conversion measurements were performed.

Detailed amounts of components used in each experiment are presented in Table 4.

Characterization of Latices

Particle diameter D was measured by dynamic light scattering with an Auto Sizer LO-C (Malvern Instruments). Polydispersity of the particle diameters is calculated automatically. It is considered, that emulsion is monodisperse when the polydispersity index PDI is lower than 0.1.

Conversion was determined by mass difference of a sample taken before and after evaporation of liquid phase. The sample was dried and the residual polymer was weighed. Conversion of the monomer was calculated.

Washing of Latices

Mixture of cationic and anionic exchange resins was used for latex washing. The obtained latex was diluted down to solid content 1-2 %. The latex was agitated together with resins at least for 2 hours, then filtered on silica wool. The surface tension and conductivity of latex were measured. The latex was washed again with a fresh portion of resins, in case of necessity. It was considered, that latex is sufficiently washed, if surface tension had reached 70 mN/m and conductivity - less than 10 μ S.

Conductimetric Titration

After washing, the solid contents of latices were verified. Solid content should stay between 1-2 %. 20-40 g of latex were diluted by water in the conductimetric cell, degassed approx. during 30 min, then titrated with 0.01 N NaOH in order to find the amount of strong acids, associated to charges SO_4^- coming from KPS. The weak acids (COO^-) coming from surfactant were back-titrated with 0.01 N HCl after neutralization of the excess of the base - NaOH. Volume of the used hydrochloric acid and of the base allows to calculate amount and

density of charges. In the present work only amount of carboxylic groups (COO^-) had been calculated.

Glass Transition Temperature Measurements

Glass transition temperatures (T_g) of polymers were determined by differential scanning calorimeter (DSC, TA Instruments). Heating rate for all samples was $5^\circ\text{C}/\text{min}$. T_g was taken at the midpoint of the inflection during the second scan.

Stability tests

To 0.5 g of latex the same amount of electrolyte solution was added. 0.1 M MgSO_4 , 0.1 M NaCl , 0.5 M NaCl and 1.0 M NaCl were tested. Immediate flocculation or flocculation after some time were observed visually.

For freeze/thaw test, small amount of surfactant (1-2 ml) was kept in -20°C for 24 hours. After another 24 hours at room temperature, the flocculation of latex sample was observed.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis of Surfactants

Monoalkylesters of maleic acid have been obtained by acylation of fatty alcohols with corresponding hydrophobic chain length by maleic anhydride (**5**, **8**). Maleic anhydride is very reactive, during the reaction temperature has to be lower than 100°C , otherwise double bond could isomerise and form fumarate derivative instead of maleate. *Cis*- and *trans*-isomers may have very different reactivity. Marvel et al. reported that fumarate had higher reactivity than maleate (**12**).

Previously described method (**8**) for the synthesis of known hemiester of maleic acid was used in this work. It was necessary to make important changes (solvent, temperature, reaction time, catalyst) in experimental method to obtain other surfactants. For succinic surfactants, succinic anhydride was used for acylation of fatty alcohols instead of maleic anhydride.

It was necessary to change the solvent to obtain hexadecyl ester of succinic acid, because succinic anhydride is not soluble in heptane, used in case of maleic anhydride. 1,4-Dioxane was chosen as the best solvent. Reaction time has been increased, since succinic anhydride is less

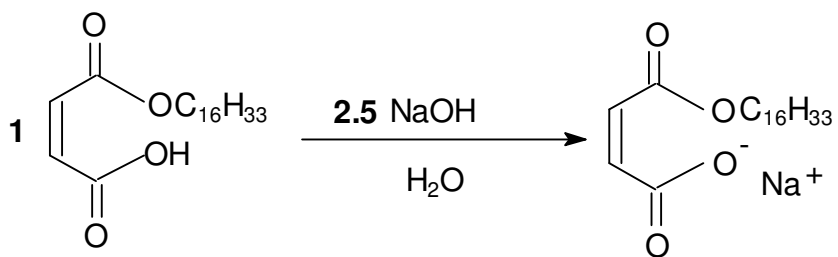
reactive than maleic anhydride. Finally it was found, that even 15 hours is not enough to complete the reaction, and the product still contained $\leq 10\%$ of initial products - hexadecanol and succinic anhydride, which didn't disappear by double crystallization (dioxane and ethanol).

In case of hexadecylamine, we have used again another solvent (chloroform) as well as 4-dimethylaminopyridine (DMAP) as a catalyst for acylation. The reaction was very fast and exothermic. The pure product was obtained from recrystallization from ethanol.

1,4-Dioxane has been used for synthesis of succinic hemiamide, like in case of succinic hemiester. There was still 7% of initial hexadecylamine left, even using catalyst DMAP and performing reaction during 16 hours.

Critical Micelle Concentration (CMC) Measurements, Neutralization of Surfactants

All obtained surfactants were not soluble in water because of their high hydrophobicity, which comes from the long alkyl chains. For polymerization experiments, as well as, for CMC measurements neutralization of carboxylic surfactants by NaOH or NaHCO₃ has to be done before (Scheme). We have chose NaOH because NaHCO₃ do not provide good enough solubilisation of surfactants. Various concentrations of surfactant solution in water (from 5 g/l down to 0.5 g/l) and various molar ratios surfactant : NaOH (from 1/1 up to 1/2.5) have been tried in order to solubilize the surfactants. Still some solutions have remained turbid, becoming completely clear only after heating (up to 50-60°C).



Scheme. Neutralization of a maleic hemiester surfactant HE16

The possible hydrolysis of maleic hemiesters in the presence of strong base has been discussed (13). In case of hydrolysis surfactant has to lose its long alkyl chain and can not be more surface active. We have checked the stability of hemiester HE12 by ¹H NMR in water.

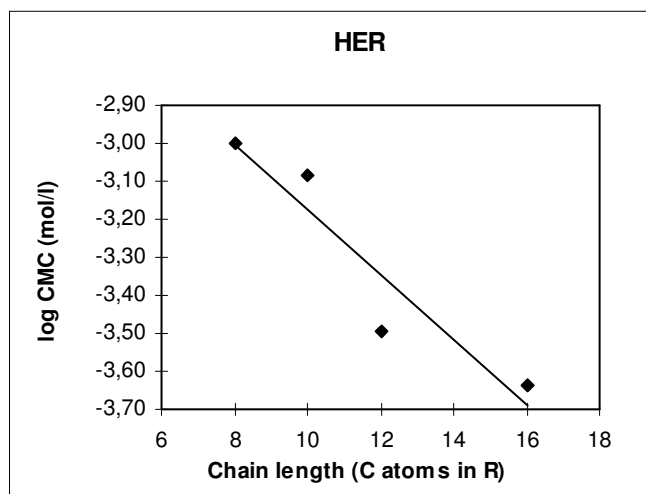
HE12 in water in the presence of NaOH (in 1.1 molar excess) has not hydrolyzed during 24 hours. But since there is higher risk of hydrolysis with heating of solution, hydrolyzed alcohols or amines can participate in the micelle formation, together with surfactants forming mixed micelles. Surface tension (γ) measurements for surfactant in this case will not give accurate CMC value, because concentration of surfactant in the solution is not more the same if some hydrolysis takes place.

We had been able to determine the CMC only for hemiesters. The obtained curves of CMC for hemiamides (HAR) were not reproducible, quite possibly they have no CMC.

CMC for hemiesters HER were very low because of high hydrophobicity of investigated surfactants. The results presented in Table 2. In Graph 1 ratio $\log \text{CMC}/R$ experimentally found is demonstrated.

Table 2. CMC of maleic and succinic acid hemiesters

SF	Concentration of solution, g/l	SF : NaOH, moles	CMC, g/l	CMC, mmol/l	γ at CMC, mN/m	t, °C
HE8	1.0	1 :1	0.23	1.0	30	24
HE10	1.0	1 :1	0.21	0.82	29	24
HE12	4.0	1 :1	0.092	0.32	27	27
HE16	1.0	1:2.5	≤ 0.08	≤ 0.23	34	25
HES16	0.5	1:2.5	< 0.025	< 0.073	33	24



Graph 1. Dependence of the CMC values on the length of maleic acid hemiester (HER) alkyl chain R

Neutralization of surfactants for polymerization experiences has been realized directly in reactor just before experiment, using NaOH in molar excess (approx. 1/1.25, see ch. Emulsion polymerization, results).

Stability of Maleic Acid Derivatives Against Hydrolysis (Preliminary Experiments)

Esters and amides are prone to hydrolyze in water in the presence of acids or bases, giving the corresponding acid and long alkyl chain alcohol or amine being formed. Esters undergo hydrolysis easier than amides. Esters can be hydrolyzed in acidic or basic solution at room temperature, but amides undergo hydrolysis by heating them in acidic or basic solution of water (14). Since we were using esters and amides of maleic acid, it was necessary to pay attention to the possible hydrolysis, carrying out the polymerizations at elevated temperatures (60-80°C) and in the presence of some base during the polymerization. In case of hydrolysis, surfactant is changing its surface active properties. This might result in reduced degree of stabilization, which can cause flocculation of the latex. That is why it would be useful to know the real degree of possible hydrolysis in the conditions used for polymerization.

The degree of hydrolysis for dodecylester of maleic acid has been already investigated by Goux (13). We have done some preliminary hydrolysis experiments for HE16 and HA16 in the conditions close to our latex making polymerization (24 hours, 70°C). There was no significant

hydrolysis observed for HE12 during 24 hours at room temperature. But high degree of hydrolysis of hemiester and hemiamide was observed at 70°C. The results are presented in Table 3.

Table 3. Hydrolysis of hemiesters and hemiamides of maleic acid
in conditions similar to those of copolymerization reactions

SF	SF: NaOH, moles	Time of reaction, h	t, °C	Alcohol or amine, %	Solvent of ¹ H NMR
HE12	1:1.10	24	25	0	D ₂ O
HE16 a	1:1.25	24	70	14	CDCl ₃
HE16 b	1:1.25	24	70	≈100	CDCl ₃
HA16 a	1:1.22	24	70	39	DMSO
HA16 b	1:1.22	24	70	12	DMSO

a - salt of maleic acid is being acidified by conc.HCl

and product extracted with chloroform,

b - product in form of salt, crystallized by simple evaporating of water

The obtained results - 14-100% for hydrolyzed hemiester and 12-39% for hemiamide - show very high degree of surfactant hydrolysis. It is possible, as well, that hydrolysis has taken place not only during the reaction, but during the isolation of product from solution. In one case (a) salt of HE16 was acidified by conc.HCl before extraction with chloroform, in other (b) - water was simply evaporated, in such a way increasing concentration of NaOH. In both cases isolation conditions - presence of conc.HCl or high concentration of NaOH - can cause further hydrolysis of surfactant.

In the following polymerization experiments we have not taken into account the possible hydrolysis of surfactant, because all surfactants are providing good stability of the obtained latex. If some hydrolysis of surfactant would take place during the polymerization, this would decrease the actual amount of surfactant, and increase the risk of latex flocculation because of lack of stabilizer. As in all polymerization experiments, stable latices were obtained, the hydrolysis of surfactant during the polymerization can be considered as negligible.

Emulsion Polymerization

Polystyrene (PS) seed latex with desired particle size (90 nm) in emulsion polymerization is prepared at first. Around PS seed particles further copolymerization of styrene and butyl acrylate is carried out in seed-feed process, using reactive maleates or nonreactive succinates as stabilizers. Polymer particles with size $D=150$ nm have to be obtained with calculated amount of monomer and surfactant. Hemiesters and hemiamides become anionic surfactants - salts of maleic acid - by neutralization with NaOH, providing in such a way electrostatic stabilization for the latices.

All free charges (ions), coming from initiator and free unreacted surfactant, are taken away by washing of latex on the ion-exchange resins. After washing, only incorporated surfactants (adsorbed or covalently bounded) are left on the polymer surface. Incorporation level of surfactant is calculated from charge density measurements by conductimetric titration of carboxylic groups.

Potassium persulfate $K_2S_2O_8$ (KPS) has been used as initiator of polymerization in all experiments.

The detailed amounts of components used in each experiment are presented in Table 4.

Table 4. Latex formation polymerization reaction conditions

(used amounts of components for polymerization experiments (in grams),
mixture of styrene (Sty) and butyl acrylate (BA) = 1/1 (in mass))

SF	Latex	Seed					Feed				
		water	PS seed latex*	SF	NaOH	Sty/BA	water	KPS	SF	NaOH	Sty/BA
HE8	G4	75	50	0.125	0.0275	2	75	0.30	0.377	0.083	12
HE10	G5	75	50	0.140	0.0275	2	75	0.30	0.42	0.083	12
HE12	G3	75	50	0.125	0.022	2	79.26	0.15	0.50	0.088	12
HE16	G1	75	50	0.150	0.022	2	93.97	0.15	0.60	0.088	12
HES16	G2	75	50	0.150	0.022	2	78.07	0.15	0.60	0.088	12
HA8	F8	75	50	0.125	0.0275	2	75	0.30	0.375	0.083	12
HA10	F7	75	50	0.140	0.0275	2	75	0.30	0.42	0.083	12

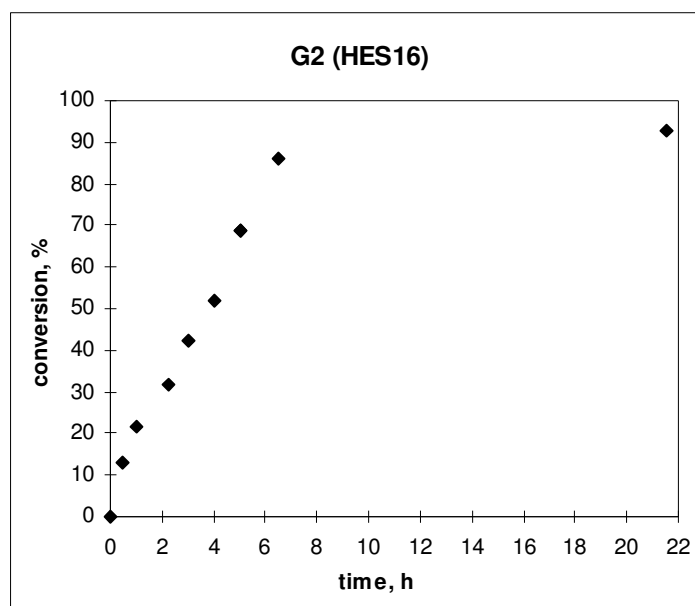
HA12	F5	75	50	0.160	0.0275	2	75	0.30	0.46	0.083	12
HA16	F4	70	50	0.188	0.0275	2	80	0.30	0.563	0.083	12
HAS16	F6	75	50	0.188	0.0275	2	75	0.30	0.564	0.083	12
SDS	H1	75	50	0.158	0.0275	2	75	0.30	0.476	0.083	12

* solids content of seed latex (7.35-9.63)%

Synthesized surfactants have different molecular weight (Table 1). To obtain comparable results, we have used the same amount of surfactant in moles. It means, that amount of surfactant in grams have been different. Ratio surfactant/monomer was used from 3.6-5.4 phm ($\text{phm} = (\text{surfactant, g} / \text{monomer, g}) * 100\%$).

The results of polymerization are collected in Table 5. Stable monodisperse latex was obtained in all cases. Conversion of monomer was high enough and the amount of floc - negligible. All the latices were still stable after several washings with ion exchange resins.

Monomer conversion level versus time for HES16 is shown in the Graph 2 as an example.



Graph 2. Curve of monomer conversion during copolymerization for HES16

Table 5. Results of polymerization (size of particles calculated 150 nm, for all experiments : 2.2 mmol of surfactants, 2.75 mmol of NaOH used)

SF	Latex	m SF, g	phm*	pH	floc/ mon	Solids cont. %	Conv. %	D , nm	PDI
HE8	G4	0.502	3.6	4.69	1.50	8.80	99.09	143	0.06
HE10	G5	0.560	4.0	5.15	1.0	8.74	97.90	136	0.05
HE12	G3	0.625	4.5	5.49	1.11	7.66	88.35	147	0.10
HE16	G1	0.75	5.4	6.18	0.78	7.29	89.57	135	0.08
HES16	G2	0.75	5.4	6.49	5.21	8.03	92.81	138	0.10
HA8	F8	0.50	3.57	5.93	1.13	8.67	94.36	141	0.05
HA10	F7	0.56	4.0	6.25	1.52	8.15	88.84	133	0.05
HA12	F5	0.62	4.43	6.64	0.85	8.52	94.27	137	0.07
HA16	F4	0.751	5.36	6.32	1.47	8.28	89.93	142	0.07
HAS16	F6	0.75	5.36	7.16	1.24	8.10	87.15	124	0.08
SDS	H1	0.634	4.53	4.29	0	8.99	98.63	134	0.08

*phm = (surfactant, g / monomer, g)*100%

The obtained data clearly demonstrate, that there is no expected difference between maleates and succinates used. Since succinates can not copolymerize with latex-forming monomers, stabilization of polymer particles is possible most likely due to the adsorption of surfactants onto the surface of the polymer particles. The very similar results obtained permit us to suppose, that in both cases (maleates and succinates) stabilization mechanism is the same, e.g., strong adsorption or mechanical incorporation of surfactant, which is possible because of hydrophobic interaction of long alkyl chain. But if that is the case, high reactivity of maleates in emulsion polymerization (4) is rather doubtful.

If both groups of surfactants (maleates and succinates) are stabilizing the latex in the same way - by the adsorption of surfactants, we have to find approximately the same charge density onto the surface of latex polymer particles for reactive maleates and nonreactive succinates (see following chapter).

Analysis of Surfactant Grafting onto the Latex Particles by Conductimetric Titration

Since surfactants used in our latex formation become anionic after neutralization by NaOH, it becomes possible to estimate the amount of surfactant on the surface of latex particles, which is providing latex stability. Titration of carboxylic groups (surface charges) of latex gives information about the surface covering by surfactant. For this clean washed latex has to be used, which do not contain charges, coming from initiator or unreacted surfactant.

Conductimetric titration has been used for a long time as available method to determine the amount of strong and weak acids coming from initiator and surfactant onto the surface of polymer particles (11,15,16,17). From the other side - a lot of problems using this method have been described (19). One of them is the dissolution of atmospheric carbon dioxide in the titration medium, forming carbonic acid which would behave as weak acid and can cause false surface characterization. Another problem is a possible and previously described (12) hydrolysis of monomer in the titration medium, if the monomer contains ester groups. This will increase the results of surfactant incorporation level, as well.

It appeared, that in our case the above method is far from the best one. Hydrolysis of monomer used - butyl acrylate - can be demonstrated if titration is performed by a strong base (NaOH), in case the conversion of monomer has not been total and in the latex there is some residual monomer left. This can give additional carboxyl groups and increase the results of surface covering by surfactant. We have obtained ~20 $\mu\text{eqv/g}$ of COO^- on the surface by titration of washed latex of styrene/butyl acrylate prepared with nonreactive surfactant (SDS), what confirms the existence of some additional carboxylic groups in the medium, coming not from surfactant, but most probably from hydrolyzed monomer.

The method is rather delicate, we have met a lot of other difficulties working with it, but results obtained can give at least an idea about surface covering by surfactants. Taking into account all the problems, we have estimated, that accuracy of obtained results is $\pm 10 \mu\text{eqv/g}$. The results of conductimetric titration are presented in Table 6.

Table 6. Results of conductimetric titration

SF	Latex	SF, mmol	Amount of COO ⁻ , µeqv/g (± 10)	SF onto the surface, % (± 10)
HE8	G4	2.20	53	34
HE10	G5	2.20	69	43
HE12	G3	2.20	66	37
HE16	G1	2.20	107	61
HES16	G2	2.20	88	52
HA8	F8	2.20	-	-
HA10	F7	2.20	113	64
HA12	F5	2.20	114	68
HA16	F4	2.20	95	54
HAS16	F6	2.20	59	33
SDS	H1	2.20	20	-

Incorporation level of maleates into copolymers, like any other surfactants, is of high interest (4,11,20). Different results of incorporation have been published - from 45% (4) up to 70% (20).

We have found 34-68% of used surfactant onto the surface of polymer in case of maleates (depending on their alkyl chain length) and 33-52% in case of succinates. Difference between two values is not significant, if accuracy of results is ± 10 µeqv/g. This result confirms the hypothesis about the same stabilization mechanism of two different groups of surfactants - it could be very strong adsorption or mechanical incorporation of stabilizer in the polymer during the polymerization. It looks possible, that the hydrophobic alkyl chain is long enough (C₈H₁₇ - C₁₆H₃₃) to facilitate incorporation of surfactants in the polymer without being copolymerized.

It is difficult to make conclusions about incorporation level of surfactant depending on hydrophobic alkyl chain length from the obtained results. It would be reasonable for stabilizers with longer alkyl chain to have a higher amount of surfactant incorporated onto the surface. This is not always the case when the results for different surfactants are compared.

Another tendency which we can see from obtained results is, that hemiamides seem to show higher incorporation level than hemiesters.

Glass Transition Temperatures of Obtained Polymers

Two glass transition values were observed for obtained polymers. Since core of polystyrene in latex particles is more rigid than copolymer layer around it (60% from final diameter), there are two glass transitions - one of polystyrene, the other one of styrene and butyl acrylate copolymer. We have observed an interesting tendency (more clear for hemiesters) - styrene and butyl acrylate copolymer glass transition values are becoming smaller with longer hydrophobic alkyl chain of the surfactant used. Possibly there exists some effect of plastification of polymer coming from the surfactant. Having longer hydrophobic alkyl chain, surfactant can be better incorporated into the polymer, and this might influence more the nature of polymer.

Table 7. Glass transition temperatures of PS/PS+PBA copolymers with incorporated surfactants

SF	Latex	Tg1°C (PS+PBA)	Tg2°C (PS)
HE8	G4	20	107
HE10	G5	20	105
HE12	G3	17	102
HE16	G1	15	100
HES16	G2	13	102
HA8	F8	20	-
HA10	F7	22	106
HA12	F5	23	-
HA16	F4	19	100
HAS16	F6	16	108
SDS	H1	24	105

Stability Tests

All obtained latices were tested by electrolyte addition and freeze/thaw test. Latices stabilized by synthesized reactive and nonreactive surfactants are more sensitive to electrolytes in comparison with latex stabilized by SDS. They do not resist high concentrations of monovalent salt (0.5-1.0 M NaCl) and weak concentrations of bivalent salt (0.1 M MgSO₄). By adding 0.5 M NaCl three latices stabilized by nonreactive surfactants (SDS, HES16 and HAS16) were still stable even after one month. With the smallest concentration of NaCl (0.1 M) all latices are stable after one month, as well.

None of latices resist freezing, what is reasonable due to adsorption of surfactants. Latex particles have only electrostatic stabilization which decreases by adding of electrolytes or freezing.

Table 8. Latex stability tests to electrolyte addition

SF	Latex	0.1 M MgSO ₄	1.0 M NaCl	0.5 M NaCl	0.1 M NaCl
HE8	G4	+++	+++	+++	+
HE10	G5	+++	+++	+++	+
HE12	G3	+++	+++	+++	+
HE16	G1	+++	+++	++	+
HES16	G2	+++	+++	+	+
HA8	F8	+++	+++	++	+
HA10	F7	+++	+++	++	+
HA12	F5	+++	+++	++	+
HA16	F4	+++	+++	+++	+
HAS16	F6	+++	+++	+	+
SDS	H1	+	++	+	+

+++ - immediate flocculation,

++ - flocculation in time (2-66 hours),

+ - stable in 1 month.

CONCLUSIONS

Synthesis of maleic acid surfactants -hemiesters (HER) and hemiamides HAR- has been optimized, and a synthetic method of two new surfactants (HAS16, HES16) is elaborated. We can see from the emulsion polymerization experiments using synthesized surfactants as stabilizers, that hemiamides of maleic acid (HAR) provide good stability of latices as well as hemiesters of maleic acid (HER). There is no essential difference in polymerization results and latex stabilities observed, if hemiamide (HAS16) or hemiester (HES16) of succinic acid are used instead of the corresponding maleic surfactants. From surface analysis of washed latices by conductimetric titration 33-68 % from surfactant used in polymerization has been found on the surface of polymer. Succinates and maleates are probably providing the latex stability by the same stabilization mechanism : finally surfactants are strongly adsorbed or mechanically incorporated in polymer without being copolymerized. In this case, rather doubtful becomes described high reactivity of maleates in emulsion polymerization.

Strong adsorption of surfactant provides excellent stability of latex. There would be difference for obtained latices in further application when films from them are formed or conditions of use are different (presence of electrolytes, freezing). Preliminary experiments have shown, that films formed from latices stabilized by adsorbed surfactants are more sensitive to water, than ones prepared from latices with copolymerized surfactant (21). The film formation from latices presented in this paper, as well as water absorption of films are in progress.

REFERENCES

1. Guyot, A. ; Tauer, K. *Adv. Polym. 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, N11, 1259.
4. Schoonbrood, H.A.S. ; Unzué, M.J. ; Amalvy, J.I. ; Asua, J.A. *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **1997**, 35, 2561.
5. Dymicky, M. ; Buchanan, R.L. *Org. Prep. Proc. Int.* **1985**, 17, N2, 121.
6. Coleman, L.E. ; Bork, J.F. ; Dunn, H. *J. Org. Chem.* **1959**, 24, N1, 135.
7. Mehta, N.B. ; Phillips, A.P. ; Lui, F.F. ; Broons, R.E. *J. Org. Chem.* **1960**, 25, N6, 1012.
8. Hamaide, T. ; Zicmanis, A. ; Monnet, C. ; and Guyot, A. *Polym. Bull.* **1994**, 33, 133.

-
9. Zicmanis, A. ; Hamaide, T. ; Graillat, C. ; Monnet, C. ; Abele, S. ; Guyot, A. *Colloid. Polym. Sci.* **1997**, 275, 1.
 10. Abele, S. ; Sjöberg, M. ; Hamaide, T. ; Zicmanis, A. ; and Guyot, A. *Langmuir* **1997**, 13, 176.
 11. Guyot, A. ; Goux, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 65, 2289.
 12. Marvel, C.S. ; and Schertz, G.L. *J Am Chem Sci* **1943**, 65, 2054.
 13. Goux, A. Synthèse de polystyrène en émulsion stabilisée par un tensioactif anionique: L'Acide Maléique - dodecyl ester, **1994**, Internal Report.
 14. Loudon, G.M. "Organic Chemistry", 2nd ed.; Benjamin/Cummings Publishing Company, Inc., 1988.
 15. El-Aasser, M.S. ; Makgawinata, T. ; Vanderhoff, J.W. *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.* **1983**, 21, 2363.
 16. Pichot, C. *Bull. Soc. Chim. France* **1987**, N4, 725.
 17. Wang, Z. ; Paine, A.J. ; Rudin A. *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **1995**, 33, 1597.
 18. Kamel, A.A. ; El-Aasser, M.S. ; Vanderhoff, I.W. *J. Coll. Interfac. Sci.* **1982**, 87, N2, 537.
 19. Tarcha, P.J. ; Fitch, R.M. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.* **1983**, 21, 2389.
 20. Sindt, O. "Propriétés mécaniques de films issus de latex synthétisés en présence de tensioactifs copolymérisables", Thèse, **1997**, INSA, Lyon.
 21. Soula, O. "Nouveaux tensioactifs réactifs pour la copolymérisation en émulsion de monomères acryliques", Thèse, **1997**, UCLB, Lyon.

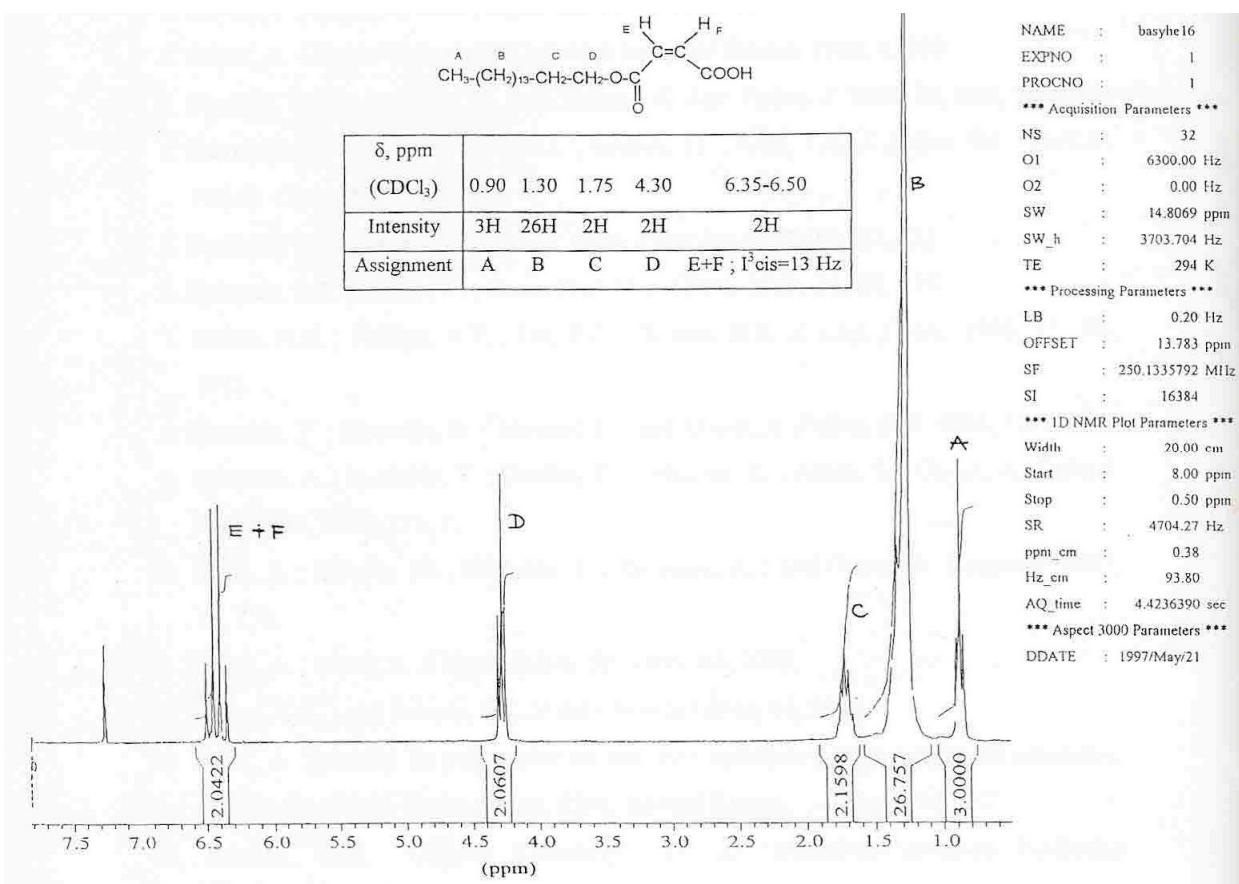


Figure 1. ¹H NMR spectrum of hexadecyl ester of maleic acid (HE16)

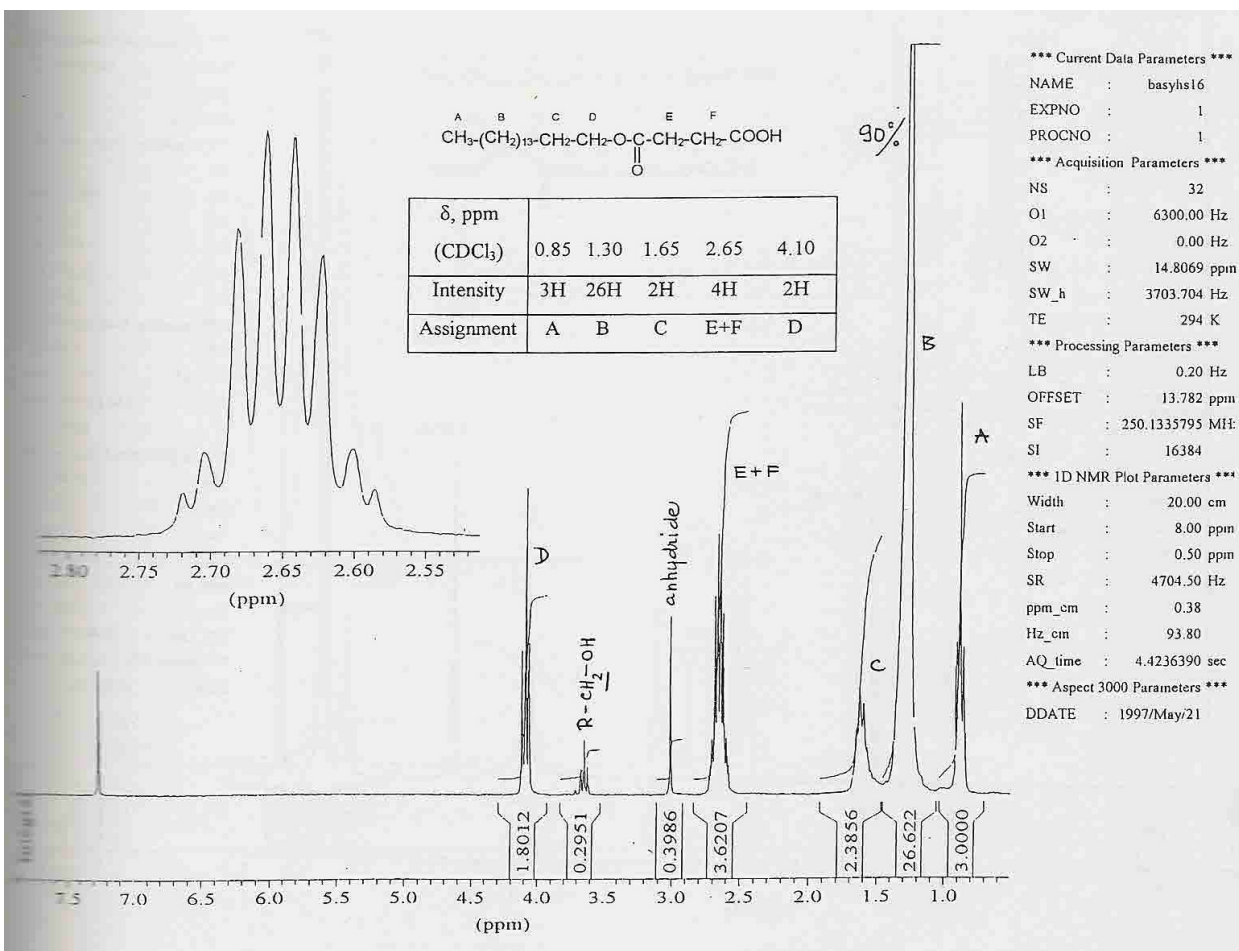


Figure 2. ¹H NMR spectrum of hexadecyl ester of succinic acid (HES16)

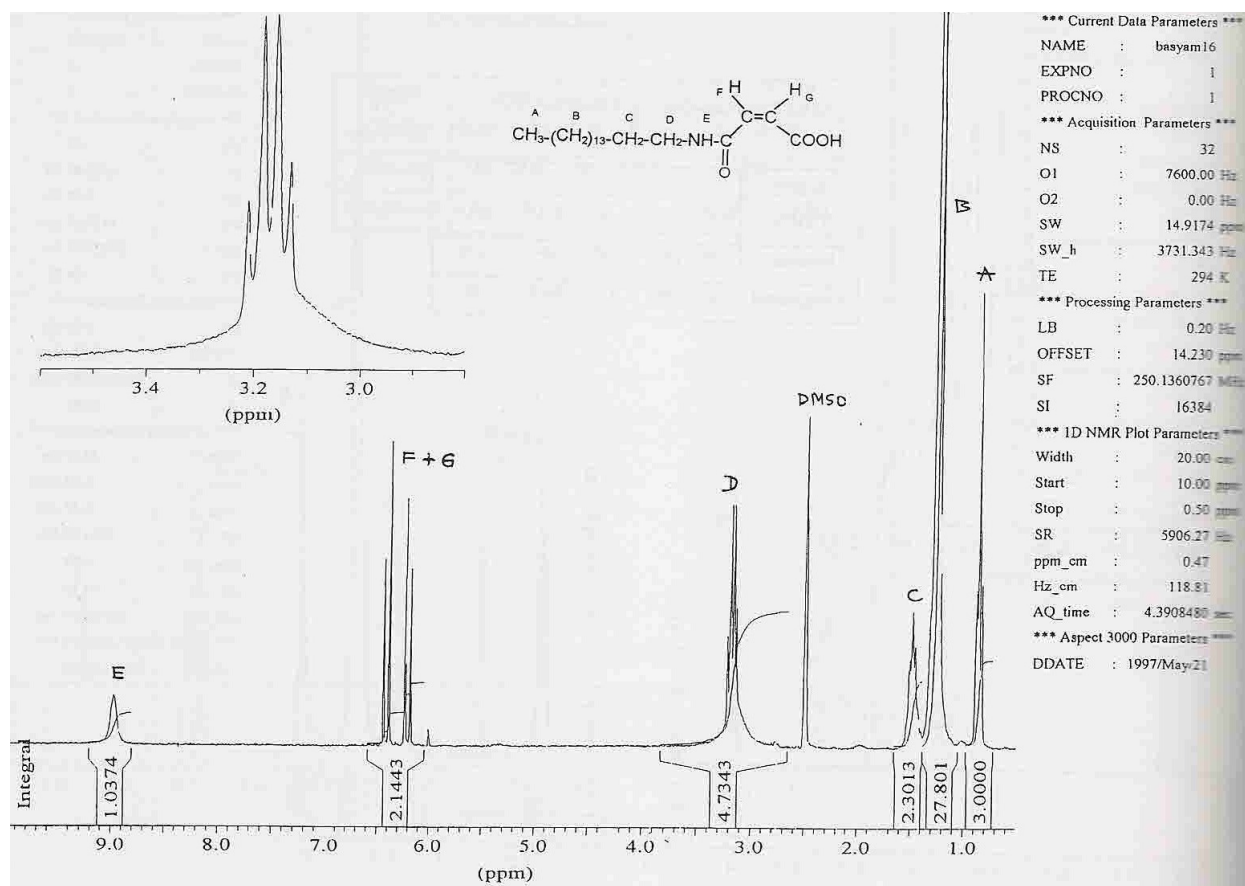


Figure 3. ^1H NMR spectrum of hexadecyl amide of maleic acid (HA16)

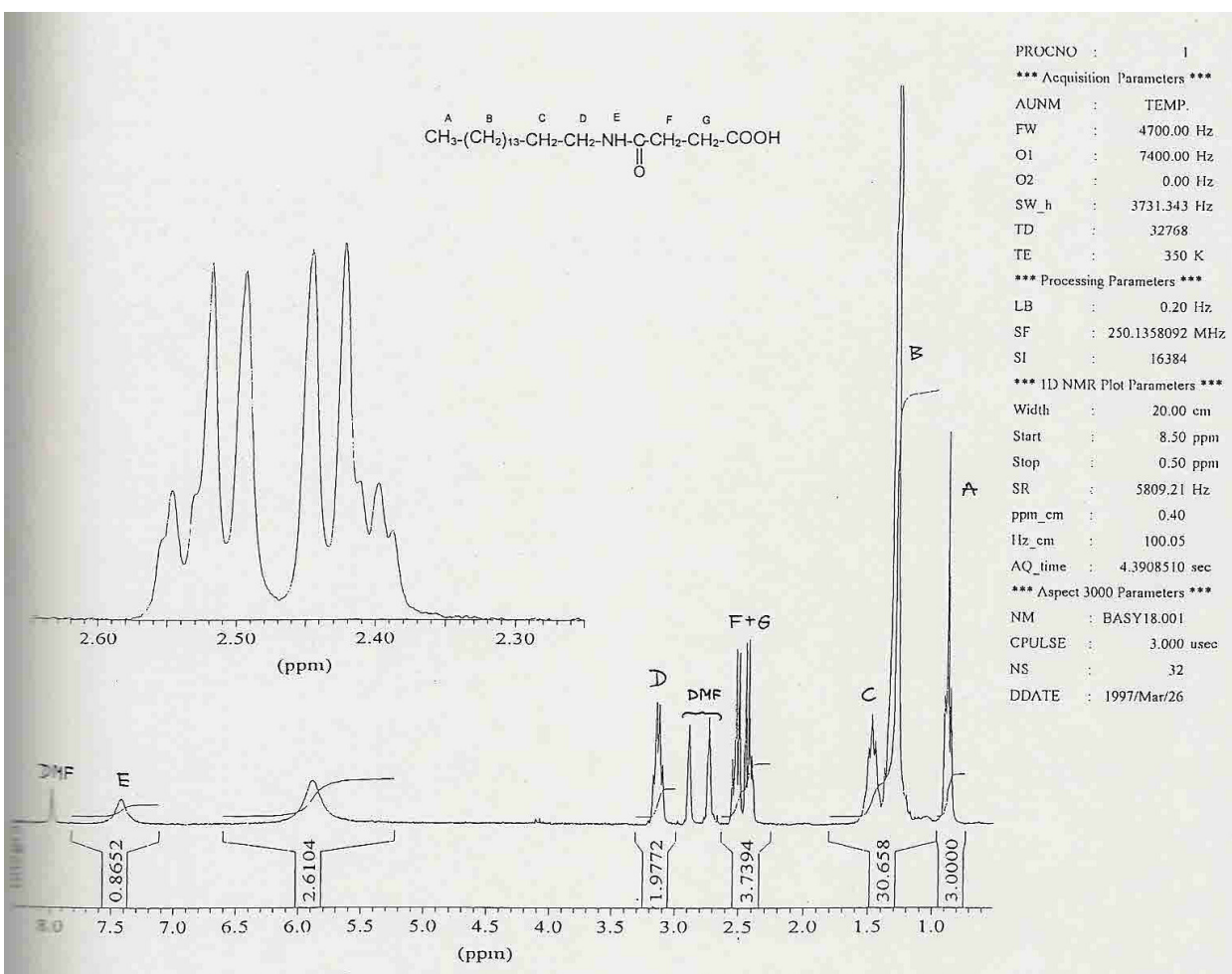


Figure 4. ^1H NMR spectrum of hexadecyl amide of succinic acid (HAS16)

ANNEXE 2

Cationic and Zwitterionic Polymerizable Surfactants - Quaternary
Ammonium Dialkyl Maleates : Part I. Synthesis and Characterization

S.Abele*, A.Zicmanis*, C.Graillat**, C. Monnet***, A.Guyot**

* University of Latvia, 19, Boulevard Rainis, Riga, LV-1586, LATVIA ;

** LCPP/CNRS-CPE Bât. 308F, 43, Bd du 11 Novembre 1918, BP 2077, 69616 Villeurbanne
Cedex, FRANCE ;

*** Service RMN/RPL, LMOPS/CNRS, BP 24, 69390 Vernaison, FRANCE.

ABSTRACT

Cationic and zwitterionic reactive dialkyl maleates with different hydrophobic chain length ($R = C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{16}H_{33}, C_{18}H_{37}$) and some similar surfactants without double bond were synthesized with an aim to use them as stabilizers in the batch and seeded emulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate (Part II). Surfactants are obtained in three step synthesis, starting from ring opening of maleic anhydride, followed by O-alkylation with amino alkyl compound and finished by quaternarization of amino group in the hydrophilic part of the molecule. The chemical structure of surfactants was confirmed by 1H NMR. Melting points and critical micelle concentrations (CMC) of the synthesized surfactants were measured. The specific area per molecule at the air / water interface was calculated for most of the surfactants. The adsorption of the surfactant on the polystyrene (PS) and PS/polybutyl acrylate (PBA) copolymer was also measured and the specific area occupied by surfactant molecule was calculated in one example.

KEY WORDS

Reactive surfactants, Cationic dialkyl maleates and succinates, Zwitterionic dialkyl maleates and succinates, CMC, Specific area of surfactant.

INTRODUCTION

Polymerizable surfactants are widely described [1-5] and used [6-15] in the emulsion polymerization. The program "Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization" in the frame of the European Union program "Human Capital Mobility" has been carried out during three years. Series of about 25 articles are to be published under the general title "Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization" [16-22], as well as, a paper summarizing this work [23].

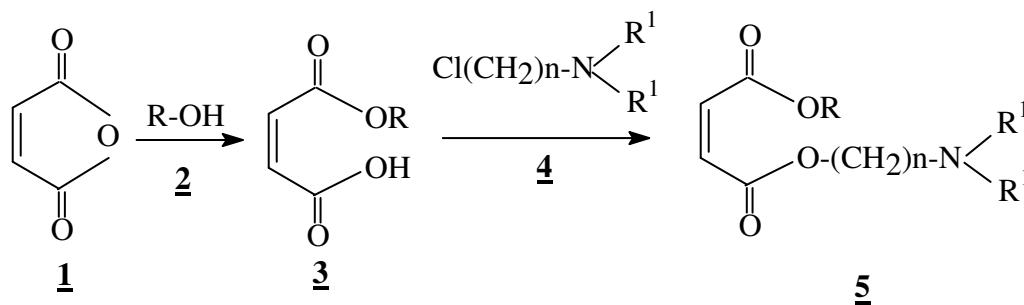
Apart from all the advantages of reactive surfactants [1, 2] maleic surfactants have an additional very attractive feature since they do not enter homopolymerization [24]. During last years, derivatives of maleic acid were shown to be of high interest because of their simple synthesis [25-27] and promising results in the emulsion polymerization [27, 28, 19].

This paper is focused on synthesis and characterization of surface activity of cationic and zwitterionic dialkyl maleates. This kind of reactive surfactants has already proved good surface activity properties during the preliminary experiments [21], and also good effectiveness in emulsion polymerization [27]. After their characterization the surfactants will be engaged in styrene and butyl acrylate copolymerization.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis of Surfactants

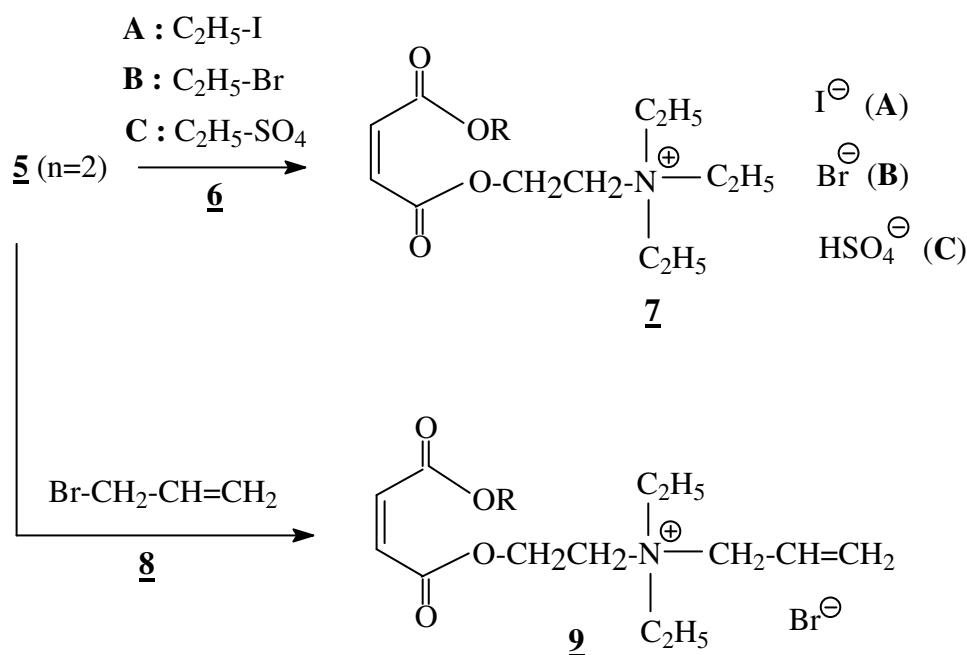
Synthesis of maleic hemiesters, cationic and some zwitterionic surfactants was reported previously [27]. In the present work the set of surfactants have been enlarged using four fatty alcohols with hydrophobic alkyl chains of different length. The ring opening of maleic anhydride (**1**) by fatty alcohol (**2**) leads to hemiester (**3**), which undergoes O-alkylation by dialkylamino alkyl chloride (**4**) resulting in nonionic surfactant - dialkyl maleate (**5**).



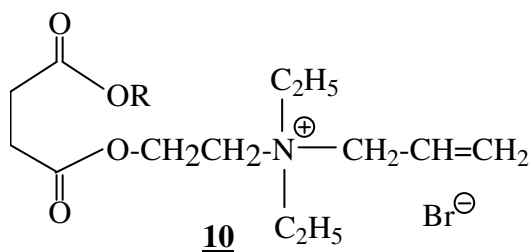
Depending on the following N-alkylation reagent either cationic, or zwitterionic surfactants can be obtained from the maléate (**5**).

Cationic surfactants

Quaternarization reaction of aminoalkyl maleates (**5**) with alkyl halides (ethyl iodide (**6A**), ethyl bromide (**6B**)), diethyl sulfate (**6C**) or allyl bromide (**8**) leads to corresponding cationic surfactants (**7** or **9**) containing quaternary ammonium and halogen or hydrogen sulfate as counter ions. Interest of different counter ions has raised because of some unsuccessful preliminary experiments in emulsion polymerization of the corresponding ammonium iodides. Surfactants containing iodide ions did not provide stable latices, and non copolymerized monomer was left in the yellow-colored latex after the polymerization. It was concluded, that iodide ion is responsible for the color of latex, and possibly there could be some inhibition effect coming from the anion. Bromide and hydrogen sulfate ions were tested as counter ions instead of iodide to see whether they permit to obtain stable latices.



In order to obtain corresponding nonreactive surfactant (**10**) without double bond, similar reactions were carried out starting from succinic anhydride instead of maleic.



Serious problem during the synthesis of cationic surfactants was the rather easy isomerization of maleic derivatives to fumarates. According to Dymicky, such isomerization can be possible at elevated temperatures or in the presence of strong acids [29]. Normally, for the reactions **2**, **4**, **6**, **8** temperature was not above 70°C during the synthesis, but from time to time some amount of *trans*-isomer was detected by ¹H NMR analysis. It was found, that the alkylation time can strongly influence the purity of synthesized products - the longer is alkylation time, the more fumaric acid derivative can be registered (Table 1).

Table 1. Results of N-alkylation reaction of **7A12** : ratio alkylation time / content of *trans*-isomer

Time, h	<i>trans</i> -isomer, %	m.p., °C
24	3	60
68	80	85
96	100	96

It was shown by Dymicky, that the melting points of fumaric esters are usually higher than those of monoesters of maleic acid [25]. It is evident from experimental data cited in Table 1, that this is also the case for dialkyl derivatives of maleic acid - the presence of *trans*-isomer changes substantially the melting point of the product. Because of high risk of isomerization, purity for all synthesized products was checked by ¹H NMR analysis. The maximum content of *trans*-isomer was found to be 17% in case of **7B16**.

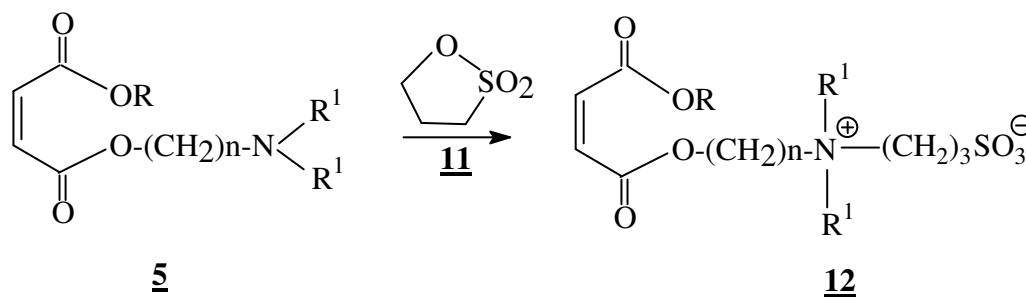
Obtained surfactants are white or slightly yellow substances with a rather good solubility in water. Surfactants (SF) are characterized by their melting points and critical micelle concentrations (CMC) which are presented in Table 2.

Table 2. Characterization of obtained 2-(N₁N₂N₃-trialkyl) ammonio ethyl alkyl maleates (7, 9) and succinate (10)

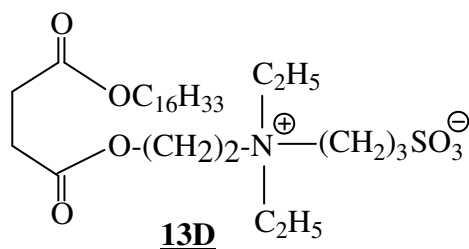
SF	R	Anion	Molec. weight, g/mol	Yield, %	<i>trans</i> -isomer, %	m. P., °C	CMC (25°C)			a, Å ² /molecule	Lit. [21, 27]		
							mmol /l	g/l	γ at CMC, mN/m		CMC, mmol/l	γ at CMC	m.p.
7A10	C ₁₀ H ₂₁	I	511.47	76	2	41-43	0.066	0.034	35	90	2.63	28.9	oil
7A12	C ₁₂ H ₂₅	I	539.52	60	5	58-62	0.041	0.022	32	58	0.18	32.5	73-75
7A16	C ₁₆ H ₃₃	I	595.62	83	16	66-69	0.010	0.006	35	33	0.05	34.0	76-80
7B10	C ₁₀ H ₂₁	Br	464.48	24	2	23-24	0.090	0.042	36	89	-	-	-
7B12	C ₁₂ H ₂₅	Br	492.63	25	3	25-26	0.012	0.006	29	69	-	-	-
7B16	C ₁₆ H ₃₃	Br	548.63	66	17	36-39	0.006	0.011	34	44	-	-	-
7C16	C ₁₆ H ₃₃	HSO ₄	565.79	66	11	-	0.025	0.014	35	90	-	-	-
9-16	C ₁₆ H ₃₃	Br	560.64	56	0	41-43	0.020	0.011	38	-	0.07	38.5	68-70
9-18	C ₁₈ H ₃₇	Br	588.69	-	2	50-52	0.010	0.006	43	55	-	-	-
10-16	C ₁₆ H ₃₃	Br	562.66	21	0	56-57	0.017	0.009	36	41	-	-	-

Zwitterionic surfactants

Subsequent N-alkylation of aminoalkyl maleates (**5**) with 1,3-propane sultone (**11**) allows to convert the obtained nonionic surfactants (**5**) into corresponding zwitterionic surfactants (sulfobetaines, **12**).



Three different fatty alcohols with alkyl chain $R = C_{12}H_{25}$, $C_{16}H_{33}$, $C_{18}H_{37}$, and two aminated compounds (**4**): 2-(N,N-dimethylamino)propyl chloride ($n=3$) and 2-(N,N-diethylamino)ethyl chloride ($n=2$) are used for the synthesis of the above surfactants (Table 3). Similar reactions were carried out to obtain the corresponding nonreactive surfactant (**13D**) using succinic anhydride as starting material instead of maleic.



It is important to control the above reaction conditions, since isomerization of maleic derivatives into fumarates is possible. In spite of careful experimental procedure of synthesis, in some cases (**12C**, **12E**) some amount of isomerization took place, giving 12 and 18 % of *trans*-isomer, respectively, which has been proved by ^1H NMR analysis.

Yields of the synthesized surfactants were rather low, not exceeding 72% because of three step synthesis and complicated purification of the products. Zwitterionic surfactants obtained are slightly hygroscopic white substances with good solubility in water. All the zwitterionic surfactants obtained are listed in Table 3 together with their characteristics.

Characterization of Surfactants

Melting Points

Melting points of synthesized cationic and zwitterionic surfactants (Table 2 and Table 3, correspondingly) are found between 23 and 69°C depending on the length of hydrophobic alkyl chain. The presence of *trans*-isomer can increase the true value of melting points.

For succinic surfactant **13D** (Table 3) two values of the melting point have been found. We have not enough data to explain the higher temperature (65-67°C), because the smallest temperature (41-43°C) should be the melting point of succinic surfactant. Melting points for succinic derivatives usually are a bit lower than that of the corresponding derivatives of maleic acid ; for example, melting points for hexadecyl ester of maleic and succinic acid are 71-72°C and 62-63°C, respectively [30].

Critical Micelle Concentrations (CMC)

Critical micelle concentrations were determined for most of the surfactants by surface tension measurements using the Wilhelmy plate method. CMC values found are very small - less than 1 mmol/l, and they have tendency to decrease with growing length of hydrophobic alkyl chain R.

CMC and melting point values of some cationic surfactants are presented in the two previous papers of the present authors [27, 21]. The determined values for this time are lower because of two reasons : higher purity of surfactants and more precise method used for both - melting point and CMC determination. In the previous work logarithmic method was used for CMC determination, in which large scale of concentrations is investigated during one titration and CMC can be not very precise. Values of CMC cited in the present paper (Table 2) were obtained by two measuring sets : the region of CMC has been found at first by logarithmic titration of surfactant solution, then the second measurement in a linear mode was done in order to find the precise CMC value. In such a way experimental values cited here can be considered as more exact.

CMC were determined also for all zwitterionic surfactants, except **12E** because of its high hydrophobicity (Table 3). As an example, the curve of surface tension variations in water solution, versus the surfactant concentration is given in the Figure 1 for surfactant **12D**.

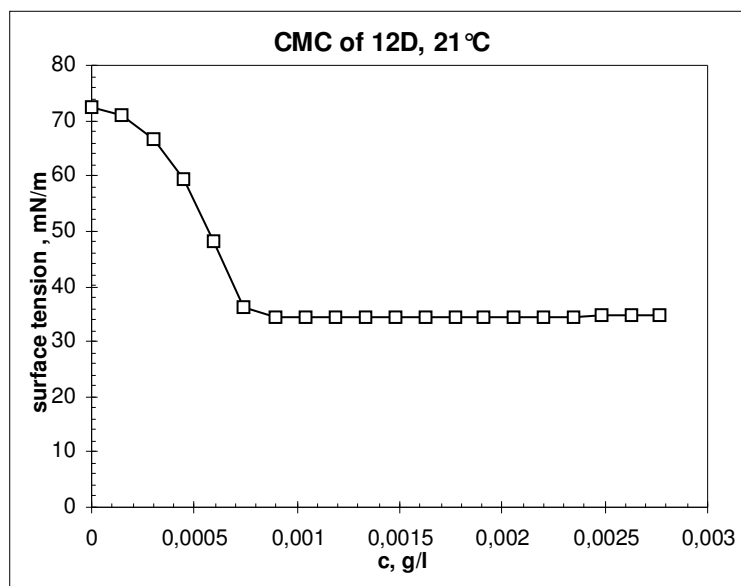


Figure 1. Critical micelle concentration curve for **12D**.

One can observe, that with the same alkyl group R two ethyl groups in **12D** provide higher hydrophobity for the molecule and give smaller CMC value (0.002 mmol/l) in comparison with the substance carrying two methyl groups **12A** (CMC value 0.037 mmol/l). It means, that the alkyl groups around nitrogen in this case have stronger influence on the CMC values than the length of the hydrophilic alkyl chain ($n = 2$ or 3). Taking into account such a trend, it is possible to predict approximately the CMC value and to choose the optimum structure for the molecule of surfactant before starting the synthesis.

Table 3. Characterization of aminoalkyl maleates (**12**) and aminoalkyl succinate (**13D**)

SF	Molec. weight	R	R ₁	n	Yield, %	trans	m.p. °C	CMC (Wilhelmy plate method)			
								mmol/l	g/l	t°C	at CMC, mN/m
12A	547.77	C ₁₆ H ₃₃	CH ₃		43	-	44-46	0.037	0.0200	21	48
12B	575.82	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃		-	-	47-51	0.006	0.0037	21	29
12C	505.70	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₅		9	12	-	0.051	0.0260	25	34

12D	561.80	C ₁₆ H ₃₃	C ₂ H ₅		-	-	55-57	0.002	0.0009	21	34
12E	589.85	C ₁₈ H ₃₇	C ₂ H ₅		72	18	54-55	-	-	-	-
13D	563.82	C ₁₆ H ₃₃	C ₂ H ₅		66	-) 41-43) 65-67	0.007	0.0043	25	35

The Specific Area of Surfactant

The specific surface area of a surfactant molecule at the air / water interface can be calculated from CMC curve, using well-known Gibbs adsorption equation for the dilute ionic surfactant solutions :

$$\Gamma = - (\partial \gamma / \partial \log c)_T / (10^3 \times 4.606 RT), \quad [31]$$

where Γ is the surface concentration of any component present in the system, mol/m²;

$(\partial \gamma / \partial \log c)_T$ - the maximum slope of a plot of surface tension γ versus $\log c$ at constant temperature;

R - gas constant, 8.31 J mol⁻¹K⁻¹ ;

T - absolute temperature of CMC experiment;

- constant for ionic surfactants.

From the surface concentration Γ , the area per molecule a at the interface, in square angstroms is calculated according to equation :

$$a = 10^{20} / N_A \Gamma,$$

where N_A - Avogadro's number, 6.023x10²³.

The areas per molecule at the air / water interface were calculated for most of the surfactants. (See Table 2 for cationic surfactants and Table 4 for the zwitterionic surfactants.) They have been found between 33 and 90 Å²/molecule for cationic surfactants and between 18 and 88 Å²/molecule for zwitterionics. In case of zwitterionic surfactants, as well as, for two series of cationic surfactants **7A** and **7B** specific area decreases together with CMC for longer hydrophobic alkyl chain, and are bigger for more hydrophilic surfactants with shorter alkyl chain. It means, that the more hydrophobic is the surfactant the smaller area it occupies at the water / air interface.

Adsorption of Surfactants on the PS and PS/PBA Latices

The method developed by Maron et al. [32] was used to determine the specific area occupied by surfactant molecule on the latex particles. Adsorption of one zwitterionic surfactant (**12D**) on the polymer latices was measured. Washed latices of PS and PS/PBA with a known solid content and particle size were used for surfactant adsorption measurements.

Different concentrations of surfactant water solution were added to definite amount of latex, and the surface tension was measured. As a third interface (polymer) has been introduced in the system, surfactant molecules are occupying at first air / water and polymer / water interfaces, before starting to form micelles in water. It means, that CMC will be higher in the presence of latex and will depend on polymer - surfactant interaction.

From the difference between CMC in water and in the presence of polymer, it is possible to calculate the amount of adsorbed surfactant on the polymer. This allows to calculate the area occupied by one surfactant molecule at the polymer / water interface according to the following equation.

$$A_S = S / (N_{ads} \times N_A) = 6 \times m_{polym} / (D \rho N_{ads} N_A), \text{ where}$$

S- total surface of polymer,

N_{ads} - amount of adsorbed surfactant, in moles,

N_A -Avogadro's number,

D-diameter of polymer particles in cm,

ρ -density of polymer.

It was calculated, that A_S is 167 \AA^2 and 292 \AA^2 for adsorption of 12D on the PS and PS/PBA latex, respectively.

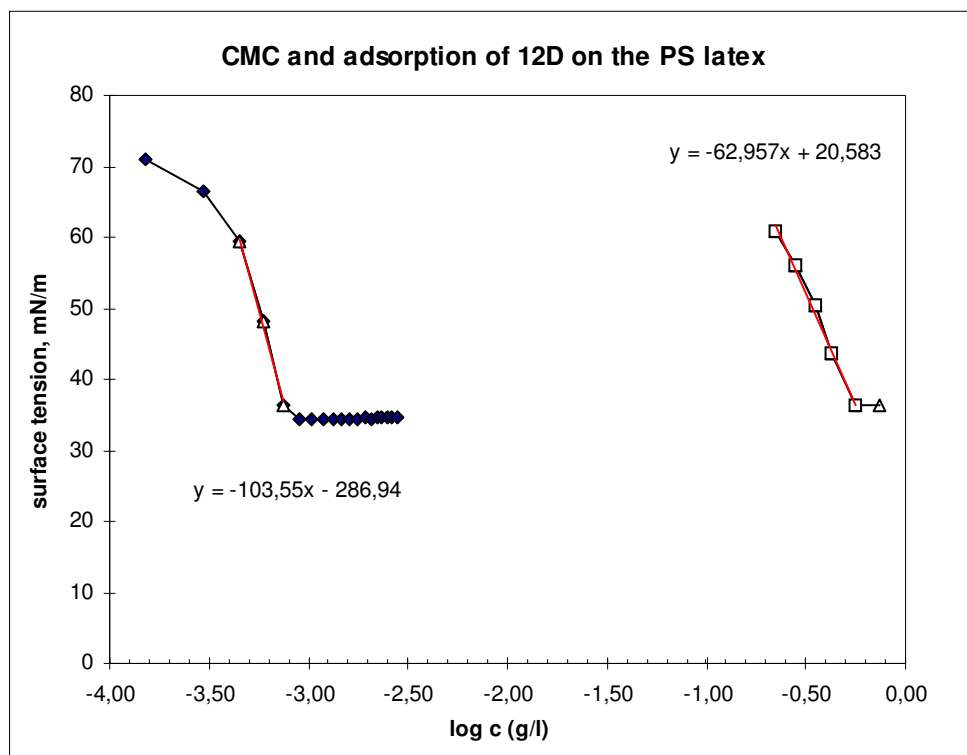


Figure 2. Plot of surface tension γ versus **12D** concentration in water and in the presence of latex

Table 4. Surface area per molecule of zwitterionic surfactants at the different interfaces

SF	CMC, mmol/l	a, Å ² /molecule, interface <u>water / air</u>	A _S , Å ² /molecule, interface <u>polymer / water</u>	
			PS/PBA	PS
12D	0.002	18	292	167
12B	0.006	24	-	-
13D	0.007	38	-	-
12A	0.037	75	-	-
12C	0.051	88	-	-

From the results above some tendency can be seen - the more hydrophobic is the surfactant, the less area it occupies at water / air interface. These results obtained seem to be quite logic because they are in line with the values of CMC for the given surfactants : the surfactant showing

the minimum surface area has the minimum CMC. These results can be explained by packing of the molecules in the monolayer at water / air interface : the smaller is the CMC of surfactant, the more densely molecules will be packed into the monolayer and every molecule will occupy less place. This agrees well with the findings reported by other workers [33].

Surfactant adsorption on the surface of polymer depends on both - surfactant hydrophilic-hydrophobic balance and nature of polymer. Results show, that the more hydrophobic is polymer, the smaller area is occupied on it by surfactant. On the PS, which is nonpolar polymer, surfactant occupies less place than on the more polar PBA. Normally, the value of the molecular area of a surfactant increases with increasing polarity of the polymer [34].

EXPERIMENTAL PART

Materials

All experiments were performed with deionized water. Styrene and butyl acrylate (Aldrich) were distilled under vacuum and stored at -20°C. All the other materials from Aldrich - maleic anhydride, succinic anhydride, fatty alcohols (ROH, where R= C₁₀H₂₁, C₁₂H₂₅, C₁₆H₃₃, C₁₈H₃₇), 2-(N,N-dimethylamino) propyl chloride hydrochloride, 2-(N,N-diethylamino) ethyl chloride hydrochloride, 1,3-propane sultone, tetrabutyl ammonium chloride, potassium hydrocarbonate, sodium dodecyl sulfate and solvents (heptane, 1,4-dioxane, methanol, ethanol, ethyl ether, acetone, 2-butanone, dimethylformamide, ethyl acetate, chloroform) - or from Acros - sodium hydroxide, potassium persulfate - were used as received.

¹H NMR spectra were registered on Bruker AC 250 MHz.

Synthesis of Surfactants

Hexadecyl Ester of Maleic Acid (according to Hamaide and Zicmanis [26])

Maleic anhydride (49.03 g; 0.50 mole) and 1-hexadecanol (121.22 g; 0.50 mole) were stirred in a melted state at 80°C for one hour. Heptane (150 ml) was added to the homogenous reaction mixture and stirred for 15 min at 80°C. The solution was left at room temperature for three hours, then at 15°C for two more hours, with stirring from time to time.

The precipitate formed was collected and recrystallized from heptane (150 ml). White bright crystals of monohexadecylmaleate (151.52 g; 89 %) were obtained with m.p. 71-72°C.

The ^1H NMR spectrum of the product is presented in Figure 3.

Maleic acid decyl-, dodecyl- and octadecyl esters were prepared in a similar way.

Hexadecyl Ester of Succinic Acid

Succinic anhydride (25.02 g; 0.25 mole) and 1-hexadecanol (60.85 g; 0.25 mole) in 1,4-dioxane (75 ml) were stirred at 80°C for 15 hours. The solution was left at room temperature to crystallize. The precipitate formed was collected, dried and recrystallized from ethanol. White bright crystals of monohexadecyl succinate (64.37 g; 75 %) were obtained with m.p. 62-63 °C. The ^1H NMR spectrum of the product is presented in Figure 4.

2-(N,N,N-Triethyl)ammonioethyl hexadecyl maleate iodide (7A16)

Monohexadecyl maleate (153.38 g, 0.46 mole), 2-(N,N-diethylamino)ethyl chloride, hydrochloride (78.95 g, 0.46 mole) and potassium hydrocarbonate (111.9 g, 1.16 mole) in 2-butanone (99%, 500 ml) were stirred at room temperature for 24 hours, then at 70°C for 25 hours. Reaction mixture was filtered immediately, precipitate was washed with hot 2-butanone. The joint filtrate was evaporated in vacuo until no liquid is left. Yellow oil of 2-(N,N-diethyl)aminoethyl-hexadecyl maleate (173.68 g, 86%) was collected and used without further purification.

98.91 g (0.22 mole) of obtained 2-(N,N-diethyl)aminoethyl-hexadecyl maleate were dissolved in 2-butanone (99%, 200 ml), ethyl iodide (36.8 ml, 0.46 mole) was added and the mixture was stirred at 60°C for 24 hours. The viscid product was evaporated in vacuo. The residue was dissolved in hot ethyl acetate, filtered immediately and filtrate left to crystallize. The precipitate was filtered, dried, and recrystallized from acetone (with a hot filtration). 108.72 g (83%) of ammonium iodide (7A16) were recovered with m.p. 66-69°C.

2-(N,N,N-Triethyl)ammonioethyl decyl maleate iodide (7A10) and 2-(N,N,N-triethyl)ammonioethyl dodecyl maleate iodide (7A12) were prepared in a similar way. The ^1H NMR spectrum of 7A12 is displayed in Figure 5.

2-(N,N,N-Triethyl)ammonioethyl alkyl maleates bromides (7B10, 7B12, 7B16) were prepared in a similar way using ethyl bromide instead of ethyl iodide.

2-(N,N,N-Triethyl)ammonioethyl hexadecyl maleate hydrogen sulfate (7C16)

Monohexadecyl maleate (38.35 g, 0.12 mole), 2-(N,N-diethylamino)ethyl chloride, hydrochloride (19.68 g, 0.12 mole) and potassium hydrocarbonate (27.98 g, 0.29 mole) in 2-butanone (99%, 300 ml) were stirred at room temperature for 16 hours, then at 70°C for 24 hours. Reaction mixture was filtered immediately, precipitate was washed with hot 2-butanone. The joint filtrate was evaporated in vacuo until ~150 ml of reaction solution was left. Dry magnesium sulfate was added to the solution and mixed 6 hours to eliminate the traces of water. After filtering the 2-butanone solution was used for next step of synthesis without isolation of 2-(N,N-diethyl)aminoethyl-hexadecyl maleate.

Diethylsulfate (17.73 g, 0.12 mole) was added to the 2-butanone solution of obtained 2-(N,N-diethyl)aminoethyl-hexadecyl maleate, and the mixture was stirred at 70°C for 24 hours. The viscid product was evaporated in vacuo. The residue was dissolved in methanol and solution treated with charcoal during 3 hours. After filtering solution was evaporated in vacuo and dried. 45 g (66 %) of 2-(N,N,N-triethyl)ammonioethyl-hexadecyl maleate hydrogensulfate were isolated in form of sticky mass. The ¹H NMR spectrum of the product is presented in Figure 6.

2-(N-Allyl-N,N-diethylammonio)ethyl octadecyl maleate bromide (9-18)

Monooctadecyl maleate (128.16 g, 0.35 mole), 2-(N,N-diethylamino)ethyl chloride, hydrochloride (71.86 g, 0.42 mole) and potassium hydrocarbonate (87.61 g, 0.875 mole) in acetone (99%, 400 ml) were stirred at 60°C for 98 hours. Reaction mixture was filtered immediately and the precipitate washed with hot acetone (50°C, 2x50 ml). The joint filtrate was evaporated in vacuo until no liquid is left. Yellow oil of 2-(N,N-diethyl)aminoethyl-octadecyl maleate was collected and used without further purification.

71.14 g (0.15 mole) of obtained 2-(N,N-diethyl)aminoethyl-octadecyl maleate were dissolved in 1,4-dioxane (150 ml), allyl bromide (21.17 g, 0.175 mole) was added and the reaction mixture was stirred at 60°C for 22 hours. The viscid solution was evaporated in vacuo. The residue was

dissolved in diethyl acetate (100 ml) and left to crystallize. The precipitate was filtered and recrystallized from ethyl acetate for the second time and dried in vacuo. 93.24 g of hygroscopic ammonium bromide were obtained. The ^1H NMR spectrum is presented in Figure 7.

2-(N-Allyl-N,N-diethylammonio)ethyl hexadecyl maleate bromide (9-16) was obtained in a similar way.

2-(N-Allyl-N,N-diethylammonio)ethyl hexadecyl succinate bromide (10-16) was prepared in a similar way using monohexadecyl succinate instead of monohexadecyl maleate.

The ^1H NMR spectrum for (10-16) is presented in Figure 8.

2-[N,N-Diethyl-N-(3-sulfopropyl)ammonio] ethyl hexadecyl maleate (12D)

Monohexadecyl maleate (20.43 g, 0.06 mole), 2-(N,N-diethylamino)ethyl chloride, hydrochloride (10.32 g, 0.06 mole) and potassium hydrocarbonate (15.03 g, 0.15 mole) in acetone (200 ml) were stirred at room temperature for 18 hours, then at 60°C for 24 hours. Reaction mixture was washed with hot acetone (50°C, 2x50 ml). The joint filtrate was evaporated in vacuo until no liquid is left. The residue was dissolved in a small amount of DMF (10 ml); 1,3-propane sultone (7.33 g, 0.06 mole) was added and the reaction mixture was stirred at 95°C for 24 hours.

Ethyl acetate (240 ml) was added and the reaction mixture was stirred at 70°C for 30 minutes. After 18 hours at room temperature, ethyl acetate solution was decanted from the residue and the last one treated with hot acetone (300 ml). The product obtained was dissolved in methanol (100 ml) and the solution was treated with charcoal and silica. Dry diethyl ether (400 ml) was added drop by drop to yellow methanol solution. The precipitate was collected in inert atmosphere and dried in vacuo.

The ^1H NMR spectrum of the product is presented in Figure 9.

2-(N,N-Diethyl-N-(3-sulfopropyl)ammonio)ethyl dodecyl maleate (12C),

2-(N,N-Diethyl-N-(3-sulfopropyl)ammonio)ethyl octadecyl maleate (12E),

2-(N,N-Diethyl-N-(3-sulfopropyl)ammonio)ethyl hexadecyl succinate (13D)

were obtained in a similar way.

In case of succinic derivative (**13D**) succinic anhydride was used instead of maleic and the quaternarization time with 1,3-propane sultone being prolonged to 48 h at 80°C. The treatment of obtained product was simplified in this case by just washing with 2-butanone and filtering. White crystals of the product **13D** were obtained (17.6 g, 66%).

Calc, % : N : 2.49 ; S : 5.71. $C_{29}H_{55}NO_7S$.

Found, % : N : 2.30 ; S : 5.54.

The 1H NMR spectrum of **13D** is presented in Figure 10.

3-[N,N-Dimethyl-N-(3-sulfopropyl)ammonio] propyl hexadecyl maleate (**12A**)

Hexadecyl maleate (13.62 g ; 0.04 mole) was dissolved in chloroform (80 ml). Solution of potassium hydroxide (6.72 g ; 0.12 mole) and tetrabutyl ammonium chloride (0.5 g) in water (80 ml) was added to the stirred chloroform solution at room temperature, stirring being continued for 1 h. A solution of 3-dimethylaminopropyl chloride hydrochloride (12.62 g ; 0.08 mole) in water (40 ml) was added and the mixture was stirred overnight at room temperature, then at 60°C for 24 h. Layers were separated. The chloroform solution was evaporated in vacuo to give a yellow oil. 1,3-Propane sultone (2.44 g ; 0.03 mole) in 2-butanone (30 ml) was added to the above oil, and the mixture obtained was stirred at 80°C for 96 h. The solution was cooled, a precipitate formed, which was separated and immediately recrystallized from 2-butanone. Product was dried in vacuo at room temperature. White crystals of sulfobetaine (9.42 g ; 43 %) were obtained.

Calc, % : N : 2.56 ; S : 5.85. $C_{30}H_{57}NO_7S$.

Found, % : N : 2.60 ; S : 5.72.

The 1H NMR spectrum of **12A** is presented in Figure 11.

3-(N,N-Dimethyl-N-(3-sulfopropyl)ammonio)propyl octadecyl maleate (**12B**) was obtained in a similar way.

Critical Micelle Concentration (CMC) Measurements

The CMC were determined by surface tension measurements (by the Wilhelmy plate method) using KRUSS K12 processor tensiometer.

Preparation of Polystyrene (PS) Latex

The polymerization is performed under nitrogen at 70°C with a mechanical stirring at 250 turns/min. 995 g of deionized water, 1.5 g of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) and 1 g of sodium hydrogen carbonate NaHCO_3 were introduced in a 1000 ml polymerization reactor and left for degassing by nitrogen during approximately 1 hour at 70°C. Then 100 g of distilled styrene were added. The emulsion polymerization was started by the addition of 0.75 g of initiator - potassium persulfate ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) dissolved in 5 g of water. Process was finished after 20 hours, then particle size and final conversion were determined.

PS / Polybutyl acrylate (PBA) latex was prepared in a similar way, taking 50 g of styrene and 50 g of butyl acrylate as monomers.

Latices were washed on ionic exchange resins before their using in adsorption measurements.

Washing of PS and PS / PBA Latices

Mixture of cationic and anionic exchange resins was used for latex washing. The obtained latex was diluted down to solid content 1-2 %. The latex was agitated together with resins at least for 2 hours, then filtered on silica wool. The surface tension and conductivity of latex were measured. The latex was washed again with a fresh portion of resins, if necessary. It was considered, that latex is sufficiently washed, if the surface tension had reached 70 mN/m and the conductivity is less than 10 μS . After sufficient washing latex was concentrated by evaporating of water in order to reach previous solid content. Seed latex is filtered and exact solids content determined before using in polymerization.

Adsorption of Surfactant on the Latex

Different volumes of water solution of surfactant (**12D**) were added to 6 samples of washed diluted PS or PS/PBA latices (35 g, solid content 1-2%). In order to maintain the same total volume for all cases, it was completed by pure water. Obtained latex solutions were agitated during one hour, and surface tension was measured for all 6 solutions. The specific area covered

by one surfactant molecule was calculated from the difference of CMC determined in the presence of latex and the CMC in water.

CONCLUSIONS

Acylation of fatty alcohols by maleic anhydride followed by alkylation of the obtained maleic hemiesters with aminoalkyl halides and subsequent N-alkylation of amino groups is a preparative method for reactive surfactant synthesis.

The obtained surfactants are fully characterized by melting point, CMC and ^1H NMR. CMC values are very small (0.002-0.090 mmol/l) because of long hydrophobic alkyl chain. Specific area at the interface air / water was found between 18-90 $\text{m}^2/\text{molecule}$ for most of surfactants. For one of the above surfactants (**12D**) adsorption on the PS and PS/PBA was measured and specific area per molecule calculated. 167 $\text{m}^2/\text{molecule}$ found for PS and 292 $\text{m}^2/\text{molecule}$ onto the copolymer PS/PBA.

ACKNOWLEDGMENT

The present study was a part of the Brite Euram program "Polysurfs" (contract BR PR 97-0525 with European Commission).

REFERENCES

1. Guyot, A. ; Tauer, K. *Adv. Polym. Sci.* **1994**, 111, 43.
2. Guyot, A. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1996**, 1, 580.
3. Tauer, K. Reactive Surfactants, Advanced Study Institute on Recent Advances in Polymeric Dispersions **1996**, 2.
4. Holmberg, K. *Progress in Organic Coatings* **1992**, 20, 325.
5. Ohtani, N. The Polymeric Materials Encyclopedia © **1996** CRC Press, Inc.
6. Cochin, D. ; Laschewsky, A. ; Nallet, F. *Macromolecules* **1997**, 30, 2278.
7. Tauer, K. ; Goebel, K.H. ; Kosmella, S. ; Stähler, K. ; Neelsen, J. *Makromol. Chem., Makromol. Symp.* **1990**, 31, 107.
8. Chern, C.S. ; Chen, Y.C. *Polym. J.* **1996**, 28, N7, 627.

-
9. Urquiola, M.B. ; Dimonie, V.L. ; Sudol, E.D. ; and El-Aasser, M. *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **1992**, 30, 2619.
 10. Urquiola, M.B. ; Dimonie, V.L. ; Sudol, E.D. ; and El-Aasser, M. *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **1992**, 30, 2631.
 11. Nagai, K. ; Ohishi, Y. ; Inaba, H. ; and Kudo, S. *J. Polym. Sci. : Polym. Chem. Ed.* **1985**, 23, 1221.
 12. Malyukova, Ye.B. ; Naumova, S.V. ; Gritskova, I.A. ; Bondarev, A.N. ; and Zubov, V.P. *Vysokomolek Soyed A 33* : **1991**, N7, 1469.
 13. Hamid, S.M. ; and Sherrington, D.C. *Polymer* **1987**, 2, 325.
 14. Ferguson, P. ; Sherrington, D.C. ; and Gough, A. *Polymer* **1993** , 34, N15, 3281.
 15. Filet, A. ; Guillot, J. ; Hamaide T. ; and Guyot, A. *Polymr Adv Techn* **1995**, 6, 456.
 16. Lacroix-Desmazes, P. ; Guyot, A. *Macromolecules* **1996**, 29, 4508.
 17. Unzué, M.J. ; Schoonbrood, H.A.S. ; Asua, J.A. ; Montoya Goñi, A. ; Sherrington, D.C. ; Stöhler, K. ; Geobel, K.-H. ; Tauer, K. ; Sjöberg, M. ; Holmberg, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66, 1803.
 18. Schoonbrood, H.A.S. ; Unzué, M.J. ; Beck, O-J. ; Asua, J.A. ; Montoya Goñi, A. ; Sherrington, D.C. *Macromolecules* **1997**, 30, 6024.
 19. Schoonbrood, H.A.S. ; Unzué, M.J. ; Amalvy, J.I. ; Asua, J.A. *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **1997**, 35, 2561.
 20. Schoonbrood, H.A.S. ; and Asua, J.M. *Macromolecules* **1997**, 30, 6034.
 21. Abele, S. ; Sjöberg, M. ; Hamaide, T. ; Zicmanis, A. ; and Guyot, A. *Langmuir* **1997**, 13, 176.
 22. Sindt, O. ; Gauthier, C. ; Hamaide, T. ; Guyot, A. submitted to *J. Appl. Polym. Sci.*
 23. Guyot, A. ; Tauer, K. ; Asua, J.M. ; Van Es, S. ; Gauthier, C. ; Hellgreen, A.C. ; Sherrington, D.C. ; Montoya-Goni, A. ; Sjöberg, M. ; Sindt, O. ; Vidal, F. ; Unzué, M.J. ; Schoonbrood, H. ; Shipper, E. ; Lacroix-Desmazes, P. submitted to *Acta Polymerica*.
 24. Busfield, W.K. ; Jenkins, I.D. ; and Heiland, K. *Eur. Polym. J.* **1994**, 30, N11, 1259.
 25. Dymicky, M. ; Buchanan, R.L. *Org. Prep. Proc. Int.* **1985**, 17, N2, 121.
 26. Hamaide, T. ; Zicmanis, A. ; Monnet, C. ; and Guyot, A. *Polym. Bull.* **1994**, 33, 133.
 27. Zicmanis, A. ; Hamaide, T. ; Graillat, C. ; Monnet, C. ; Abele, S. ; Guyot, A. *Colloid. Polym. Sci.* **1997**, 275, 1.

-
28. Guyot, A. ; Goux, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 65, 2289.
 29. Dymicky, M. *Org. Prep. Proc. Int* **1983**, 15, N4, 233.
 30. Abele, S. ; Graillat, C. ; Zicmanis, A. ; Guyot, A. submitted to *Langmuir*.
 31. Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd ed. ; J. Wiley & Sons : New York, 1989, p.431.
 32. Maron, S.H. ; Elder, M.E. ; and Ulevitch, I.N. *J. Colloid Interface Sci.* **1954**, 9, 89, 104.
 33. Lachewsky, A. ; and Zerbe, I., *Polymer* **1991**, 32, N11, 2081.
 34. Piirma, I. ; Chen, S.-H. ; *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, 74, N1, 90.

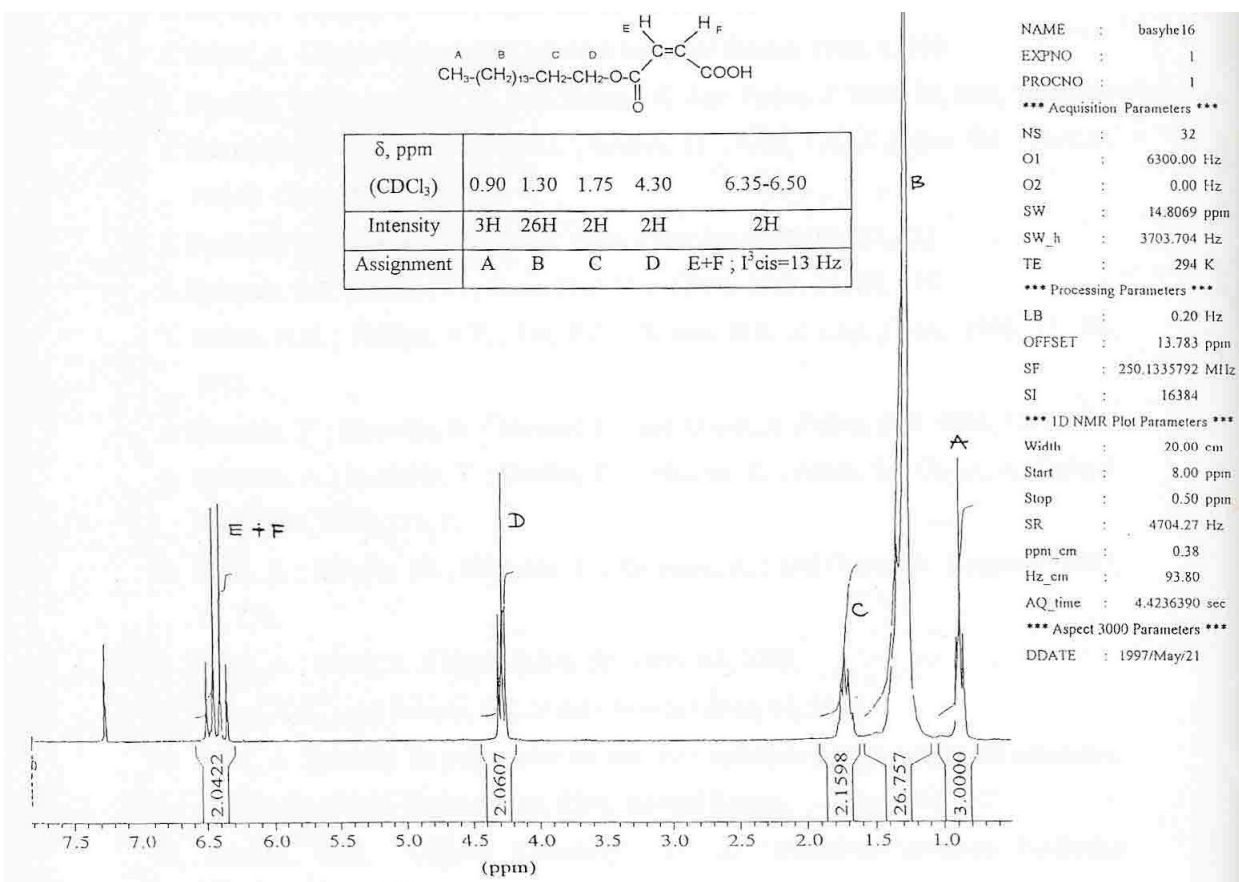


Figure 3. ¹H NMR spectrum of hexadecyl maleate

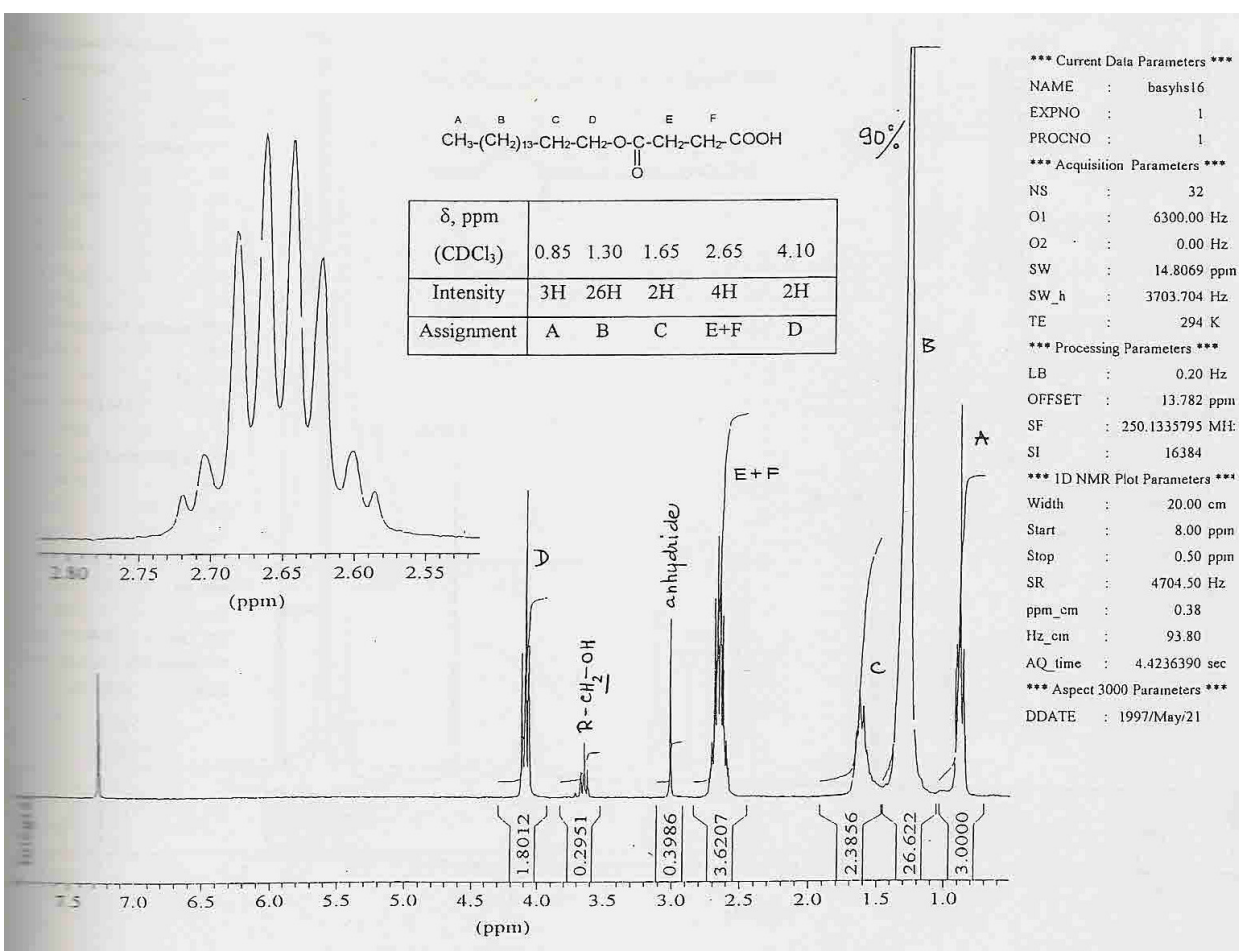
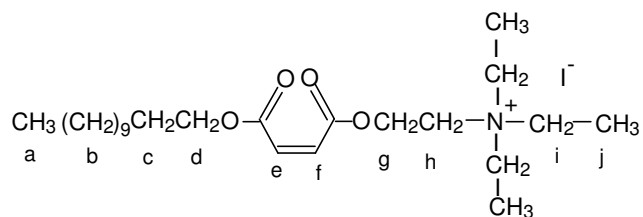


Figure 4. ¹H NMR spectrum of hexadecyl succinate



ppm (CDCl ₃)	0.88	1.29	1.4	1.66	3.65	3.92	4.14	4.72	5.20-6.50
Intensity	3H	18H	9H	2H	5H	2H	2H	2H	2H
Assignment	a	b	j	c	i	g	d	h	e-f

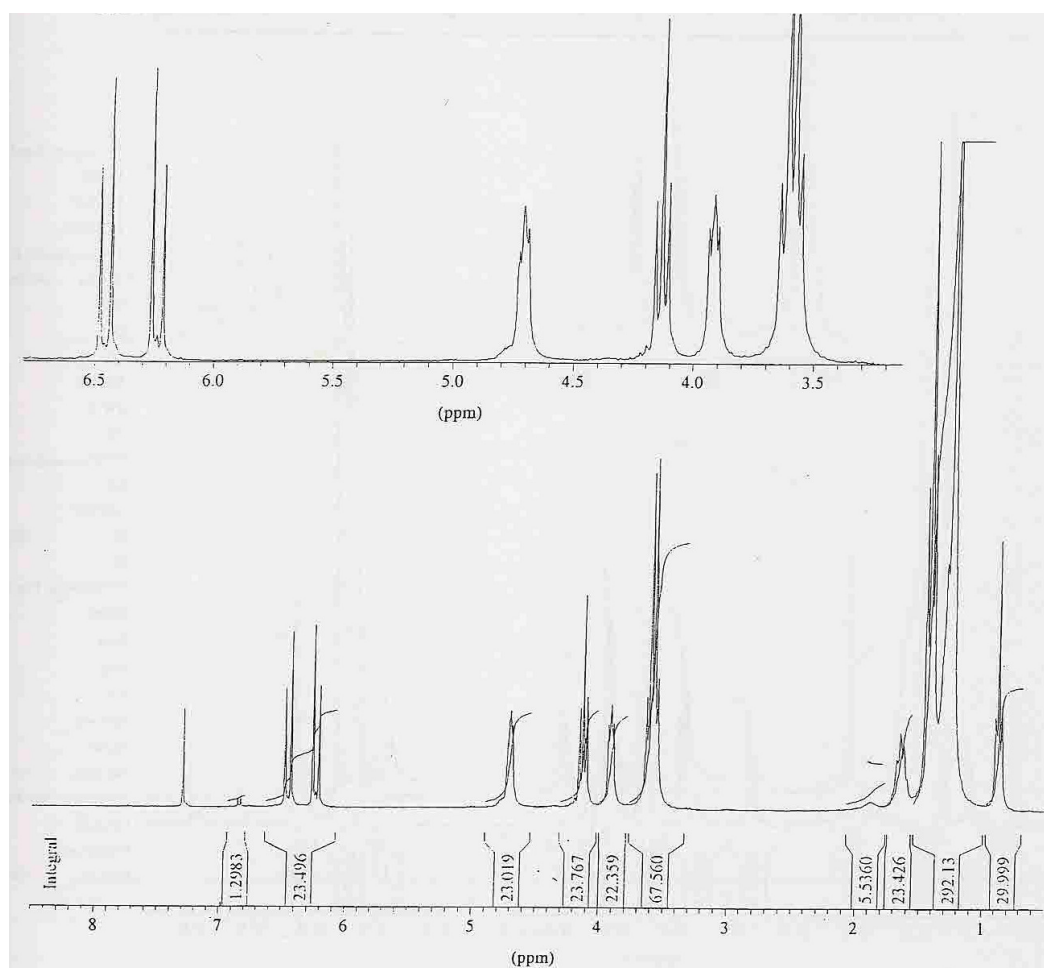
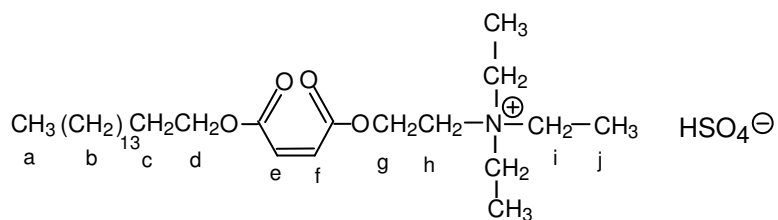


Figure 5. ¹H NMR spectrum of 2-(N,N,N-triethyl)ammonioethyl dodecyl maleate iodide

(7A12)



ppm (CDCl ₃)	1.87	1.25	1.45	1.67	3.50	3.80	4.12	4.65	5.20-6.50
Intensity	3H	26H	9H	2H	5H	2H	2H	2H	2H
Assignment	a	b	j	c	i	g	d	h	e-f

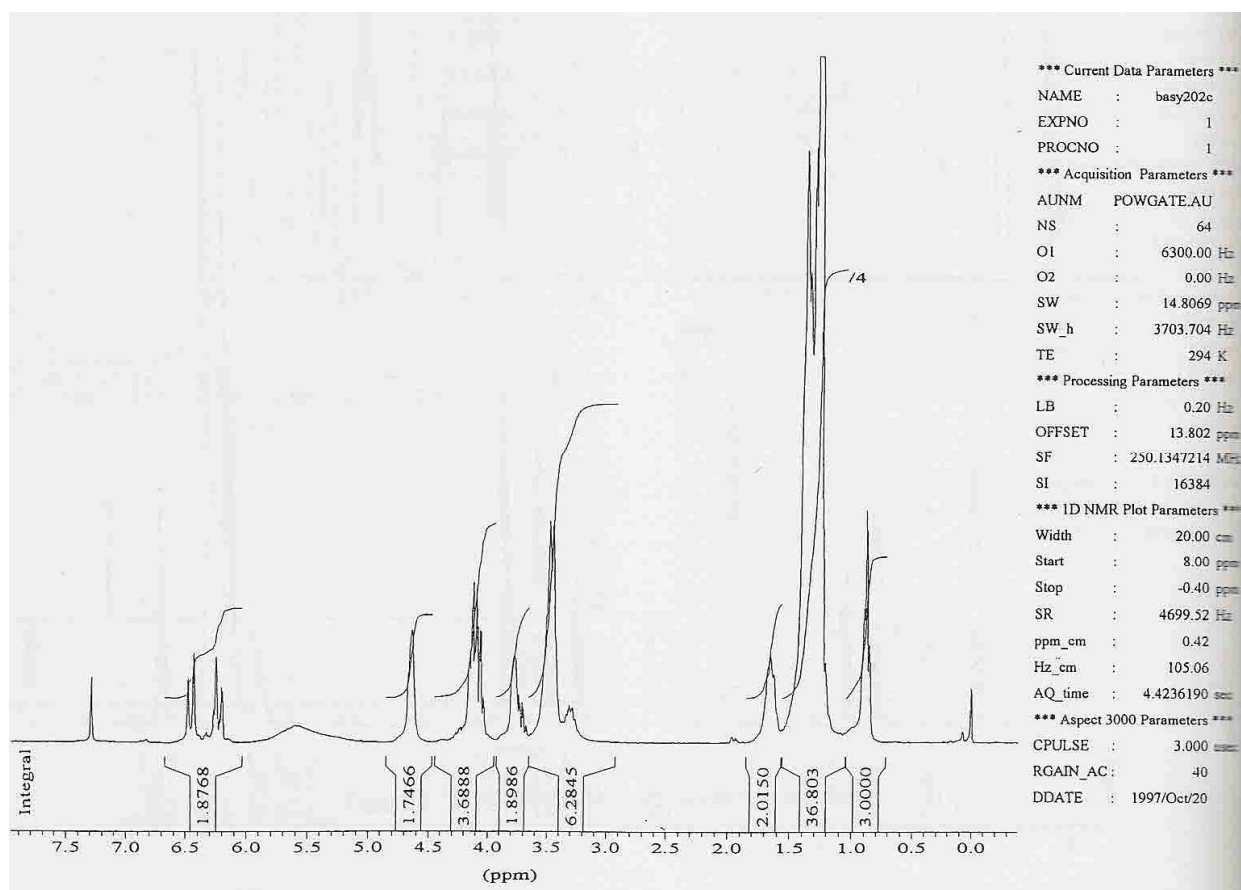
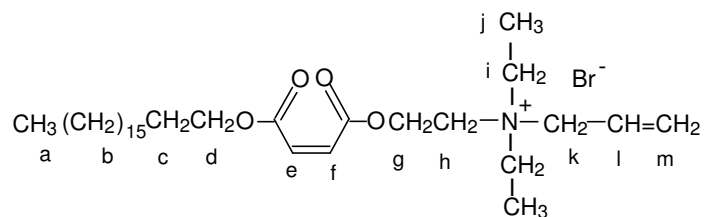


Figure 6. ¹H NMR spectrum of 2-(N,N,N-triethyl)ammonioethyl hexadecyl maleate hydrogen sulfate (**7C16**)



δ , ppm (CDCl ₃)	.88	.26	.49	.67	.62	.97	1.14	1.28	1.77	5.7-5.93	5.95-6.10	5.20-6.50
Intensity	3H	0H	5H	2H	4H	2H	2H	2H	2H	2H	1H	2H
Assignment	a	b	j	c	i	g	d	k	h	m	l	e-f

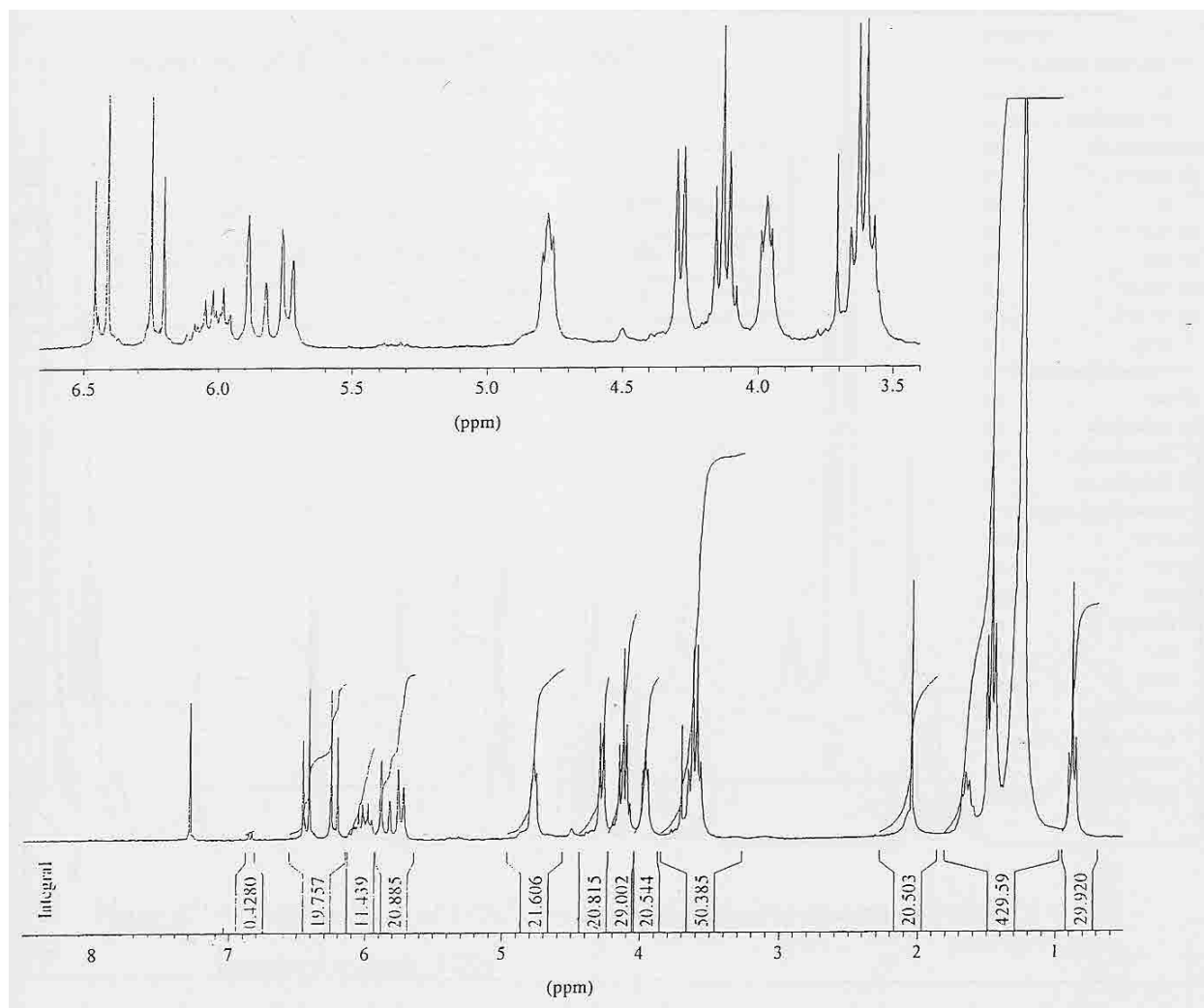
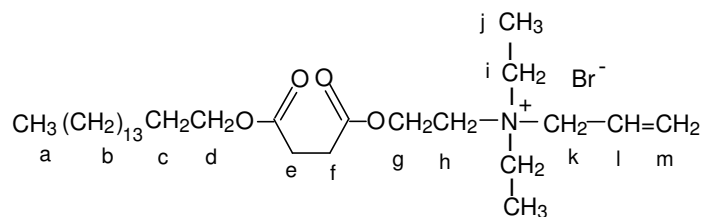


Figure 7. ¹H NMR spectrum of 2-(N-allyl-N,N-diethylammonio)ethyl octadecyl maleate bromide (**9-18**)



δ , ppm (CDCl ₃ +TMS)	0.90	1.30	1.52	1.64	1.66	1.62	1.95	1.07	1.30	1.68	5.7-5.93	1.93-6.15
Intensity	3H	6H	5H	2H	4H	4H	2H	2H	2H	2H	2H	1H
Assignment	a	b	j	c	e+f	i	g	d	k	h	m	l

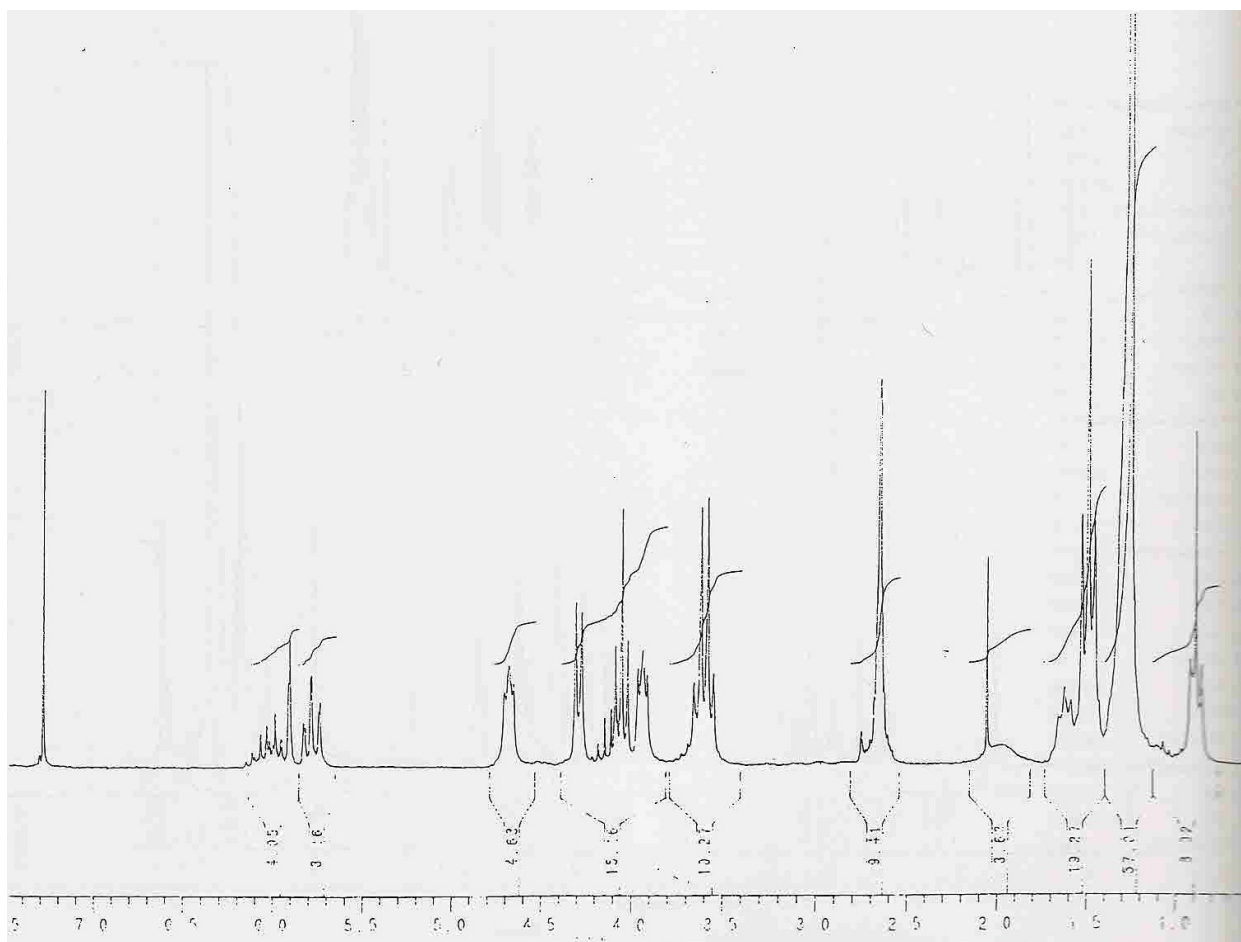


Figure 8. ¹H NMR spectrum of 2-(N-allyl-N,N-diethylammonio)ethyl hexadecyl succinate bromide (**10-16**)

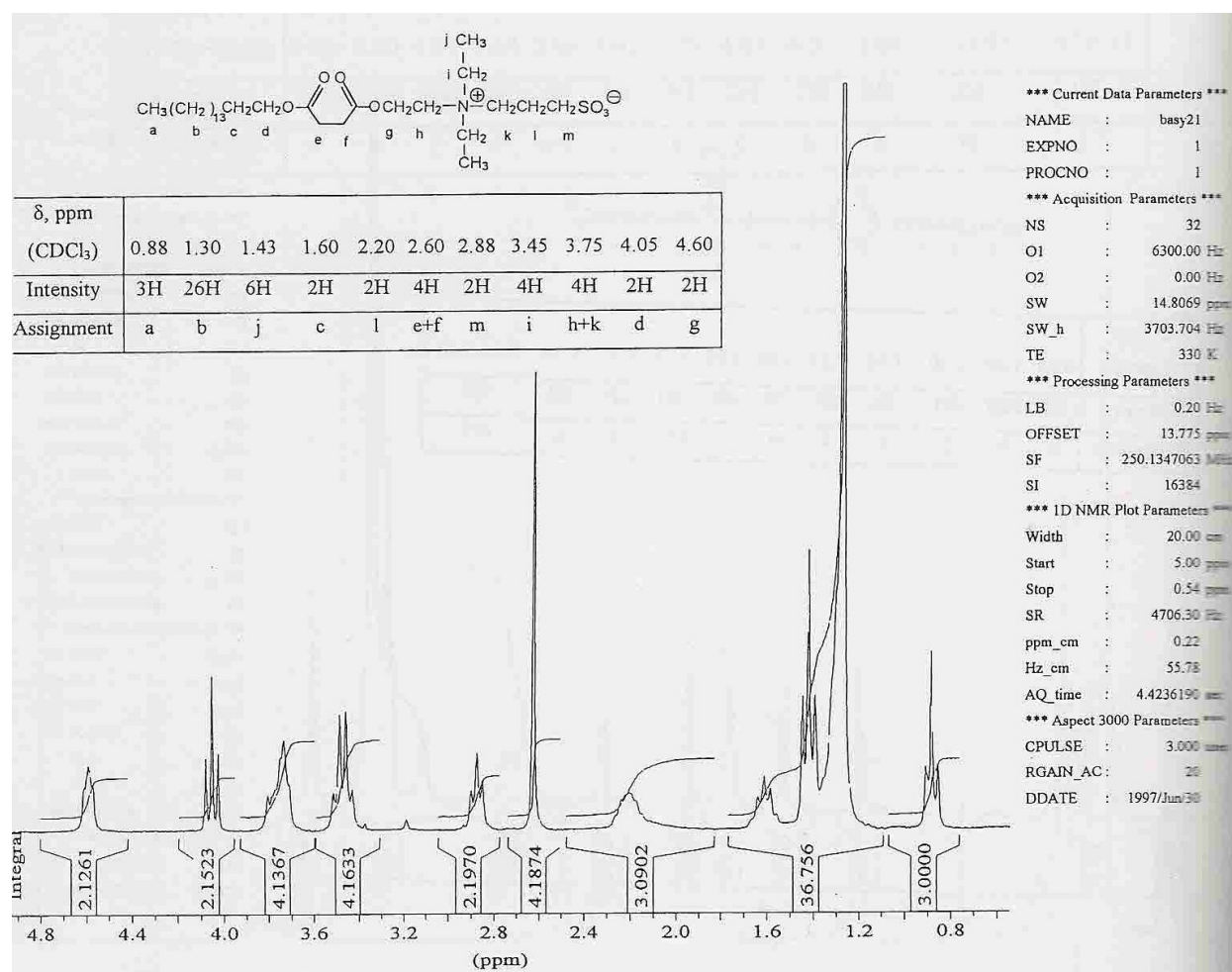


Figure 10. ¹H NMR spectrum of 2-[N,N-diethyl-N-(3-sulfopropyl)ammonio] ethyl hexadecyl succinate (**13D**)

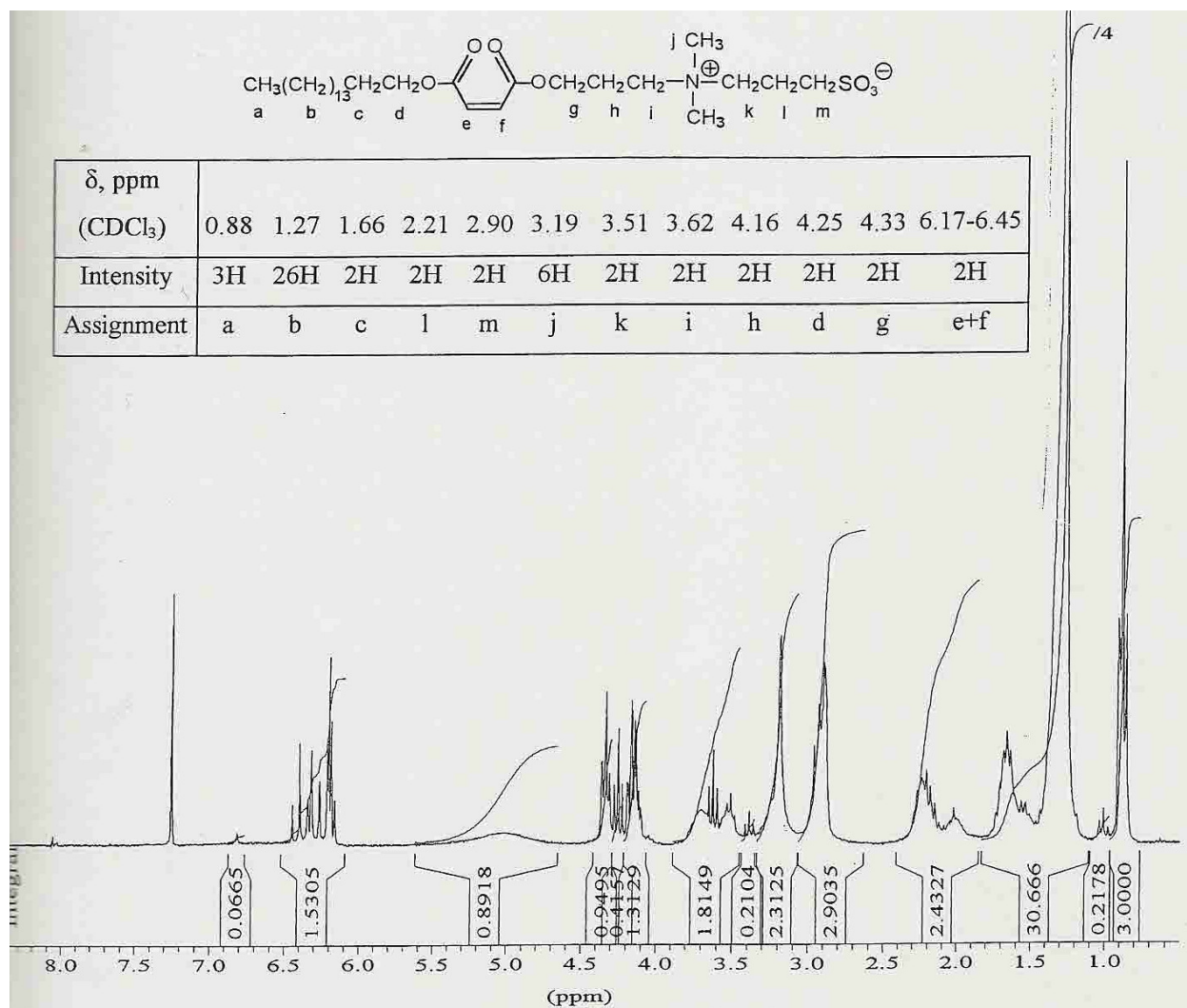


Figure 11. ¹H NMR spectrum of 3-[N,N-dimethyl-N-(3-sulfopropyl)ammonio] propyl hexadecyl maleate (**12A**)

ANNEXE 3

Project of publication submitted to LANGMUIR

9.04.98

Cationic and Zwitterionic Polymerizable Surfactants - Quaternary Ammonium Dialkyl Maleates : Part II. Emulsion Polymerization of Styrene and Butyl Acrylate

S.Abele*, A.Zicmanis*, C.Graillat**, A.Guyot**

* University of Latvia, 19, Boulevard Rainis, Riga, LV-1586, LATVIA

** LCPP/CNRS-CPE Bât. 308F, 43, Bd du 11 Novembre 1918, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex, FRANCE

ABSTRACT

Polymerizable cationic and zwitterionic dialkyl maleates with different hydrophobic chain length ($R = C_{10}H_{21}, C_{12}H_{25}, C_{16}H_{33}, C_{18}H_{37}$) and different counter ions (I, Br, HSO_4) for the cationic hydrophilic part, as well as some similar surfactants dialkyl succinates were used in batch and seeded emulsion polymerization of styrene and butyl acrylate. All examined surfactants, when used in emulsion polymerization, were providing good stability of styrene/butyl acrylate latices. A styrene/butyl acrylate latex prepared with sodium dodecyl sulfate (SDS) was used as a reference. Some stability tests for latices were performed and the glass transition temperatures, as well as the molecular weights of the obtained polymers were measured. Finally, films from two zwitterionic latices were formed, and mechanical traction tests were performed and the water absorption was measured.

KEY WORDS

Reactive surfactants, Dialkyl maleates and succinates, Emulsion polymerization, Films

INTRODUCTION

Maleic surfactants have an additional advantage of the reactive surfactants because they do not enter homopolymerization [1], and it means, that the surfactants will not produce polyelectrolytes in the water phase [2]. Derivatives of maleic acid seem to provide good results

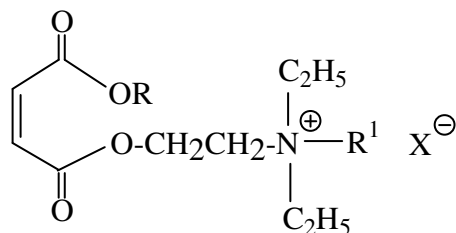
in the emulsion polymerization [3-5]. High reactivity of maleic surfactants in emulsion polymerization has been already reported [5-8].

In the present work reactive cationic and zwitterionic surfactants, derived from maleic anhydride, with a different length of hydrophobic alkyl chain ($C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{16}H_{33}$, $C_{18}H_{37}$) chain and different counter ions (I, Br, HSO_4) for the cationic hydrophilic part are engaged in the emulsion polymerization of two monomer mixture - styrene and butyl acrylate. Reactive surfactants as stabilizers are compared with the nonreactive analogues obtained from succinic anhydride. The synthesis of investigated surfactants was reported previously (Part I) [9].

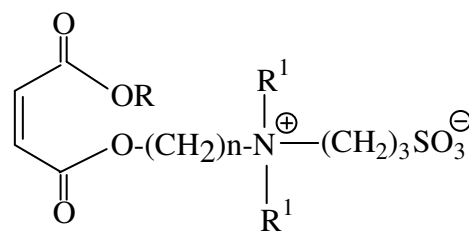
Both cationic and zwitterionic surfactants are providing electrostatic stabilization in the emulsion polymerization. Reactive surfactants are expected to overcome the sensitivity of latex to electrolytes, which is always a problem using ionic surfactants as stabilizers.

RESULTS AND DISCUSSION

The synthesis and characterization, as well as, the chemical structures of surfactants used were presented in the Part I of the paper. General formulas of surfactants used in this paper are as follows :



Cationic surfactants, where
 $R = C_{10}H_{21}$, $C_{12}H_{25}$, $C_{16}H_{33}$ or $C_{18}H_{37}$,
 $R^1 = C_2H_5$ or $-CH_2-CH=CH_2$,
 $X = I, Br$ or HSO_4



Zwitterionic surfactants, where
 $R = C_{12}H_{25}$, $C_{16}H_{33}$ or $C_{18}H_{37}$,
 $n = 2$ or 3 ,
 $R^1 = CH_3$ or C_2H_5

(See Table 1 for the description of surfactant structures ; surfactants 10-16 and 13D are the succinic analogues of maleic surfactants 9-16 and 12D, correspondingly.)

Table 1. Abbreviations of surfactants (SF)

SF	R	R ₁	n	X
Cationic surfactants				
7A10	C ₁₀ H ₂₁	C ₂ H ₅	2	I
7A12	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₅	2	I
7A16	C ₁₆ H ₃₃	C ₂ H ₅	2	I
7B10	C ₁₀ H ₂₁	C ₂ H ₅	2	Br
7B12	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₅	2	Br
7B16	C ₁₆ H ₃₃	C ₂ H ₅	2	Br
7C16	C ₁₆ H ₃₃	C ₂ H ₅	2	HSO ₄
9-16	C ₁₆ H ₃₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	2	Br
9-18	C ₁₈ H ₃₇	-CH ₂ -CH=CH ₂	2	Br
10-16	C ₁₆ H ₃₃	-CH ₂ -CH=CH ₂	2	Br
Zwitterionic surfactants				
12A	C ₁₆ H ₃₃	CH ₃	3	-
12B	C ₁₈ H ₃₇	CH ₃	3	-
12C	C ₁₂ H ₂₅	C ₂ H ₅	2	-
12D	C ₁₆ H ₃₃	C ₂ H ₅	2	-
12E	C ₁₈ H ₃₇	C ₂ H ₅	2	-
13D	C ₁₆ H ₃₃	C ₂ H ₅	2	-

Emulsion Polymerization

A) CATIONIC SURFACTANTS

Batch Experiments

Some preliminary polymerization experiments in batch, using styrene (S), butyl acrylate (BA) or vinyl acetate (VA) as monomers, showed promising results - conversion of monomers was from 81- 98%, very small particles were detected by dynamic diffusion of light (DDL) - 28- 54 nm. Unfortunately, latices were not monodisperse : polydispersity index (PDI) was much higher than 0.1, which is limit of monodispersity. Cationic initiator 2,2'-azobis(2-

amidinopropane) hydrochloride (V50) was used in all polymerization experiments with cationic surfactants.

From the fact, that very small particles are produced, with the large size distribution, it seems, that surfactant stabilizes the primary particles very early, but after that it can desorb causing some degree of flocculation. At least, surfactant is fulfilling its functions - it stabilizes very large number of small primary particles.

Table 2. Cationic surfactants (SF) in batch polymerization

Experimental data						Results of batch polymerization			
Run	Mon., 14 g	SF	m, g	n, mmol	Initiat.	Solids cont., %	Conv., %	D, nm	PDI
S8	S	7A12	3.0	5.56	V50	8.85	97.89	29	-
B5	S+BA	7A16	0.89	1.49	V50	7.56	83.03	51	0.39
C6	VA+BA	7A16	0.89	1.49	V50	7.46	80.81	28	0.27
D3	S+BA	9-16	0.90	1.61	V50	8.71	95.12	39	0.44
D7	S+BA	9-18	0.90	1.53	V50	8.62	94.12	54	0.38

Seeded Polymerization of S and BA

S and BA were chosen for seed-feed copolymerization with synthesized cationic surfactants. At first cationic seed latex of polystyrene (PS) was prepared with particles of 90 nm, using cetyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) as stabilizer and V50 as initiator. Seed latex was washed and then used in copolymerization of S and BA in order to obtain core-shell particles of 150 nm. Results of seed-feed polymerization are presented in Table 3.

Table 3. Cationic surfactants in seeded emulsion copolymerization of S and BA

Latex	SF	m, g	n, mmol	Solids cont.,%	Conversion, %	D, nm	PDI	Coag., %	pH	Notes
I7	7A10	1.13	2.20	8.27	93.72	131	0.04	1.18	4.60	lat. yellow
I2	7A12	1.19	2.20	4.59	33.06	116	0.08	2.01	4.10	lat. yellow
I4	7A16	1.31	2.20	8.45	91.89	116	0.20	1.20	4.37	lat. yellow
I8	7B10	1.02	2.20	8.47	97.34	132	0.05	2.04	3.94	
I3	7B12	1.08	2.20	2.54	2.02	104	0.07	0	4.35	
I9	7B16	1.21	2.20	8.77	100	118	0.11	2.58	4.14	
I1	7C16	1.25	2.20	8.66	95.41	136	0.09	1.31	2.57	
I5	9-16	1.23	2.20	8.15	87.65	128	0.07	0	3.59	
I10	9-18	1.30	2.20	8.49	96.31	129	0.13	0.09	3.36	
I6	10-16	1.24	2.20	9.23	100	126	0.09	0.75	3.67	

As stable latices were obtained with all the three anions (iodide, bromide and hydrogen sulfate), it was concluded, that there is no inhibition effect, coming from halogen.

In case of four surfactants : **7A12**, **7A16** and **7B12**, **7B16** either polydisperse latices were obtained (**7A16**, **7B16**), or weak conversion of monomers (**7A12**, **7B12**) was observed. Probably, alkyl chain $C_{16}H_{33}$ is too hydrophobic for the monomer system used. Similarly, in case of surfactant **9-18** containing allyl group, which also has long alkyl chain $C_{18}H_{37}$ polydisperse latex was obtained. At the same time $C_{16}H_{33}$ provides monodisperse latex in case of allylic surfactant both - reactive (**9-16**) and nonreactive (**10-16**). Possibly, allyl group is more hydrophilic than ethyl group and changes the hydrophilic-hydrophobic balance of the molecule, making it more hydrophilic in comparison with surfactant, containing ethyl group instead of allylic. Good results were obtained with a surfactant possessing hydrogen sulfate as a counter ion (**7C16**).

The amount of coagulum was negligible for most of the experiments. Calculated particle size 150 nm was never reached, even with total conversion of monomers. It means, that concentration of surfactant is sufficient to stabilize the seeded particles and to generate new ones. To avoid the nucleation of the particles smaller concentration of surfactant should be used.

B) ZWITTERIONIC SURFACTANTS

Batch Experiments

Some preliminary experiments in batch emulsion polymerization of styrene (S) and butyl acrylate (BA) have been carried out using the synthesized zwitterionic surfactants. Two initiators - cationic V50 and anionic - potassium persulfate (KPS) - were tested in order to find out which is the best. From first three experiments D4, D5 and D9 it is obvious that the anionic initiator KPS gives higher conversion of monomers, and less flocculation ; the latex D9 is monodisperse with small particle size. The other surfactants were examined using the same initiator (KPS), closely the same molar amount of surfactant and the same polymerization conditions (Table 4). In all cases monodisperse latices were obtained with particle size 100-300 nm, the amounts of coagulum being negligible, except for one the most hydrophobic surfactant **12E**.

Table 4. Zwitterionic surfactants in batch polymerization of S and BA

Experimental data					Results of batch polymerization				
Run	SF	m, g	n, mmol	Initiat.	Conv., %	Solids cont., %	Coag., %	D, nm	PDI
D4	12D	0.90	1.60	V50	92.12	8.45	5.47	128	0.03
D5	12D	1.80	3.20	V50	87.78	8.58	-	100	0.20
D9	12D	0.45	0.80	KPS	98.59	8.75	0.45	115	0.07
D15	12A	0.45	0.82	KPS	84.48	7.55	-	300	0.05
D14	12B	0.45	0.78	KPS	85.89	7.67	-	196	0.06
D19	12C	0.40	0.79	KPS	95.15	8.43	1.58	161	0.06
D20	12E	0.47	0.80	KPS	83.08	7.35	12.38	147	0.07

Seeded Polymerization

To perform seeded polymerization every experiment, at first an anionic seed latex of PS with a definite particle size (90 nm) was prepared in emulsion polymerization using KPS as initiator. After that emulsion copolymerizations of BA and VA or S and BA were carried out on the PS seed particles using the reactive zwitterionic dimaleates as stabilizers.

Preliminary Copolymerization Experiments for Three Monomer Systems :

VA+BA ; S ; S+BA

Preliminary experiments of seeded copolymerization of VA and BA were performed using three surfactants (**12A**, **12B**, **12D**). The results (Table 5) showed that zwitterionic dialkyl maleates are not quite suitable for the chosen monomer system - mixture of VA and BA (50/50 in mass). Either polydisperse latex was obtained (E6), or conversion of monomers was very small (E10, E11). Possibly these surfactants are too hydrophobic for this system of monomers.

Table 5. Zwitterionic surfactants in seeded copolymerization of VA and BA

Latex	SF	m, g	n, mmol	Seed	Initiator, g	Conversion, %	Solids cont., %	D*, nm	PDI	Coag., %	pH
E6	12D	1.15	2.05	cationic	V50, 0.3	79.09	7.58	107	0.11	-	3.97
E10	12A	1.18	2.15	anionic	KPS, 0.3	37.25	4.10	118	0.06	3.44	2.15
E11	12B	1.27	2.20	anionic	KPS, 0.3	47.22	5.32	131	0.07	1.84	2.48

*The calculated size for final particles was 150 nm

Afterwards only S was tried as monomer for copolymerization with zwitterionic surfactants. Monodisperse latex with desirable particle size was obtained in this case. But the third monomer system checked - S and BA - gave higher monomer conversion in comparison with polymerization, where only S was used (Table 6).

Table 6. Results of **12D** copolymerization with different monomers

Latex	Monomer	m of 12D, g	n, mmol	Seed	Initiat., g	Conver- sion, %	Solids cont., %	D, nm	PDI	Coag. %	pH
E6	VA+BA	1.15	2.05	cationic	V50, 0.3	79.09	7.58	107	0.11	-	3.97
E15	S+BA	1.24	2.20	anionic	KPS, 0.3	95.17	8.88	139	0.05	0.90	2.06
H2	S	1.24	2.20	anionic	KPS, 0.3	89.58	8.56	148	0.06	2.69	2.10

2) Emulsion Copolymerization of S and BA

Monomer mixture - S and BA - was chosen as the most compatible with the zwitterionic surfactants bringing long hydrophobic alkyl chains. Seeded polymerization experiments using these monomers, initiators V50 or KPS, and surfactant **12D** were performed (Table 7). Different amounts of initiator and surfactant were examined, as well. Like in the batch process, better results were obtained with anionic initiator KPS. Using initiator KPS (0.30 g added in two steps) and 2.20 mmol of surfactant a monodisperse latex (E15) was obtained with almost complete conversion of monomers and particle size close to the calculated one. The curve of the monomer conversion versus time in polymerization experiment E15 is presented in Figure 1. This latex has been chosen as a reference, and other surfactants have been engaged in the polymerization at similar conditions. Results of polymerization using all synthesized zwitterionic surfactants are listed in Table 8.

Some amount of the base NaOH (2.75 mmol ; SF/NaOH = 1/1.25, in moles) was added to the surfactant solutions for several polymerization experiments. This was done having following latex film experiments in a mind. Finally, film properties will be compared among the different groups of maleic surfactants, from which some surfactants (hemiesters and hemiamides) were solubilized in water by NaOH. To have the same electrolyte present in the latex for all the films to be compared, NaOH was added during the polymerization in case of surfactants **12D**, **13D** and SDS.

Table 7. Different conditions for seeded copolymerization of **12D** with S and BA

Latex	12D, g	12D, mmol	Seed	Initiator, g	Conver- sion, %	Solids cont., %	D, nm	PDI	Coag., %	pH	Notes
E1	1.46	2.60	cationic	V50, 0.15	82.45	8.10	96	0.17	12.88	4.85	
E3	1.13	2.01	cationic	V50, 0.30	85.74	8.10	117	0.20	26.40	4.77	
E2	0.97	1.73	cationic	V50, 0.15	85.45	8.08	125	0.07	-	4.47	
E5	1.15	2.05	cationic	V50, 0.30	87.66	5.48	137	0.15	9.0	4.48	
E7	1.15	2.05	anionic	KPS, 0.30	87.05	7.19	106	0.08	-	2.52	
E15	1.24	2.20	anionic	KPS, 0.30	95.17	8.88	139	0.05	0.90	2.06	
E16	1.24	2.20	anionic	KPS, 0.30	96.40	8.85	142	0.05	5.17	4.71	NaOH

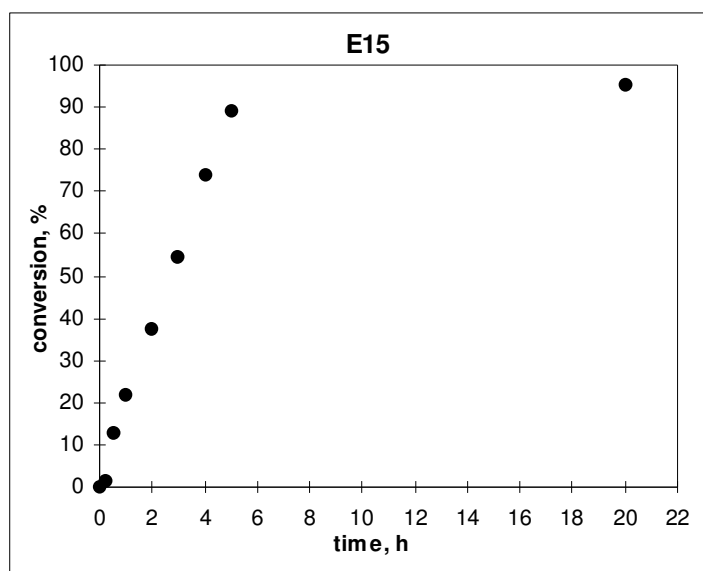


Figure 1. Kinetic of monomer conversion for experiment E15
(monomers : S+BA, surfactant : **12D**)

Table 8. Zwitterionic surfactants in seeded emulsion copolymerization of S and BA

Latex	SF	m, g	n, mmo l	KPS, g	Conversion, %	Solids cont., %	D, nm	PDI	Coag., %	pH	Notes
E8	12A	1.18	2.15	0.3	95.96	8.33	148	0.03	1.24	2.45	
E9	12B	1.27	2.20	0.3	68.22	6.50	144	0.04	1.90	2.35	
E18	12C	1.11	2.20	0.3	73.95	7.32	161	0.07	2.03	2.16	
E15	12D	1.24	2.20	0.3	95.17	8.88	139	0.05	0.90	2.06	
E16	12D	1.24	2.20	0.3	96.40	8.85	142	0.05	5.17	4.71	NaOH
E19	12E	1.13	2.20	0.3	91.73	9.15	161	0.06	10.47	2.06	
E17	13D	1.24	2.20	0.3	100	9.92	141	0.08	1.15	5.22	NaOH
H1a	SDS	0.63	2.20	0.3	98.63	8.99	134	0.08	0	4.29	NaOH

In all cases stable monodisperse latices were obtained with a negligible amount of coagulum. Only the most hydrophobic surfactant **12E** was causing some degree of flocculation giving 10% of coagulum. The conversions of monomers were high, the smallest being 68% for

12B. In the case of succinic surfactant (**13D**) the monomer conversion reached 100%. It means, that such surfactant, even without reactive double bond, is able to stabilize the emulsion during the polymerization as well as the final latex. Photographs of latex E16 obtained by electron microscopy are presented in the Figure 2.

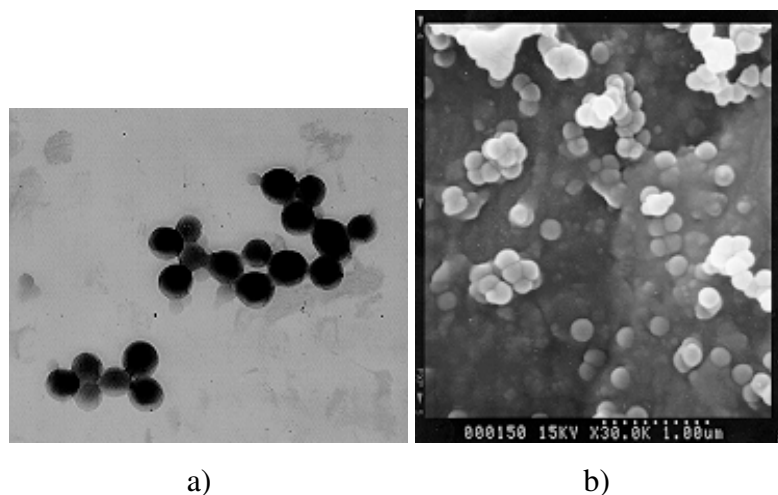


Figure 2. Photographs of latex E16 obtained by :
electron transmission microscopy (gain 60 000),
electron scanning microscopy (gain 30 000).

Characterization of Latices

1) Glass Transition Temperatures

Films from the latices should be formed at the temperatures higher than glass transition temperatures (T_g) of the polymer, that is why it is important to know the T_g before the film formation. The T_g of the polymers obtained using synthesized surfactants were measured. As a seed latex of PS has been used to obtain core-shell particles, two values for glass transition temperature (T_g) were found for all the zwitterionic latices. The first - the glass temperature for PS/PBA copolymer (4-21°C) - normally is more intensive, the second - for PS (around 100°C) is of less intensity. Results are presented in Table 9.

The T_g values of polymers found between 4 and 24°C indicate, that the films from obtained latices should be formed at the temperatures above 24°C.

Table 9. Glass transition temperatures for latices stabilized by zwitterionic and cationic surfactants

Latex	SF	T _{g1} °C (PS/PBA)	T _{g2} °C (PS)
H1a	SDS	23.7	104.8
Zwitterionic surfactants			
E8	12A	15.3	101.5
E9	12B	13.1	98.7
E18	12C	4.1	105.7
E15	12D	20.8	104.6
E16	12D	16.6	104.0
E19	12E	15.9	103.3
E17	13D	13.1	97.6
Cationic surfactants			
I8	7B10	23	-
I9	7B16	20	-
I1	7C16	19	-
I5	9-16	18	-
I10	9-18	18	-
I6	10-16	18	-

2) Molecular Weights

All polymers are soluble in THF, which means, that there were no chain transfer reactions during the polymerization causing cross linking. Molecular weights of the polymers were measured by size exclusion chromatography using calibration curve of polystyrene.

For the polymers containing zwitterionic surfactants weight average molecular weights (M_w) are from 300 000 to 400 000 g/mol (Table10). In all cases molecular weight values are smaller than those of seed latex.

Polydispersity index for the cationic polymers are very high and molecular weights M_w are from 75 000 to 230 000 g/mol.

Table 10. Molecular weights of polymers

Latex	SF	M_W^* , g/mol	M_N^* , g/mol	M_W / M_N
Seed latex	SDS	535 987	129 380	4.14
E8	12A	315 981	49 588	6.37
E9	12B	408 071	68 343	5.97
E15	12D	384 354	70 436	5.46
E16	12D	388 752	80 905	4.81
E17	13D	337 310	51 914	6.48
I1	7C16	76 277	4 501	16.95
I5	9-16	112 941	5 439	20.77
I2	7A12	230 813	51 058	4.52
I6	10-16	193 912	24 440	7.93

* M_W - weight average molecular weight,

M_N - number average molecular weight

3) Stability Tests

Sensitivity of the latices to electrolytes and freezing was expected, since the surfactants used are ionic and provide electrostatic stabilization to the latices. Divalent salt $MgSO_4$ and different concentrations of monovalent salt NaCl were tested.

Zwitterionic latices

Results (Table 11) demonstrate, that most of latices are quite sensitive to the addition of electrolytes, and are flocculating either immediately, or after some time. All latices resist only the weakest concentration (0.1 M) of NaCl. From the set of surfactants used only one (**12D**) provides good stability of the latex in the presence of electrolytes. This latex (E15) resists also freeze/thaw cycle. The other latex (E16) of the same surfactant (**12D**), obtained when NaOH was used in the recipe for latex preparation, does not show remarkable stability in the presence of electrolytes. Possibly, the latex stability depends on the pH of the medium. It is not very clear, why in such a case one latex is stable while all the others are flocculating at the same pH (around 2.0). The differences in chemical structure for the tested surfactants are not so great, but it is possible, that

there are some optimal design for hydrophobic and hydrophilic part of surfactant molecule regarding its stabilizing properties.

Table 11. Stability tests of zwitterionic latices

Latex	SF	pH	0.1 M MgSO ₄	1.0 M NaCl	0.5 M NaCl	0.1 M NaCl	freeze/thaw
E8	12A	2.45	+++	+++	+++	+	floc
E9	12B	2.35	+++	+++	+++	+	floc
E18	12C	2.16	++	++	++	++	floc
E15	12D	2.06	+	+	+	+	stable
E16	12D	4.71	+++	+++	++	+	floc
E19	12E	2.06	+++	++	++	+	floc
E17	13D	5.22	++	+++	++	++	floc
H1a	SDS	4.29	+	++	+	+	floc

+++ - immediate flocculation,

++ - flocculation in time (30 min-4 days),

+ - stable in 1 weak.

Cationic latices

Results for cationic surfactants are summarized in Table 12. No latices resist to freezing. Normally, addition of electrolytes cause flocculation of latices in case of ionic stabilizers. The investigated latices are sensible to electrolyte addition, but immediate flocculation was observed not in all cases. All latices were rather resistant to MgSO₄, four of them being stable during long time. Addition of 1.0 M NaCl caused either immediate flocculation, or flocculation in time (2 hours - 4 days). Some of latices flocculated with addition of 0.5 M NaCl, some of them were stable during 1 month. All latices resist the weakest concentration of NaCl (0.1 M).

Table 12. Stability tests of cationic latices

Latex	SF	pH	0.1 M MgSO ₄	1.0 M NaCl	0.5 M NaCl	0.1 M NaCl	freeze/thaw
I2	7A12	4.10	+	++ in 4 days	+	+	floc
I4	7A16	4.37	++ in 6 days	+++	++ in 10 min	+	floc
I3	7B12	4.35	+	++ in 15 hours	+	+	floc
I1	7C16	2.57	+	++ in 2 hours	++ in 15 hours	+	floc
I5	9-16	3.59	++ in 5 days	+++	++ in 10 min	+	floc
I6	10-16	3.67	+	++ in 15 hours	+	+	floc

+++ - immediate flocculation,

++ - flocculation in time,

+ - stable in 1 month.

Film Formation, Mechanical Resistance and Water Absorption Tests

From two latices (E16, E17) prepared with reactive (**12D**) or analogue nonreactive surfactant (**13D**) films were formed. Mechanical tests and water absorption measurements were carried out.

The traction curves of films obtained with reactive and nonreactive surfactants represent mechanical resistance, i.e., elongation of film sample versus applied traction force. As the investigated polymers have different glass transition temperatures (13°C for E17 and 17°C for E16), traction tests were carried out at different temperatures, in order to keep constant the ratio T_g / T_{test} . Then the effect of T_g on the film properties is canceled, and different materials can be compared. The results (Figure 3) demonstrate substantial difference between two materials: polymer E17 prepared with nonreactive surfactant is more resistant to mechanical traction forces, while polymer E16 prepared using analogue reactive surfactant is more deformable. In case of nonreactive surfactant possibly there are some places in the polymer, where surfactant is concentrated, since it can not enter the copolymerization with monomers. Such concentrations of surfactant could be responsible for material breaking, because of heterogeneous domains in the polymer. On contrary, reactive surfactant can be incorporated into the polymer thus making it homogenous so that the material is able to "absorb" the traction forces by more elongation.

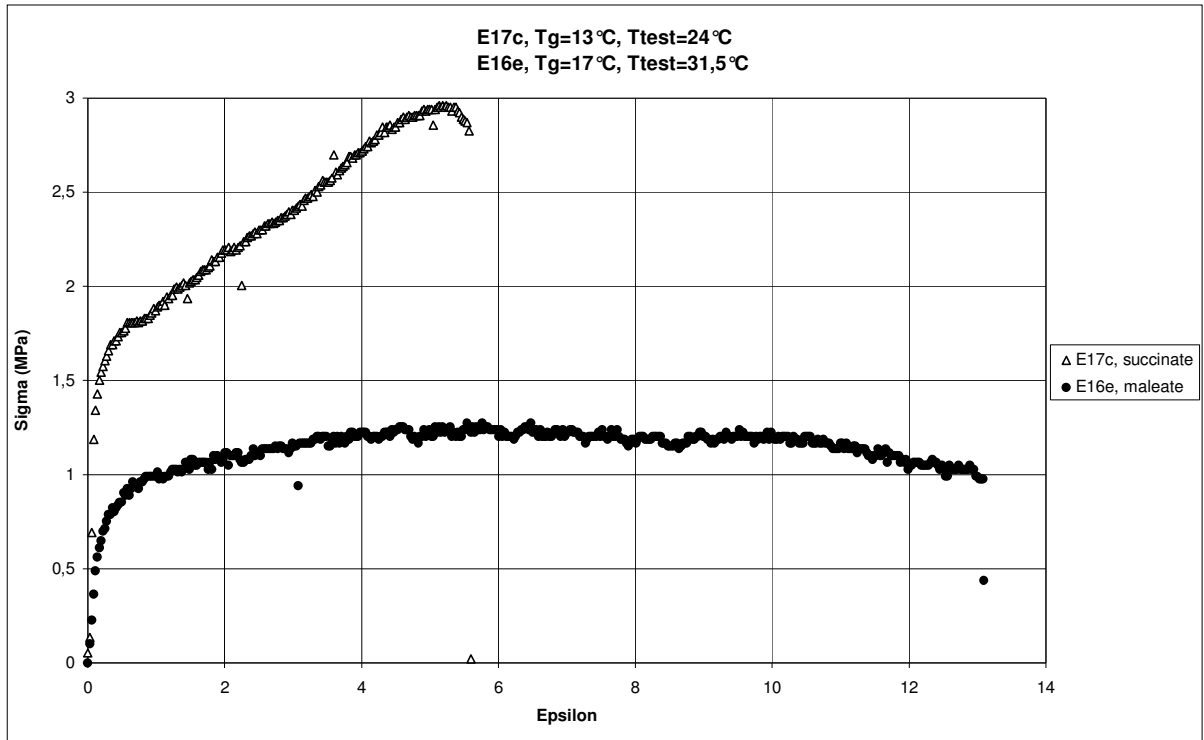


Figure 3. Traction test : plot of film deformation (epsilon) versus force applied

Results of water absorption of the same polymer films confirmed the mentioned hypothesis. In case of films made with nonreactive surfactant, water absorption is higher than that of the reactive one. Possible domains of surfactant in the polymer may cause better water absorption. After 34 days the polymer E17 (prepared using nonreactive succinic surfactant **12D**) had absorbed 51% (of its weight) of water, while for polymer E16 (with reactive maleic surfactant **13D**) the figure is only 35%. Kinetic curves of water absorption are presented in Figure 4.

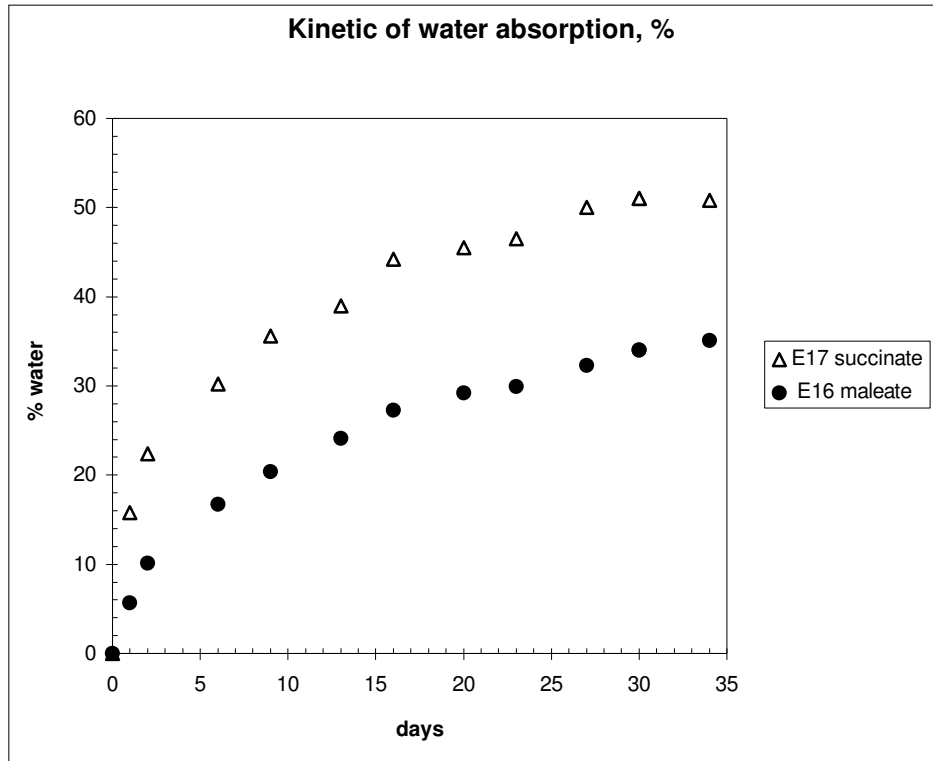


Figure 4. Kinetic of water absorption for E16 and E17

These results obtained characterize the nonreactive surfactant not from the better side - the films obtained using nonreactive surfactant as a stabilizer are fragile and sensitive to water. On the contrary, results for reactive surfactant used allow to consider, that maleic surfactant has been actually copolymerized into the polymer. Results of film experiments are at least one proof in this complicate and interesting question, concerning incorporation of surfactant in the polymer.

EXPERIMENTAL PART

Materials

All experiments were performed with deionized water. Styrene, vinyl acetate and butyl acrylate (Aldrich) were distilled under vacuum and stored at -20°C . All the other materials from Aldrich (potassium hydrocarbonate) or from Acros (sodium hydroxide, potassium persulfate) were used as received.

Emulsion Polymerization

1) Batch Polymerization (D9)

The polymerization is performed under nitrogen atmosphere at 70°C with a mechanical stirring at 315 turns/min. 145 g of deionized water and 0.45 g of surfactant (**12D**) were introduced in a 250 ml reactor and left for degassing approximately 30 min at 70°C. Then 14 g of distilled monomer (S : BA = 1 : 1, in mass) were added. The emulsion polymerization is started by addition of 0.15 g initiator KPS, dissolved in 5 g of water. Process is finished after 4 hours, then particle size and final conversion of monomer are determined.

For cationic surfactants initiator V50 was used instead of KPS.

2) Preparation of Polystyrene (PS) Seed Latex (anionic)

The polymerization is performed under nitrogen at 70°C with a mechanical stirring at 250 turns/min. 995 g of deionized water, 1.5 g of anionic surfactant SDS and 1 g of sodium hydrogen carbonate NaHCO₃ were introduced in a 1000 ml polymerization reactor and left for degassing by nitrogen during approximately 1 hour at 70°C. Then 100 g of distilled styrene were added. The emulsion polymerization was started by the addition of 0.75 g of initiator - K₂S₂O₈ dissolved in 5 g of water. Process was finished after 20 hours, then particle size and final conversion were determined.

To obtain cationic seed latex, CTAB was used as stabilizer and V50 as initiator.

Before using in seed-feed polymerization obtained seed latex was washed on ionic exchange resins.

3) Seed-Feed Polymerization (E15)

Small amount of surfactant **12D** (0.31 g, e.g., 25% from amount calculated for polymerization) were dissolved in 75 g of deionized water at 70°C and introduced in 250 ml reactor together with 50 g of washed PS seed latex (solid content 8.86%). After degassing by nitrogen during 20 min, 2 g of distilled monomer (styrene/butyl acrylate=1/1) was added and latex left approximately 3 hours at room temperature, with a stirring rate 160 turns/min.

The solution of surfactant **12D** (0.93 g) in water (70 g) was prepared and degassed for 30 min. Then temperature in reactor was raised up to 70°C, rate of stirring - up to 220 turns/min. Polymerization process begins in nitrogen atmosphere at 70°C by addition of initiator KPS (0.15 g dissolved in 2.5 g of water). At the same moment addition of prepared solution of surfactant (with a rate 14.1 ml/hour) and 12 g of monomer (with a rate 2.4 ml/hour) was started. After 5 hours addition was finished. During the fifth hour of polymerization, another portion of KPS (0.15 dissolved in 2.5 g of water) was introduced. Polymerization was left to finish for 15 hours, giving totally 20 hours of polymerization. The particle size and conversion measurements were performed.

*For the experiments E16, E17 and H1a base NaOH was added additionally to the surfactant solution. As for a surfactant, 25% from the amount of NaOH calculated was put in the reactor together with surfactant from the beginning, and the rest - dissolved together with surfactant in water (70 ml) and added during the process. The molar quantity of NaOH used was 2.75 mmol of NaOH for 2.20 mmol of surfactant .

For the experiments E8, E9 and E19 surfactant solutions were added in 3-5 portions during the polymerization and not with constant rate. Because of high hydrophobicity of surfactants **12A, **12B** and **12E**, correspondingly, they are not soluble in water at room temperature in the necessary concentrations. In this case surfactant solutions were kept in temperature around 50°C and added in several portions by hand.

In case of cationic surfactants V50 was used as initiator.

Characterization of Latices

Particle diameter D was measured by dynamic light scattering with an Auto Sizer LO-C (Malvern Instruments). Polydispersity of the particle diameters is calculated automatically. It is considered, that emulsion is monodisperse when the polydispersity index PDI is lower than 0.1.

Conversion was determined by mass difference of a sample taken before and after evaporation of liquid phase. The sample was dried and the residual polymer was weighed. Conversion of the monomer was calculated.

Washing of Seed Latex

Mixture of cationic and anionic exchange resins was used for latex washing. The obtained latex was diluted down to solid content 1-2 %. The latex was agitated together with resins at least for 2 hours, then filtered on silica wool. The surface tension and conductivity of latex were measured. The latex was washed again with a fresh portion of resins, if necessary. It was considered, that latex is sufficiently washed, if the surface tension had reached 70 mN/m and the conductivity is less than 10 μ S. After sufficient washing latex was concentrated by evaporating of water in order to reach previous solid content. Before using in polymerization seed latex is filtered and exact solid content determined.

Photographs of Latices

Transmission electron microscopy was performed on a Philips CM 120. Scanning electron microscopy (SEM) was carried on a Hitachi S 800.

Glass Transition Temperatures

Glass transition temperatures (T_g) of zwitterionic polymers were determined by dynamic scanning calorimeter (DSC, TA Instruments). Heating rate for all samples was 5°C/min. T_g was taken at the midpoint of the inflection during the second scan.

T_g of cationic polymers were determined by dynamic scanning calorimeter (DSC 101). Heating rate for all samples was 10°C/min.

Molecular Weight Measurements

Molecular weight distributions were determined by size exclusion chromatography on Waters 600 apparatus (refractometer Waters 410, software Milenium) using THF as eluent.

Stability Tests

To 0.5 g of latex the same amount of electrolyte solution was added. 0.1 M $MgSO_4$, 0.1 M NaCl, 0.5 M NaCl and 1.0 M NaCl were examined. Immediate flocculation or flocculation after some time were observed visually.

For freeze/thaw test, small amount of surfactant (1-2 ml) was kept in -20°C for 24 hours. After another 24 hours at room temperature, the flocculation of latex sample was observed.

Film Formation

20 ml of latex were put on the special teflon plate (6cm x 5cm) and left in the thermostat at 33°C with a relative humidity 75% for 4 weeks to evaporate the water. Then several samples (type H3) from formed films were cut and mechanical and water absorption tests performed. 2 or 3 samples for each measurement were used, and the result calculated as a medium value.

Tests of mechanical resistance were carried out at different temperatures, in order to keep constant ratio T_g / T_{test} . Mechanical traction curves represent prolongation of film sample depending on mechanical force applied.

For water absorption measurements the samples of films were weighted, then completely immersed in the water and the difference of weight was measured for samples just dry twice a week during 34 days. From the ratio :

$$\frac{(\text{weight in time } t - \text{initial weight}) \times 100 \%}{\text{weight in time } t}$$

the amount of absorbed water was calculated.

CONCLUSIONS

Synthesized reactive cationic and zwitterionic maleic surfactants are good surfactants for emulsion polymerization, monomer mixture styrene - butyl acrylate being the most appropriate from three monomer systems investigated, zwitterionic surfactants being the best.

Cationic surfactants provide very small particles (29-54 nm) in batch polymerization, which have a broad size distribution. Surfactants containing allyl group (**9-16**, **9-18**) or hydrogen sulfate as counter ion (**7C16**) seem to be the best from cationic surfactants examined in seeded polymerization. Sometimes very low conversions of monomer have been obtained in seeded polymerization using surfactants with the halogen. Additional experiments should be done to clarify the effect of halogen during the polymerization. The latices stabilized by cationic surfactants are sensitive to electrolyte addition, but they show rather high resistance to MgSO₄.

No one from latices resist freeze-thaw test. Glass transition temperatures found for the cationic polymers are between 18-23°C.

In batch polymerization using zwitterionic surfactants latices with particle size 100-300 nm can be prepared. Stable monodisperse latices can be obtained in seed-feed process, the amount of coagulum being negligible. Glass transition temperatures for the polymers are between 4 and 21°C. Molecular weights for obtained polymers are about 300 000 - 400 000 g/mol (weight average). Almost latices are sensible to electrolyte addition and freeze/thaw cycles. Surfactant **12D** provides good stability of latex E15 in the presence of electrolytes and during the freezing.

Both nonreactive succinic surfactants - cationic **10-16** and zwitterionic **13D** - allow to obtain stable latices. No essential difference was observed for stability tests using nonreactive or reactive surfactants. It seems, that nonreactive surfactants are stabilizing the polymer particles by strong adsorption on the surface during the polymerization.

Films formed from latices demonstrate substantial difference between two materials - polymers prepared with reactive (**12D**) or nonreactive (**13D**) surfactants. In case of nonreactive stabilizer the films are more fragile and more sensitive to water. Nonreactive surfactant domains localized into the polymer probably being responsible for the different film properties.

ACKNOWLEDGMENT

The authors express their gratitude to C.Gauthier at the National Institute for Applied Sciences (INSA, Lyon) for helpful discussions about the latex film formation and film properties.

REFERENCES

1. Busfield, W.K. ; Jenkins, I.D. ; and Heiland, K. *Eur. Polym. J.* **1994**, 30, N11, 1259.
2. Guillaume, J.L. ; Pichot, C. ; and Guillot, J. *J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem.* **1990**, 28, 137.
3. Zicmanis, A. ; Hamaide, T. ; Graillat, C. ; Monnet, C. ; Abele, S. ; Guyot, A. *Colloid. Polym. Sci.* **1997**, 275, 1.
4. Guyot, A. ; Goux, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 65, 2289.

-
5. Schoonbrood, H.A.S. ; Unzué, M.J. ; Amalvy, J.I. ; Asua, J.A. *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **1997**, 35, 2561.
 6. Unzué, M.J. ; Schoonbrood, H.A.S. ; Asua, J.A. ; Montoya Goñi, A. ; Sherrington, D.C. ; Stähler, K. ; Geobel, K.-H. ; Tauer, K. ; Sjöberg, M. ; Holmberg, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, 66, 1803.
 7. Schoonbrood, H.A.S. ; Unzué, M.J. ; Beck, O-J. ; Asua, J.A. ; Montoya Goñi, A. ; Sherrington, D.C. *Macromolecules* **1997**, 30, 6024.
 8. Schoonbrood, H.A.S. ; and Asua, J.M. *Macromolecules* **1997**, 30, 6034.
 9. Abele, S. ; Zicmanis, A. ; Graillat, C. ; Monnet, C. ; Guyot, A. submitted to *Langmuir*.

ANNEXE 4

Research Article *Langmuir*, **1997**, 13 (2), pp 176–181, DOI: 10.1021/la960577n

Reactive Surfactants in Heterophase Polymerization. 10. Characterization of the Surface Activity of New Polymerizable Surfactants Derived from Maleic Anhydride

S. Âbele,[‡] M. Sjöberg,[‡] T. Hamaide,[§] A. Zicmanis,[‡] and A. Guyot^{*§}

Faculty of Chemistry, University of Latvia, 19 Boulevard Rainis, LV-1586 Riga, Latvia;

Institute for Surface Chemistry, Box 5607, S-11486 Stockholm, Sweden;

and Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation, C.N.R.S. ESCPE Lyon 43, Boulevard du 11 Novembre 1918, BP 2077, 69616 Villeurbanne Cedex, France

Langmuir, 1997, 13 (2), pp 176–181

DOI: 10.1021/la960577n

Publication Date (Web): January 22, 1997

Copyright © 1997 American Chemical Society

Abstract

Characterization of the surface activity of previously obtained polymerizable dialkyl maleates is performed to find out the relation between the structure of surfactants and their performances. The given polymerizable surfactants were synthesized for using in the emulsion polymerization. Three groups of dialkyl maleates – nonionics, cationics, and zwitterionics – with different chain lengths of hydrophobic alkyl group are investigated. Critical micelle concentration (cmc) values are determined for water soluble surfactants. It is found that cmc decreases with increasing length of the hydrophobic alkyl group. For nonionic and cationic surfactants interfacial tension at the interface between water and dodecane is measured. Droplet size in oil-in-water (O/W) emulsions is determined for all given surfactants. Cationic and zwitterionic dialkyl maleates with the longest investigated alkyl chain ($R = C_{16}H_{33}$, $C_{17}H_{35}$) provide good stability of O/W emulsions. In order to compare the obtained results, measurements with well-known surfactants – nonionic nonylphenol–poly(ethylene oxide) (NPEO₁₀) and cationic hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) – are performed.

FULL TEXT VERSION see *Langmuir*, 1997, 13 (2), pp 176–181

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la960577n?prevSearch=abele%2Bzicmanis&searchHistoryKey=>

ANNEXE 5

Research ArticleColloid & Polymer Science Volume 275, Number 1, 1-8, **1997**

DOI: 10.1007/s003960050046

A. Zicrnanis, T. Hamaide, C. Graillat, C. Monnet, S. Abele, A. Guyot

Synthesis of new alkyl maleates ammonium derivatives and their uses in emulsion polymerization

Received: 19 February 1996

Accepted: 17 July 1996

A. Zicrnanis, S. Abele
Faculty of Chemistry
University of Latvia
19, Boulevard Rainis
1586 Riga, Latvia

Dr. T. Hamaide ([2ga] ' C, Graillat
C. Monnet - A. Guyot
Laboratoire de Chimie et Proc6d6s de
Polym6risation, CNRS
ESCPE Lyon
43 Boulevard du 11 Novembre 1918
BP 2077
69616 Villeurbanne Cedex, France

Abstract

The synthesis of several ammonium derivatives of maleic acid diesters are reported. The starting material is the hemiester of maleic acid, easily obtained from ring opening of the maleic anhydride. The hemiester is submitted to functionalization with an aminated compound, followed by quaternarization with the convenient alkylation reagent. Products crystallize easily and yields are generally high. They have been fully characterized by ^1H and ^{13}C NMR and the CMC have been measured. Some of them have been engaged in emulsion polymerization with styrene or methyl methacrylate. Maleates functionalized with quaternary ammonium salts yield polystyrene particle sizes around 30 nm with a narrow size distribution without adding any additional emulsifier.

FULL TEXT VERSION see Colloid & Polymer Science Volume 275, Number 1, 1-8, **1997**<http://www.springerlink.com/content/ckpe6njbvk011387/fulltext.pdf>

ANNEXE 6

Research article

Macromolecular Rapid Communications
Volume 19, Issue 7, pages 397–402, July **1998**

Methacrylic maleic bifunctional stabilizer in emulsion polymerization

I. Uzulina¹,
S. Abele¹,
A. Zicmanis¹,
Alain Guyot^{2,*}

Article first published online: 16 DEC 1998

DOI: 10.1002/(SICI)1521-3927(19980701)19:7<397::AID-MARC397>3.0.CO;2-L

Abstract

A new type of reactive surfactant, containing both a methacrylic and a maleic group, was prepared and engaged in batch and seeded emulsion polymerization of styrene and styrene-butyl acrylate. The stability of core-shell latexes versus electrolytes has been studied.

FULL TEXT see Macromolecular Rapid Communications, Volume 19, Issue 7, pages 397–402, July 1998

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/%28SICI%291521-3927%2819980701%2919:7%3C397::AID-MARC397%3E3.0.CO;2-L/abstract>

RESUME

THESE en COTUTELLE entre L'UNIVERSITE DE LYON I SCIENCES
et L'UNIVERSITE de LETTONIE (RIGA)

NOM : ABELE (née BOGDANE) Prénoms : Silvija		DATE de SOUTENANCE : 22 Juin 1998
TITRE : Préparation et caractérisation de tensioactifs réactifs dérivés de l'anhydride maléique. Utilisation dans la polymérisation en émulsion.		
NATURE : NOUVEAU LABEL EUROPEEN <input type="checkbox"/> DOCT <input type="checkbox"/> OUI <input type="checkbox"/> NON		Numéro d'ordre : Spécialité : Matériaux macromoléculaires et composites
Cote B.I.U. - Lyon : T50/210/19 / et bis		CLASSE :
<p>RESUME :</p> <p>Les tensioactifs réactifs dérivés de l'anhydride maléique ont été synthétisés et engagés dans la polymérisation en émulsion du styrène et de l'acrylate de butyle. La formation de films des latex préparés a été effectuée et leur propriétés étudiées par des tests mécaniques et par absorption d'eau.</p> <p>Trois groupes des tensioactifs réactifs maléiques - anioniques, cationiques et zwitterioniques - ont été étudiés. La synthèse commence toujours par ouverture du cycle de l'anhydride maléique avec les alcools ou amines gras. Après la neutralisation des hémiesters ou hémiamides obtenus par une base inorganique on possède déjà les tensioactifs anioniques. La fonctionnalisation des hémiesters obtenus par un composé d'ammonium tertiaire et la quaternarization suivante permettent d'obtenir les tensioactifs cationiques ou zwitterioniques. Quelques tensioactifs non réactifs préparés, ayant une structure analogue, nous permettront de comparer l'efficacité des tensioactifs étudiés.</p> <p>Des latex stables et monodisperses ont été préparés en polymérisation en émulsion ensemencée du mélange des deux monomères - styrène et acrylate de butyle. On n'observe pas de différence importante entre les tensioactifs réactifs et non réactifs dans la polymérisation. Tous les latex obtenus sont sensibles aux électrolytes et aux cycles gel/dégel. 33 à 68% du tensioactif anionique mis en jeu ont été retrouvés à la surface des particules par dosage conductimétrique. Ceci nous permet de considérer que les colloïdes sont stabilisés par une forte adsorption des tensioactifs - réactifs ou non - à la surface du polymère.</p> <p>Finalement, des films issus des latex obtenus ont été formés. Nous avons étudié la reprise en eau et les propriétés mécaniques des films. Dans tous les cas les polymères contenant des tensioactifs réactifs sont un peu moins résistants aux contraintes mécaniques, mais plus déformables en comparaison avec les polymères préparés avec des tensioactifs non réactifs. Quant à la reprise de l'eau, les films avec des tensioactifs maléiques reprennent 25-40% d'eau au bout de 5 semaines, tandis que dans le cas des tensioactifs non réactifs la quantité d'eau absorbée va de 50 à 95%.</p>		
MOTS-CLES : Tensioactifs réactifs - Hémiesters et hémiamides maléiques - Dialkyl maléates - Tensioactifs zwitterioniques - Polymérisation en émulsion - Stabilisation électrostatique - Films		
Laboratoires de recherches :		
<ul style="list-style-type: none"> - Laboratoire de Chimie Organique, Université de Lettonie, Faculté de Chimie, 19, Bd Rainis, LV- 1586, Riga, Lettonie; - Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation (LCPP), CNRS-CPE, Bât. 308F - BP 2077, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69616 Villeurbanne Cedex, Lyon, France. 		
Directeur(s) de recherches : M. GUYOT, M. ZICMANIS		
Président du jury : M. CHAUMONT		
Composition du jury : M. MESTACH, M. VAN ES, M ^{me} GAUTHIER, M. ZICMANIS, M. GUYOT		

Doktora Disertācija, sadarbojoties Kloda Bernāra Universitātei Lionā
un Latvijas Universitātei Rīgā

Vārds : Silvija Uzvārds : ĀBELE	Disertācijas aizstāvēšana : 1998. gada 22. jūnijs
Nosaukums : Polimerizēties spējīgu virsmas aktīvu vielu - maleīnskābes anhidrīda atvasinājumu - sintēze, raksturošana un izmantošana emulsijas polimerizācijā.	
Specialitāte : Organiskā ķīmija; Makromolekulāri savienojumi un kompozīti	
<p>KOPSAVILKUMS:</p> <p>Darba gaitā sintezētas polimerizēties spējīgas virsmas aktīvas vielas (VAV) - maleīnskābes anhidrīda atvasinājumi, kas pēc tam izmantotas stirola un butilakrilāta emulsijas polimerizācijā. No iegūtajiem lateksiem tika veidotas polimēru filmas, kurām tika pētīta mehāniskā izturība, kā arī mērīta to ūdens absorbcijas spēja.</p> <p>Darbā tika pētītas trīs VAV grupas - anjonās, katjonās un cviterjonās polimerizēties spējīgās VAV. Pirmais sintēzes etaps vienmēr ir maleīnskābes anhidrīda cikla atvēršanās, tam reaģējot ar garu hidrofobu alkilķēdi saturošiem spirtiem vai amīniem. Iegūto maleīnskābes pusesteru vai pusamīdu neitralizēšana ar neorganisku bāzi noved pie anjonām VAV. Sintezēto pusesteru funkcionalizēšana ar trešējo amīnu un sekojoša slāpekļa kvaternizēšana ļauj iegūt katjonas un cviterjonas VAV. Bez tam tika sintezētas analogas struktūras VAV (sukcināti), kas nesatur dubultsaiti, to paralēla izmantošana polimerizācijā tādējādi ļauj salīdzināt un novērtēt pētāmo VAV efektivitāti.</p> <p>Stirola un butilakrilāta emulsijas polimerizācijā, izmantojot sintezētās VAV, tika iegūti stabili un monodispersi lateksi. Netika novērota nozīmīga polimerizācijas rezultātu atšķirība starp polimerizēties spējīgām un dubultsaiti nesaturošām VAV. Visi iegūtie lateksi ir jutīgi pret elektrolītu pievienošanu, kā arī neiztur sasaldēšanu. Ar konduktimetriskās titrēšanas palīdzību tika atrasts, ka no reaktorā sākotnēji ievadīto anjono VAV daudzuma 33 - 68% atrodas uz polimēra daļiņu virsmas. Acīm redzot, koloīdi tiek stabilizēti, virsmas aktīvai vielai (gan polimerizēties spējīgai, gan dubultsaiti nesaturošai) stipri adsorbējoties uz daļiņu virsmas.</p> <p>Visbeidzot, no iegūtajiem lateksiem tika veidotas polimēru filmas. Tām tika pētītas mehāniskās īpašības, kā arī ūdens absorbcijas spēja. Visos gadījumos polimēri, kas satur polimerizēties spējīgas VAV, ir nedaudz mazāk izturīgi pret mehānisku stiepšanu, toties ir vairāk deformējami par polimēriem, kas pagatavoti ar dubultsaiti nesaturošām VAV. Ūdens absorbcijas rezultāti parāda, ka polimēri, kas satur polimerizēties spējīgos maleātus, 5 nedēļu laikā absorbē 25 - 40% ūdens (attiecībā pret sākotnējo svaru), kamēr sukcinātus saturošo polimēru absorbētais ūdens daudzums ir divreiz lielāks - 50 - 95%.</p>	
Atslēgvārdi : Polimerizēties spējīgas virsmas aktīvas vielas, maleīnskābes hemiesteri un hemiamīdi, diakilmaleāti, cviterjonas virsmas aktīvās vielas, emulsijas polimerizācija, elektrostatiskā stabilizācija, polimēru filmas.	
Laboratorijas, kurās veikti pētījumi : - Organiskās ķīmijas laboratorija; Latvijas Universitāte, Ķīmijas fakultāte, Raiņa bulvāris 19, LV-1586, Rīga, Latvija. - Ķīmijas un Polimerizācijas Procesu laboratorija (LCPP); CNRS - CPE, Bat. 308F - BP 2077, 43, Bd du 11 Novembre 1918, 69616 Villeurbanne, Cedex, Lyon, France.	
Zinātniskie vadītāji : A. Guyot, A. Zicmanis	
Pūrijas priekšsēdētājs : P. Chaumont	
Pūrija : D. Mestach, S. Van Es, C. Gauthier, A. Zicmanis, A. Guyot	