



**HAL**  
open science

**Polymérisation en émulsion et en miniémulsion.  
Influence de la combinaison de stabilisants moléculaires  
et macromoléculaires et suivi en situ par spectroscopie  
Raman**

Itab Youssef

► **To cite this version:**

Itab Youssef. Polymérisation en émulsion et en miniémulsion. Influence de la combinaison de stabilisants moléculaires et macromoléculaires et suivi en situ par spectroscopie Raman. Autre. Université de Lorraine, 2012. Français. NNT : 2012LORR0191 . tel-01749385

**HAL Id: tel-01749385**

**<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01749385v1>**

Submitted on 29 Mar 2018

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : [ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr](mailto:ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr)

## LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

[http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg\\_droi.php](http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php)

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



CENTRE NATIONAL DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
(CNRS)



## **THESE**

Présentée en vue de l'obtention du diplôme de

**Docteur de l'Université de Lorraine**

Spécialité « Génie des procédés et des produits »

Par

**Itab YOUSSEF**

**Polymérisation en émulsion et en miniémulsion. Influence de la  
combinaison de stabilisants moléculaires et macromoléculaires et suivi in  
situ par spectroscopie Raman**

Soutenance publique le 6 décembre 2012

### **Composition du jury :**

#### **Rapporteurs:**

M. Jacques DESBRIERES                      Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Mme Nida SHEIBAT – OTHMAN    Chargée de recherche CNRS, LAGEP Lyon

#### **Examineurs:**

M. Alain DURAND                              Professeur à l'Université de Lorraine

Directeur de thèse

M. Cornélius SCHRAUWEN                Maître de conférences à l'Université de Lorraine

Co-directeur de thèse



## *Remerciements*



*Je remercie tout d'abord Monsieur **Alain DURAND** mon directeur de thèse, d'avoir dirigé ma thèse, de me permettre de réaliser ce travail dans les meilleures conditions au sein du groupe Génie des Procédés de Polymérisation (GP2) et de me permettre de profiter de l'expérience et des compétences de cette équipe. Je lui témoigne ma reconnaissance pour son aide, pour la compréhension et l'intérêt qu'il a manifestés à mon égard et surtout pour ses qualités humaines supérieures.*

*Je témoigne ma profonde gratitude à Monsieur **Cornélius SCHRAUWEN**, mon co-directeur de thèse, pour l'orientation et les précieux conseils qui ont contribué à la finalisation de ce travail et pour sa gentillesse et son humanité.*

*Je tiens à remercier Monsieur **Jaques DESBRIERES**, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, d'avoir donné du temps pour juger ma thèse et d'avoir bien voulu présider le jury de thèse. Je tiens à remercier Madame **Nida SHEIBAT OTHMAN**, Chargée de Recherches CNRS au LAGEP de Lyon, d'avoir accepté de juger ce travail.*

*Je remercie tous les chercheurs du Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (**LRGP**) surtout Madame **Sandrine HOPPE** pour l'apport scientifique et humain qu'ils m'ont apporté, et pour la confiance qu'ils ont manifestée à mon égard. Je leur adresse ma plus sincère reconnaissance.*

*Je remercie cordialement les chercheurs du Laboratoire Matériaux Optiques Photoniques et Systèmes de l'Université de Lorraine (**LMOPS**), Monsieur **Patrice BOURSON**, **Monsieur David. CHAPRON** et Madame **Nadège BRUN**) qui nous ont apporté leurs compétences en spectroscopie Raman et ont contribué à enrichir ce travail.*

*Je passe ensuite une dédicace spéciale à ma petite magnifique famille **Firas, Line** et **Hélène**. Merci **Firas** pour son amour et pour les encouragements et l'assistance aussi bien matérielle que morale qui m'ont permis de faire cette thèse dans de bonnes conditions.*

*Pour le meilleur, c'est surtout une profonde pensée pour mon cher pays **La Syrie** et pour ma famille, surtout ma chère **Maman**. Merci également à ma chère amie **Hanan**, pour son soutien sans faille et à tout ce qu'elle a pu m'apporter pour franchir les obstacles les plus difficiles.*

*J'exprime enfin mon amitié à mes collègues **Sara, Yuan et Salah** avec qui j'ai passé les années de ma thèse dans une ambiance unique. Merci **Sara**, pour les bons moments que nous avons passés ensemble.*



## *Sommaire*



<b>Remerciements.....</b>	<b>2</b>
<b>Sommaire.....</b>	<b>6</b>
<b>Abréviations .....</b>	<b>14</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>16</b>
<b>Chapitre 1 : Synthèse bibliographique.....</b>	<b>20</b>
<b>1.1 Introduction .....</b>	<b>22</b>
<b>1.2 Polymérisation en émulsion.....</b>	<b>22</b>
1.2.1 Mécanisme de polymérisation en émulsion.....	22
1.2.2 Le milieu réactionnel .....	22
1.2.3 Stabilité de la dispersion.....	24
1.2.3.1 Le mûrissement d'Ostwald .....	24
1.2.3.2 La coalescence des particules.....	24
1.2.4 Les étapes principales d'une polymérisation en émulsion .....	25
1.2.4.1 Etape 1 : Nucléation.....	25
1.2.4.2 Etape 2 : Croissance des particules.....	25
1.2.4.3 Etape 3 : Manque puis épuisement de monomère .....	26
1.2.5 Facteurs influençant la polymérisation en émulsion.....	26
1.2.5.1 Effet de l'émulsifiant.....	26
1.2.5.2 Effet de l'agent de transfert de chaîne .....	26
1.2.5.3 Effets de la viscosité.....	27
1.2.5.4 Effet de l'agitation.....	27
1.2.6 Procédés de polymérisation en émulsion.....	27
1.2.6.1 Généralités.....	27
1.2.6.2 Procédé en réacteur fermé (en <i>batch</i> ) .....	28
1.2.6.3 Procédé semi-continu .....	28
1.2.6.4 Procédé continu.....	28
<b>1.3 Polymérisation en miniémulsion.....</b>	<b>29</b>
1.3.1 Principe de la polymérisation en miniémulsion .....	29
1.3.2 Caractéristiques de la polymérisation en miniémulsion .....	30
1.3.2.1 Moyens de stabilité d'une miniémulsion.....	30

1.3.2.2 Conservation de l'identité des particules au cours de la polymérisation en miniémulsion .....	31
1.3.3 Comparaison entre la polymérisation en émulsion et la polymérisation en miniémulsion .....	31
<b>1.4 Copolymères poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA) .....</b>	<b>32</b>
1.4.1 Introduction .....	32
1.4.2 Différentes méthodes de préparation des copolymères poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA) .....	33
1.4.3 Comportement des copolymères poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA) en solution aqueuse (formation d'associats) .....	35
1.4.4 Complexes polymères /tensioactifs.....	36
1.4.4.1 Généralités.....	36
1.4.4.2 Système copolymères poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA)/ laurylsulfate de sodium (SDS) .....	36
1.4.5 Utilisation des PVA comme stabilisant .....	37
1.4.5.1 Généralités.....	37
1.4.5.2 Avantages de l'utilisation d'un tensioactif macromoléculaire (polymère) .....	38
1.4.5.3 Utilisation de PVA comme un stabilisant unique en polymérisation en émulsion .....	38
1.4.5.4 Utilisation de PVA comme stabilisant unique en polymérisation en miniémulsion .....	39
1.4.5.5 Utilisation des complexes PVA/SDS comme stabilisants en polymérisation en émulsion ou en miniémulsion .....	42
<b>1.5 Suivi en ligne de réaction de polymérisation .....</b>	<b>43</b>
1.5.1 Généralités .....	43
1.5.2 Spectroscopie Raman .....	44
1.5. 2.1 Introduction .....	44
1.5.2.2 Différentes approches utilisées pour suivre la cinétique de polymérisation par la spectroscopie Raman.....	45
1.5.3 Suivi en ligne de la polymérisation en milieux hétérogènes .....	46
1.5.3.1 Généralités.....	46
1.5.3.2 Avantages spécifiques de la spectroscopie Raman pour les systèmes hétérogènes.....	46
1.5.3.3 Suivi en ligne de la polymérisation en émulsion de styrène par spectroscopie Raman .....	46
1.5.3.4 Suivi en ligne de la polymérisation en miniémulsion de styrène par spectroscopie Raman ....	48
<b>1.6 Conclusions .....</b>	<b>49</b>
 <b>Chapitre 2 : Techniques Expérimentales .....</b>	 <b>50</b>
<b>2.2 Produits utilisés.....</b>	<b>52</b>
2.2.1 Monomères .....	52

2.2.2 Amorceurs .....	53
2.2.3 Tensioactifs.....	53
2.2.4 Hydrophobe (costabilisant) .....	54
2.2.5 Solvants utilisés .....	54
2.2.6 Autre produits .....	54
<b>2.3 Polymérisation en émulsion.....</b>	<b>55</b>
2.3.1 Réacteur et système d'agitation.....	55
<b>2.3.2 Protocole expérimental .....</b>	<b>56</b>
2.3.2.1 Préparation des préémulsions.....	56
2.3.2.2. Conduite d'une expérience.....	56
<b>2.4 Polymérisation en miniémulsion.....</b>	<b>57</b>
2.4.1 Réacteur et système d'agitation.....	57
2.4.2 Protocole expérimental .....	57
2.4.2.1 Préparation des pré-miniémulsions.....	57
2.3.2.2. Conduite d'une expérience.....	58
<b>2.5 Synthèse du poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA) partiellement hydrolysé.....</b>	<b>58</b>
2.5.1 Synthèse des copolymères hydrosolubles.....	58
2.5.2 Synthèse de copolymères organosolubles .....	59
2.5.3 Détermination de taux d'hydrolyse (DH).....	59
2.5.3.1 Spectromètre .....	59
2.5.3.2 Préparation des échantillons .....	59
<b>2.6 Suivi de la polymérisation.....</b>	<b>60</b>
2.6.1 Thermogravimétrie.....	60
2.6.1.1 Principe de la mesure .....	60
2.6.1.2. Conditions opératoires .....	60
2.6.2 Spectroscopie Raman .....	61
2.6.2.1 Principe de la mesure .....	61
2.6.2.2. Conditions opératoires .....	61
<b>2.7 Caractérisation de latex final par granulométrie (Mastersizer) .....</b>	<b>61</b>
2.7.1Principe .....	61
2.7. 2 Conditions opératoires .....	63
<b>2.8 Conclusion.....</b>	<b>64</b>

## **Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation du poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) ..... 66**

<b>3.1 Introduction .....</b>	<b>68</b>
<b>3.2 Description de la méthode de synthèse choisie selon le taux d'hydrolyse requis .....</b>	<b>68</b>
3.2.1 Copolymères PVA hydrosolubles.....	69
3.2.2 Copolymères PVA organosolubles.....	70
<b>3.3 Caractérisation des PVA synthétisés .....</b>	<b>70</b>
3.3.1 Mode opératoire .....	71
3.3.2 Spectres RMN du proton ( <sup>1</sup> H) de l'alcool polyvinylique et du polyacétate du vinyle.....	71
3.3.3 PVA 95% hydrolysé .....	72
3.3.4 PVA 89% hydrolysé .....	75
3.3.5 PVA 50% hydrolysé .....	78
3.3.6 PVA 30% hydrolysé .....	81
<b>3.4 Solubilisation de PVA.....</b>	<b>84</b>
<b>3.5 Conclusion.....</b>	<b>86</b>

## **Chapitre 4 : Polymérisation en émulsion ..... 88**

<b>4.1. Introduction .....</b>	<b>90</b>
<b>4.2. Polymérisation en émulsion de Styrène .....</b>	<b>90</b>
4.2.1 Expériences réalisées sans PVA : Influence de la concentration de SDS .....	90
4.2.2 Expériences réalisées avec des complexes PVA/SDS.....	93
4.2.2.1 Influence de taux d'hydrolyse de PVA .....	93
4.2.2.2 Influence de la composition de mélange stabilisant (PVA <sub>89%</sub> / SDS).....	96
4.2.2.3 Influence de la composition du mélange stabilisant (PVA <sub>50%</sub> / SDS).....	98
4.2.2.4 Influence de la composition du mélange stabilisant (PVA <sub>30%</sub> / SDS).....	100
<b>4.3 Polymérisation en émulsion de l'Acrylate de Butyle .....</b>	<b>102</b>
4.3.1 Expériences réalisées sans PVA : Influence de la concentration de SDS .....	102
4.3.2 Expériences réalisées avec des complexes PVA/SDS : Influence du taux d'hydrolyse du PVA.....	105
<b>4.4 Copolymérisation en émulsion du système styrène et acrylate de butyle en présence d'un mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/SDS) .....</b>	<b>109</b>

<b>4.5 Conclusion.....</b>	<b>111</b>
----------------------------	------------

## **Chapitre 5 :Polymérisation en miniémulsion ..... 114**

<b>5.1 Introduction .....</b>	<b>116</b>
-------------------------------	------------

<b>5.2 Polymérisation en miniémulsion de Styrène .....</b>	<b>116</b>
--	------------

5.2.1 Expériences réalisées sans PVA : Influence de la concentration de SDS .....	116
---	-----

5.2.2 Expériences réalisées avec des complexes PVA/SDS.....	118
---	-----

5.2.2.1 Influence du taux d'hydrolyse de PVA .....	118
--	-----

5.2.2.2 Influence de la composition du mélange stabilisant (PVA <sub>89%</sub> /SDS) .....	121
--	-----

5.2.2.3 Influence de la composition du mélange stabilisant (PVA <sub>50%</sub> /SDS) .....	124
--	-----

5.2.2.4 Influence de la composition du mélange stabilisant (PVA <sub>30%</sub> /SDS) .....	129
--	-----

<b>5.3 Polymérisation en miniémulsion d'Acrylate du butyle.....</b>	<b>131</b>
---	------------

5.3.1 Expériences réalisées sans PVA : Influence de la concentration de SDS .....	131
---	-----

5.3.2 Expériences réalisées avec des complexes PVA/SDS.....	133
---	-----

5.3.2.1 Influence du taux d'hydrolyse de PVA .....	133
--	-----

5.3.2.2 Influence de la composition du mélange stabilisant (PVA <sub>89%</sub> /SDS) .....	135
--	-----

5.3.2.3 Influence de la composition du mélange stabilisant (PVA <sub>50%</sub> /SDS) .....	137
--	-----

<b>5.4 Copolymérisation en miniémulsion du système styrène et acrylate de butyle en utilisant un mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/SDS) .....</b>	<b>140</b>
--	------------

<b>5.5 Conclusion.....</b>	<b>142</b>
----------------------------	------------

## **Chapitre 6 : Suivi in situ de la polymérisation de Styrène en émulsion et en miniémulsion ..... 144**

<b>6.1 Introduction .....</b>	<b>146</b>
-------------------------------	------------

<b>6.2 Transitions moléculaires qui accompagnent la polymérisation du styrène.....</b>	<b>146</b>
--	------------

6.2.1 Généralités .....	146
-------------------------	-----

6.2.2 Analyse des spectres de monomère et de polymère: Attribution de pics .....	147
--	-----

6.2.3 Suivi de la polymérisation du styrène par une sonde Raman.....	149
--	-----

6.2.3.1 Description des expériences.....	149
--	-----

6.2.3.2 Suivi de la variation d'intensité et du décalage de nombre d'onde en fonction de la conversion du monomère .....	150
--	-----

A- Influence de la température sur l'intensité de la bande du cycle benzénique .....	151
--	-----

B- Evolution de la position du pic correspondant au cycle benzénique .....	152
C-Evolution du pic correspondant à la liaison vinyle .....	153
D- Evolution d'autres pics du spectre Raman .....	156
<b>6.3 Conclusion.....</b>	<b>159</b>
<b>Conclusions et perspectives .....</b>	<b>162</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>166</b>



# *Abréviations*

ABu : Acrylate de Butyle

ATR-UV: *Attenuated Total Reflectance-UltraViolet*

CMC: Concentration Micellaire Critique

CTA : *Chain Transfer Agents (agent de transfert de chaîne)*

DH : Taux d'hydrolyse

DP : Degré de polymérisation

Exp: Expérience

Hex: Hexadécane

KPS : PerSulfate de Potassium

$M_n$  : Masse molaire moyenne en nombre

MMA : MéthAcrylate de Méthyle

NIR : *Near InfraRed Spectroscopy*

PSD : *Particle Size Distribution*

PVA : Poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle)

PVA<sub>30%</sub> : PVA 30% (mole) hydrolysé

PVA<sub>50%</sub> : PVA 50% (mole) hydrolysé

PVA<sub>89%</sub> : PVA 89% (mole) hydrolysé

PVA<sub>95%</sub> : PVA 95% (mole) hydrolysé

PVAc : PolyAcetate de Vinyle

PVOH : Alcool PolyVinylique

RMN<sup>1</sup>H : Résonance Magnétique Nucléaire du proton

RMN<sup>13</sup>C : Résonance Magnétique Nucléaire du carbone

SDS: DodécylSulfate de Sodium (laurylsulfate de sodium)

Sty: Styrène

VAc: Acétate de Vinyle

VCM : *Vinyl Chloride Monomer* (Chlorure de vinyle)



# *Introduction générale*

La polymérisation en émulsion est un procédé largement répandu pour la production des latex synthétiques depuis leur première introduction à l'échelle industrielle (mi 1930). De grands développements sur la polymérisation en émulsion ont commencé pendant la seconde guerre mondiale, dans le cadre de la production de caoutchouc synthétique à base de butadiène et de styrène. Cette technique est aussi incontournable dans la synthèse de nombreux produits (peintures, vernis, revêtements, adhésifs, agents de couchage de papiers, liants dans le papier et produits textiles etc...). Comparé aux autres techniques de polymérisation par voie radicalaire, notamment les polymérisations en masse et en solution ce procédé présente plusieurs avantages. On peut citer par exemple, le fait que le polymère soit obtenu sous forme de latex et utilisé directement dans la formulation des peintures, que le procédé permet d'obtenir, avec des taux de conversion élevés, des macromolécules de masses molaires importantes tout en maintenant une viscosité faible du milieu, ainsi qu'un contrôle de la température du milieu réactionnel. De plus, les vitesses de réaction sont plus élevées en émulsion qu'en procédé en masse. Ceci entraîne un gain de productivité. La polymérisation et la copolymérisation en émulsion offrent la possibilité de contrôler les caractéristiques des particules de polymère notamment leur composition, l'extrait sec, la distribution de masses molaires, la distribution de tailles de particules, la température de transition vitreuse, etc... qui sont reliées à leurs propriétés applicatives. En outre, les réglementations environnementales ont conduit à la substitution des solvants par l'eau pour la préparation des polymères, d'où un autre avantage des polymérisations en émulsion. Pour toutes ces raisons ce procédé représente aujourd'hui environ 50% des polymérisations radicalaires. La nécessité de perfectionner ces produits et de répondre à une concurrence accrue, impose la définition de nouvelles stratégies opératoires et la maîtrise des procédés de façon à adapter les caractéristiques de latex présentant des propriétés d'usage ciblées.

Ces travaux de thèse réalisés au sein du Laboratoire des Réactions et Génie des Procédés (LRGP), s'inscrivent dans de nombreuses études internationales dont l'objectif est d'expérimenter et de modéliser les procédés de (co)polymérisation en (mini)émulsion. Cette étude a pour objectif principal de faire une comparaison entre polymérisation en émulsion et en miniémulsion. En considérant que dans ces polymérisations, le tensioactif joue un rôle important pour la stabilité, la rhéologie, et le contrôle des tailles des particules

de latex. Nous avons centré nos efforts sur l'utilisation de stabilisants stériques macromoléculaires tel que poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA), seuls ou en combinaison avec un agent tensioactif ionique pour montrer leur influence sur la cinétique de réaction de polymérisation d'une part et sur la distribution de tailles de particules du latex obtenu d'autre part. L'utilisation de ce copolymère comme stabilisant unique dans la polymérisation en (mini)émulsion était limitée à la polymérisation de l'acétate de vinyle ou du chlorure de vinyle. Peu de travaux ont cherché à préparer des (mini)émulsions de monomères acryliques ou styrène-acryliques stabilisées par ce polymère. Ces procédés étaient toujours accompagnés par des difficultés comme une élévation extrême de la viscosité ou une formation d'agrégats lors de la polymérisation.

Le suivi in situ de réactions de polymérisation, est intéressant pour contrôler correctement un procédé. Il est donc essentiel d'avoir une technique analytique permettant de suivre en continu la polymérisation. Ceci pousse les chercheurs industriels et universitaires à développer des dispositifs expérimentaux qui permettent le contrôle des propriétés du polymère et la cinétique de réaction. Actuellement, la spectroscopie Raman apparaît la technique la plus prometteuse pour le suivi des réactions de polymérisation. Nous nous sommes particulièrement intéressés à examiner les potentialités offertes par cette technique.

Ce mémoire de thèse est constitué de six chapitres.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique des procédés de polymérisation en émulsion et en miniémulsion. Nous dressons ensuite une brève étude sur les tensioactifs polymères et leur utilisation comme stabilisants des (mini)émulsions. Enfin, nous présentons les derniers développements sur le suivi en ligne du procédé par la spectroscopie Raman.

Le deuxième chapitre est ensuite consacré à la description des réactifs, des modes opératoires et des techniques expérimentales qui permettront de suivre l'évolution des réactions de polymérisation et de caractériser les produits obtenus (latex et macromolécules).

Dans le chapitre 3 nous présentons la synthèse de différents échantillons de poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) utilisés dans nos expériences. Puis, nous étudions leur

caractérisation en utilisant la technique RMN du proton et du carbone. Enfin, nous exposons, rapidement, la méthode d'obtention des solutions aqueuses de ces copolymères amphiphiles.

Le chapitre 4 détaille les expériences de polymérisation en émulsion stabilisées par différents mélanges de stabilisants moléculaires et macromoléculaires. Les cinétiques de réactions et la distribution de tailles de particules des latex obtenus sont présentées et discutées.

Le chapitre 5 montre les expériences de polymérisation qui sont réalisées en miniémulsion afin d'examiner l'influence de combinaison de stabilisants moléculaires de polymères amphiphiles. Les cinétiques de réactions et la distribution de tailles de particules des latex obtenus sont présentées et expliquées ensuite dans ce chapitre.

Le chapitre 6 décrit en détail les expériences réalisées afin de suivre en ligne des réactions de polymérisation en émulsion et en miniémulsion de styrène par spectroscopie Raman. L'évolution des principaux pics avec l'avancement de réaction est présentée dans ce chapitre.

Une conclusion générale rappellera enfin les principaux résultats de ce travail et en exposera les principales perspectives.



## *Chapitre 1 : Synthèse bibliographique*





## 1.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons tout d'abord les principes généraux de la polymérisation en émulsion et en miniémulsion. Ensuite, nous orienterons les recherches bibliographiques vers les aspects plus spécifiques des études envisagées pour ce travail : la fabrication du copolymère poly (vinyle alcool-co-vinyle acétate) à plusieurs taux d'hydrolyse, puis, leurs comportements en milieu aqueux sans et en présence d'un tensioactif ionique, leur utilisation comme stabilisant stérique dans les polymérisations en émulsion et en miniémulsion. Finalement nous ferons un point sur le suivi en ligne de réactions de polymérisation en émulsion et en miniémulsion du styrène par la spectroscopie Raman.

## 1.2 Polymérisation en émulsion

### *1.2.1 Mécanisme de polymérisation en émulsion*

La première description qualitative cohérente de ce type de polymérisation en émulsion a été donnée par Harkins (Harkins, 1947). Les travaux ont conduit à une bonne compréhension des phénomènes complexes et des mécanismes de base mis en jeu. Ils ont permis d'aboutir à des développements quantitatifs élaborés.

Il s'agit d'une polymérisation radicalaire en chaîne qui met en œuvre un ou plusieurs monomères dispersés dans une phase continue. Une recette classique est souvent composée d'un (ou plusieurs) monomère(s) préalablement dispersé(s) sous forme de gouttelettes dans une phase continue (généralement de l'eau), un amorceur hydrosoluble (ou soluble dans le(s) monomère(s)), un agent tensioactif ou émulsifiant qui peut être ionique ou non et dont le rôle est de stabiliser la dispersion des gouttelettes de monomère et les particules de polymère (LOVELL, 1998) (Chern, 2006).

### *1.2.2 Le milieu réactionnel*

Le milieu réactionnel de la polymérisation en émulsion est constitué de quatre phases (figure 1.1) :

La phase continue est le plus souvent de l'eau. Elle constitue plus de 50% du milieu réactionnel et dans laquelle se forment par homolyse thermique de l'amorceur des radicaux primaires. Cette phase continue, de faible viscosité, joue pendant la polymérisation un rôle très important de contrôler la température du milieu.

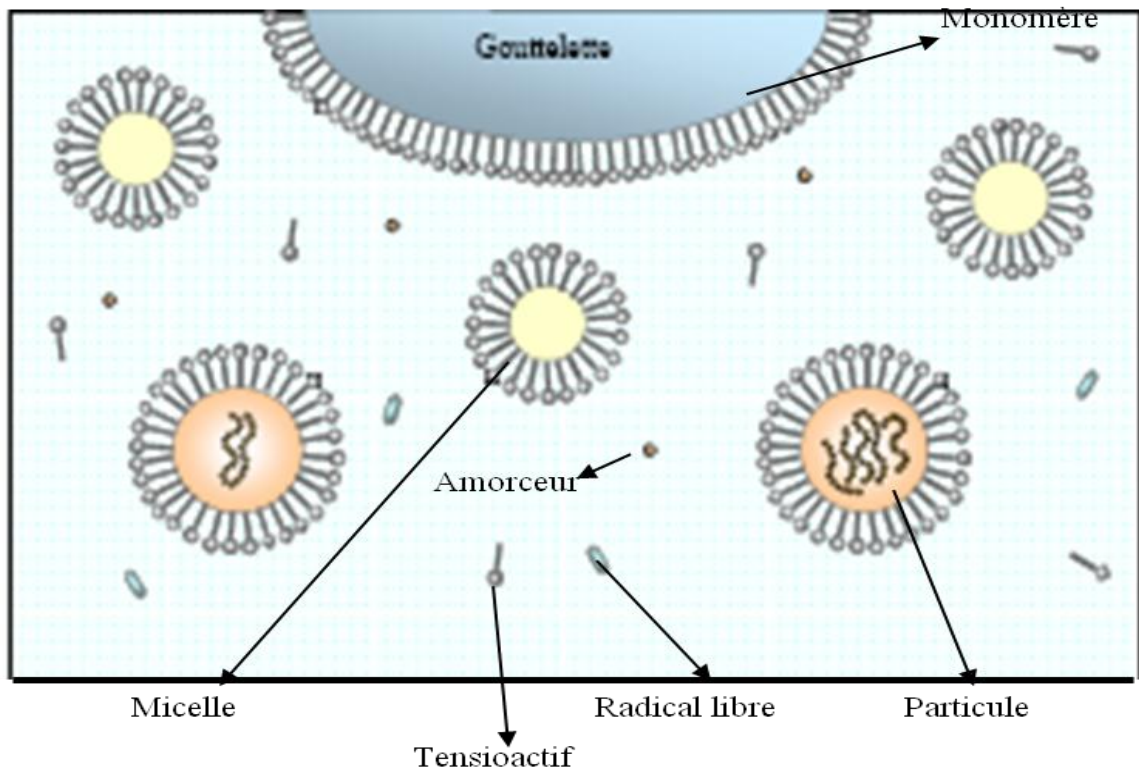


Figure 1.1 Milieu réactionnel au cours de la polymérisation en émulsion

Les gouttelettes de monomères sont les gouttelettes dispersées dans le milieu réactionnel et stabilisées par l'émulsifiant (diamètre moyen compris entre 1 et 10  $\mu\text{m}$ ,  $10^{13}$ -  $10^{14}$  gouttelettes de monomère par litre d'eau) (Chomg-Shyan Chem, 1998).

Elles contiennent la majeure partie du monomère et constituent un réservoir pour les réactions de polymérisation qui vont se dérouler principalement dans les particules de polymères ou dans la phase aqueuse éventuellement.

Les micelles se forment dans la phase continue si la concentration en émulsifiant dépasse la concentration micellaire critique (CMC). Ces micelles dont les diamètres sont de l'ordre de 5 à 10 nm et leur concentration dans le milieu réactionnel est environ  $10^{20}$ - $10^{21}$  micelles par litre d'eau (Chomg-Shyan Chem, 1998), peuvent être gonflées par le monomère et être transformées en partie, en particules, suite à la polymérisation.

Les particules sont le siège principal des réactions de polymérisation. Elles présentent généralement des diamètres compris entre 50 et 1000 nm à la fin du procédé (LOVELL, 1998).

Le suivi de la distribution de tailles de particules dans un réacteur de polymérisation en émulsion est nécessaire pour comprendre la cinétique complexe de ce type de réaction et développer des stratégies de contrôle des produits dans le but d'avoir une distribution de tailles des particules maîtrisée (Miller, 1995). Cette distribution a une influence significative sur le procédé de polymérisation puisque elle influence la vitesse de réaction, la formation des coagulats, les propriétés de latex produit telles que la stabilité, les propriétés rhéologiques, l'aptitude à l'adhésion, la formation de film, les propriétés magnétiques, etc... (LOVELL, 1998, 387) (Chomg-Shyan Chem, 1998) (Crowley, 2000).

### ***1.2.3 Stabilité de la dispersion***

Le principal inconvénient de la polymérisation en émulsion repose sur l'instabilité de la dispersion. La durée de vie des émulsions varie d'un système à l'autre, allant de quelques minutes à plusieurs années selon la nature, la quantité d'agent stabilisant, la nature et la proportion des deux phases composant la dispersion.

Deux causes de dégradation d'une émulsion sont à éviter : le mûrissement d'Ostwald et la coalescence des particules.

#### **1.2.3.1 Le mûrissement d'Ostwald**

Le mûrissement d'Ostwald, dû à la différence de pression de Laplace qui existe entre gouttes de tailles différentes. Dans chaque classe de taille, il existe une surpression de Laplace qui est plus élevée pour les faibles tailles. La présence de cette surpression provoque un potentiel chimique dans les petites gouttes plus grand que dans les grosses gouttes. Le retour vers l'équilibre thermodynamique implique un flux de matière des petites vers les grosses gouttes, au travers de la phase continue. Donc, Les petites gouttes se vident au profit des plus grosses et la distribution granulométrique se modifie (Schork, 1999) , (Landfester, 2003).

#### **1.2.3.2 La coalescence des particules**

La coalescence est le phénomène de dégradation ultime des émulsions. La coalescence est l'inverse de l'étape de dispersion. Deux ou plusieurs gouttes vont fusionner pour former une goutte plus grosse. Le processus se répète et on revient au système diphasique de départ (Schork, 1999) ,(Landfester, 2003). Ce phénomène est empêché par l'utilisation d'un composant actif à l'interface (eau-monomère) qui s'appelle le tensioactif (Asua, 2001).

### *1.2.4 Les étapes principales d'une polymérisation en émulsion*

Les différentes phases coexistent au début de la polymérisation dans le milieu réactionnel et évoluent au cours de son avancement. Ce qui se traduit par la disparition des micelles, puis celles des gouttelettes selon **trois étapes principales** (nucléation, croissance des particules et épuisement du (ou des) monomère(s)).

#### **1.2.4.1 Etape 1 : Nucléation**

Cette étape correspond à la création des particules par l'un de deux principaux mécanismes cités ci-dessous. La période de nucléation est très courte et permet d'atteindre une conversion de l'ordre de 10 à 20%. Cette étape joue un rôle déterminant dans le contrôle des tailles des particules du latex final et de leur distribution (PSD). Donc, elle conditionne les propriétés du latex final, en particulier celles qui sont liées à la taille des particules la rhéologie et l'aptitude à former de film (Chomg-Shyan Chem, 1998).

Deux mécanismes de nucléation sont possibles en polymérisation en émulsion :

**La nucléation micellaire** : dans ce type de nucléation, les radicaux primaires générés dans la phase aqueuse sont capturés par les micelles gonflées de monomères. Les particules formées sont le siège des réactions de polymérisation jusqu'à la fin du processus.

Le nombre de particules augmente tout au long de cette étape et se poursuit jusqu'à la disparition totale des micelles. Il faut savoir qu'une partie des micelles est transformée en particules (Chern, 2006). Les autres micelles se décomposent au cours de la polymérisation afin de stabiliser les particules en croissance.

**La nucléation homogène** : dans ce cas, les radicaux primaires continuent à croître par propagation avec le monomère libre qui se trouve dans la phase aqueuse.

Cette croissance augmente le caractère hydrophobe des oligoradicaux. Quand leur longueur critique correspond à la limite de miscibilité, les oligoradicaux forment des particules primaires. Ces particules sont stabilisées par l'émulsifiant présent dans le milieu réactionnel.

Ces particules vont croître ou fusionner avec d'autres particules, suivant l'efficacité et la disponibilité de stabilisant dans le système.

#### **1.2.4.2 Etape 2 : Croissance des particules**

Le nombre des particules au cours de cette étape reste constant. Elles sont saturées en monomère grâce à la diffusion des gouttelettes vers les particules. Par conséquent, la

concentration en monomère et en radicaux dans les particules, ainsi que la vitesse de polymérisation restent constantes.

L'étape de croissance se poursuit jusqu'à épuisement total des monomères des gouttelettes et permet d'atteindre des conversions de l'ordre de 40-60 %.

#### **1.2.4.3 Etape 3 : Manque puis épuisement de monomère**

A cette étape, la dispersion ne comprend plus que la phase aqueuse et les particules qui ne sont plus saturées en monomère. Par conséquent, la concentration du monomère dans les particules diminue au cours du temps entraînant une diminution de la vitesse de polymérisation.

Cependant, la présence de l'effet de gel (§ 1.2.5.3) peut provoquer une augmentation de la vitesse de polymérisation qui finit par chuter à la fin du procédé, à cause de l'épuisement du monomère.

### ***1.2.5 Facteurs influençant la polymérisation en émulsion***

Dans cette section, nous présentons rapidement les principaux facteurs qui conditionnent les procédés de polymérisation en émulsion.

#### **1.2.5.1 Effet de l'émulsifiant**

Le rôle principal de l'émulsifiant est de stabiliser d'une part, les gouttelettes avant et pendant la polymérisation et d'autre part, les particules de latex pendant et après la fin de la polymérisation, tout en évitant leur coagulation.

La concentration et la nature du stabilisant contribuent à déterminer les caractéristiques des produits obtenus, surtout la surface des particules.

#### **1.2.5.2 Effet de l'agent de transfert de chaîne**

Les agents de transfert de chaîne (CTA : *Chain Transfer Agent*) sont généralement utilisés dans l'industrie pour contrôler la distribution des masses molaires des polymères.

En polymérisation en émulsion, le CTA a un impact sur la masse molaire et affecte encore la cinétique de polymérisation, (Nomura, 1982), (M. Nomura, 1994), (Barudio, 1998). Le CTA provoque des réactions de transfert dans lesquels les macroradicaux sont remplacés par de petits radicaux issus du CTA et qui sont susceptibles de désorber plus facilement des particules. Ainsi, l'agent de transfert de chaîne influe les mécanismes de désorption et

de capture. Ce qui modifie la vitesse de nucléation, la cinétique de procédé et les tailles des particules.

### **1.2.5.3 Effets de la viscosité**

Pour des taux de conversion élevés, la propagation et la terminaison dans les particules deviennent contrôlées par la diffusion. Chaque particule devient comme un micro-réacteur de polymérisation en masse et la viscosité devient importante. Deux phénomènes peuvent survenir principalement :

#### **-Effet de gel**

L'augmentation de la viscosité dans les particules entraîne une diminution de la mobilité des macroradicaux. Ce phénomène, connu sous le nom d'effet de gel, est associé à la diminution de la constante cinétique de terminaison.

#### **-Effet de vitrification**

Il arrive parfois que la température de transition vitreuse du polymère formé soit plus élevée que la température du milieu. Le mélange réactionnel dans les particules devient vitreux. Ce qui diminue considérablement la mobilité des monomères. Ceci se traduit par une diminution de la constante cinétique de propagation.

### **1.2.5.4 Effet de l'agitation**

Le rôle principal de l'agitation est d'homogénéiser le milieu réactionnel (température, viscosité, concentrations. . .). Dans le cas de la polymérisation en émulsion, l'agitation influence, de plus, les surfaces d'échange (gouttelettes et particules) et le transfert de matière des gouttelettes aux particules. Donc, elle affecte vraiment les performances du procédé et les caractéristiques des produits obtenus (latex et polymère).

## ***1.2.6 Procédés de polymérisation en émulsion***

### **1.2.6.1 Généralités**

Plusieurs types de procédés de polymérisation en émulsion sont utilisés à l'échelle industrielle.

Les caractéristiques des produits attendus et les quantités recherchées sont les principaux éléments qui permettent de choisir le type de procédé. L'obtention de produits ayant des propriétés d'usage recherchées, nécessite des procédés qui permettent de contrôler

l'évolution des différents paramètres au cours du temps ainsi qu'une reproductibilité d'une opération à une autre.

#### **1.2.6.2 Procédé en réacteur fermé (en *batch*)**

Les procédés en *batch* sont de simples procédés souvent utilisés au laboratoire pour étudier les mécanismes réactionnels, développer de nouveaux produits latex et obtenir des données cinétiques. Ces procédés offrent peu de moyens de contrôle du déroulement de la polymérisation et ne permettent pas de produire de grandes quantités, comparées aux procédés semi-continus ou continus.

Le principe est de mettre tous les réactifs (pré-émulsion) sauf l'amorceur dans un réacteur agité et de porter le mélange à la température de réaction. Une fois cette température atteinte l'amorceur est ajouté afin de lancer la polymérisation (LOVELL, 1998).

#### **1.2.6.3 Procédé semi-continu**

Les procédés semi-continus sont plus utilisés dans l'industrie compte tenu de leur flexibilité comparée aux procédés fermés (*batch*). En effet, ce type de procédés offre différentes possibilités d'ajout de produits pendant la polymérisation, notamment le ou les monomères et l'émulsifiant, ce qui permet de mieux contrôler d'une part, les caractéristiques des particules telles que la morphologie, la composition, la distribution de tailles de particules et la masse moléculaire du polymère, et d'autre part, la vitesse de polymérisation et la température de réacteur (Unzueta, 1995).

Dans un procédé semi-continu, une faible quantité de réactifs est placée dans le réacteur avant le début de la polymérisation pour former le "pied de cuve" qui correspond principalement à l'étape d'ensemencement. Ce pied de cuve est composé d'eau, de monomères, d'émulsifiant et parfois de petites particules appelées semences dont le rôle est de réguler la nucléation ou d'assurer une meilleure reproductibilité. La nucléation commence alors après l'introduction de l'amorceur. La grande quantité des monomères est conservée dans des cuves sous forme libre ou de pré-émulsion (constituée de monomère, d'eau et d'émulsifiant). Le réacteur est ainsi alimenté par le ou les monomères et de la même manière par l'amorceur (LOVELL, 1998, P.256)

#### **1.2.6.4 Procédé continu**

Ce procédé est employé pour la production de latex à grande échelle. Les réacteurs en continu sont une alternative intéressante pour produire des polymères en émulsion, car, par

la conception de leur géométrie, la chaleur de polymérisation peut être facilement enlevée du réacteur. Cela signifie que des conversions élevées peuvent être réalisées pour des temps de séjour courts. Ce qui permet de réduire le volume du réacteur (Abad, 1995).

Le contrôle des propriétés du polymère dépend du temps de séjour des particules dans le réacteur. Ce procédé nécessite une étude préalable du type et de la géométrie du réacteur.

Par la suite, une attention particulière sera portée aux procédés en *batch* qui ont fait l'objet de notre travail.

### **1.3 Polymérisation en miniémulsion**

#### ***1.3.1 Principe de la polymérisation en miniémulsion***

En polymérisation en miniémulsion, un système tensioactif/costabilisant (§1.3.2.1) est utilisé pour stabiliser de petites gouttelettes de monomère (50-500 nm). Plusieurs appareillages ont été conçus pour fabriquer ces émulsions. Les méthodes les plus utilisées dans les applications industrielles sont les systèmes de rotor-stator (El-jaby, 2008) et les homogénéisateurs à haute pression qui permettent d'obtenir des émulsions dont les diamètres sont en dessous de 100 nm. Au laboratoire, les ultrasons sont couramment utilisés pour la fabrication des émulsions submicroniques. C'est une méthode d'émulsification de haute énergie qui consiste à disperser un liquide en fine suspension dans un autre liquide sous l'influence d'un champ acoustique (Landfester, 2004) (LOVELL, 1998, P.701) (El-Aasser 2004) (Yildiz, 2008). La figure 1.2 montre l'évolution du milieu réactionnel au cours d'une polymérisation en miniémulsion.



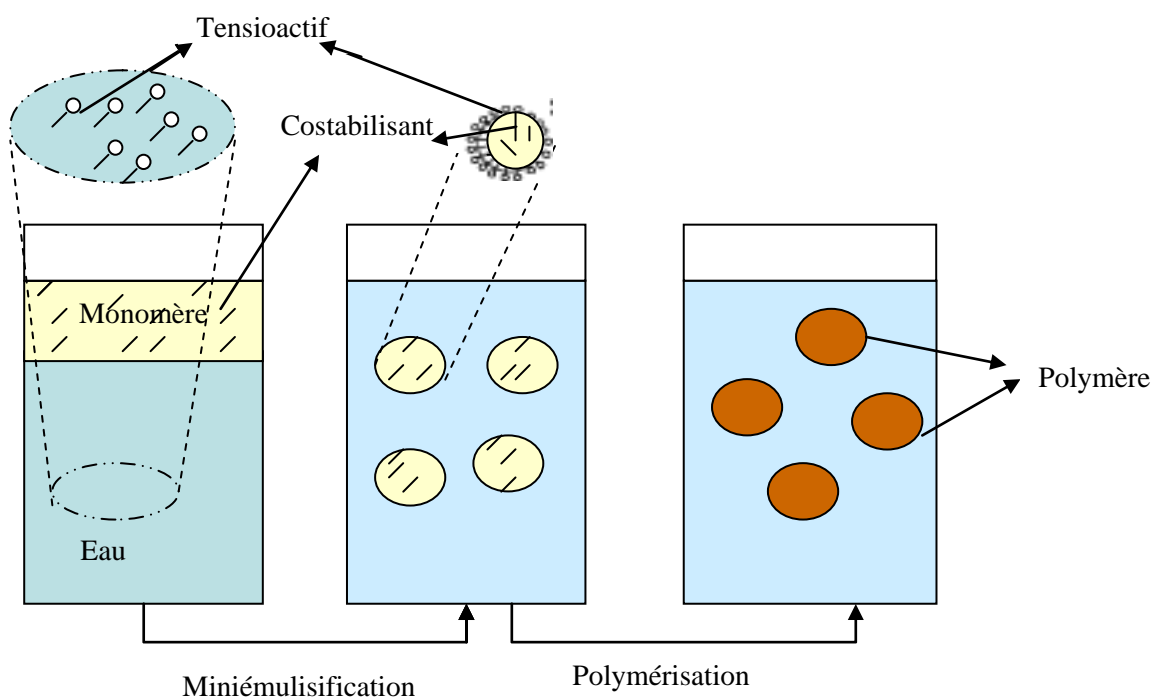


Figure 1.2 Schéma de principe de la polymérisation en miniémulsion

Selon la définition de la polymérisation en miniémulsion, le milieu réactionnel contient quatre composants : la phase continue, la phase dispersée, le costabilisant qui est dissout dans la phase dispersée et le tensioactif qui est souvent dissout dans la phase continue.

### 1.3.2 Caractéristiques de la polymérisation en miniémulsion

#### 1.3.2.1 Moyens de stabilité d'une miniémulsion

Comme il a été décrit précédemment, il semble indispensable d'entraver le mûrissement d'Ostwald et le phénomène de coalescence pour stabiliser la miniémulsion puisque l'homogénéité en tailles des gouttelettes est un facteur clé de ce procédé (Guangwei, 2006). Le phénomène de coalescence est toujours entravé par l'utilisation d'un bon tensioactif à une certaine quantité (Markus, 2002). Afin de réduire le mûrissement d'Ostwald, il apparaît très utile d'ajouter une faible quantité d'un composé très fortement soluble dans le monomère et insoluble dans l'eau. Habituellement, un alcane à longue chaîne comme l'hexadécane ou un alcool à longue chaîne comme le n-hexadécanol, est employé. Cet agent appelé hydrophobe ou costabilisant, ne peut pas diffuser d'une gouttelette à une

autre. Restant dans chaque gouttelette, il fournit une pression osmotique qui contre la pression de Laplace. L'efficacité de cet agent hydrophobe décroît lorsque la solubilité des monomères dans la phase continue augmente (Schork, 1999) (Landfester, 2001).

### **1.3.2.2 Conservation de l'identité des particules au cours de la polymérisation en miniémulsion**

Le principe de la polymérisation en miniémulsion est de nucléer chacune des gouttelettes de monomère pour démarrer la polymérisation en limitant la nucléation secondaire et la diffusion de la matière à travers la phase aqueuse.

De nombreuses études ont montré que la nucléation des gouttelettes peut être un moyen efficace pour obtenir une granulométrie finale très proche de celle des gouttelettes initiales et garder le transfert de masse des monomères à travers la phase aqueuse aussi limité que possible (Alain Durand, 2009), (Bechthold, 2000), (Landfester, 1999).

Dans le cas idéal, on obtient une copie (1 pour 1) entre les gouttelettes de monomère et les particules (Landfester, 2001), (Yildiz, 2008).

### ***1.3.3 Comparaison entre la polymérisation en émulsion et la polymérisation en miniémulsion***

La polymérisation en émulsion et celle en miniémulsion ont de nombreuses similarités mais elles ont aussi plusieurs différences au niveau du mécanisme et du produit final. Les deux types de polymérisation présentent une polymérisation en phase dispersée. On distingue deux phases : la phase aqueuse et le monomère. Selon la concentration de tensioactif et la méthode de préparation, l'émulsion possède des propriétés différentes et on distingue l'émulsion et la miniémulsion (Schork, 2005).

Les miniémulsions sont caractérisées par une stabilité très élevée (Riess, 2004). Les gouttelettes de monomère sont de faibles tailles (50 – 500 nm). Ce qui donne une aire interfaciale (eau- gouttelettes) très élevée. Par conséquent, la grande partie du tensioactif est adsorbé sur les gouttelettes et peu de surfactants est libre pour former des micelles ou pour stabiliser des particules nucléées dans la phase aqueuse (Schork, 1999).

Les gouttelettes vont être nucléées par des radicaux pour être les seuls sièges de réaction de polymérisation. Il en résulte que la diffusion de monomère des gouttelettes aux particules est supprimée (Landfester, 2003).

Afin d'arriver à ces caractéristiques de miniémulsion, il faut changer le système de stabilisation par rapport à l'émulsion. Ceci a été détaillé dans le paragraphe 1.3.2.1.

La polymérisation en miniémulsion offre plusieurs avantages par rapport à la polymérisation en émulsion classique. Les gouttelettes de monomère sont directement polymérisées alors que dans la polymérisation en émulsion, le monomère est polymérisé dans les micelles et a besoin de diffuser à travers la phase aqueuse.

La nature du processus de nucléation en polymérisation en miniémulsion (la nucléation des gouttelettes) offre un meilleur contrôle de la composition du copolymère. Dans ce cas, l'incorporation de chaque monomère est régit seulement par les rapports de réactivité des monomères (Schork, 1999).

La polymérisation en miniémulsion permet de synthétiser des matériaux qui ne sont pas obtenus par d'autres techniques telles que la polymérisation en émulsion conventionnelle (Goikoetxea, 2011). Elle est bénéfique pour la synthèse de particules encapsulées afin de produire des nanoparticules adaptées à l'encapsulation de divers matériaux organiques ou inorganiques, solides ou liquides et pour la fonctionnalisation de la surface des particules (Landfester et Rothe, 2002). Des efforts considérables ont été consacrés à l'application de ce procédé. Nous citons par exemple, la synthèse d'hybrides organiques-inorganiques (Landfester et Montenegro, 2002) (Qi, 2006), des latex de contenu solide élevé (Graillat, 2003) et les dispersions de polyuréthane (Li, 2005).

## **1.4 Copolymères poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA)**

### ***1.4.1 Introduction***

L'alcool polyvinylique (PVOH), généralement obtenu par hydrolyse complet du polyacétate de vinyle (PVAc), a une des structures  $(-\text{CH}_2\text{-CHOH}-)_n$  les plus simples parmi les polymères hydrosolubles. Par ailleurs, c'est un de rares polymères vinyliques qui soient biodégradables.

Cet alcool est un polymère synthétique largement développé et utilisé pour des applications industrielles (stabilisant pour les suspensions colloïdales, adhésif, agent d'encollage et de revêtement dans les industries du textile et du papier (Briscoe, 2000).

Les copolymères poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA) obtenus par hydrolyse partielle du polyacétate de vinyle. Ils sont bien connus en tant que stabilisants dans les procédés de polymérisation en émulsion ou en suspension (Soltani, 2007).

### 1.4.2 Différentes méthodes de préparation des copolymères poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA)

Les copolymères poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA) peuvent, en effet, être obtenus au stade industriel par plusieurs méthodes (Fujiwara, 1977)

- Saponification du polyacétate de vinyle.
- Réacétylation de l'alcool polyvinylique.
- Alcoolyse de polyacétate de vinyle catalysé par une base en milieu méthanol ou éthanol.

Toutes ces réactions peuvent être arrêtées au taux d'hydrolyse désiré.

La structure du PVA préparé définit ses propriétés physiques. Par exemple, la solubilité du PVA dans l'eau dépend de son degré de polymérisation et de son taux d'hydrolyse.

Le mécanisme de la réaction de saponification du polyacétate de vinyle par l'hydroxyde de sodium a été envisagé la première fois par Lee et Sakurada.

Minsk et *al* (1941) ont ensuite suivi la réaction par disparition de NaOH. Leurs données ont décrit une réaction bimoléculaire dont la constante de vitesse est en accord avec celle d'une saponification de monomère comme l'acétate de vinyle (dans les mêmes conditions).

Le schéma d'une saponification du polyacétate de vinyle dans l'acétone et en présence de soude, est présenté sur la figure 1.3 dans le cas d'une hydrolyse complète et partielle.

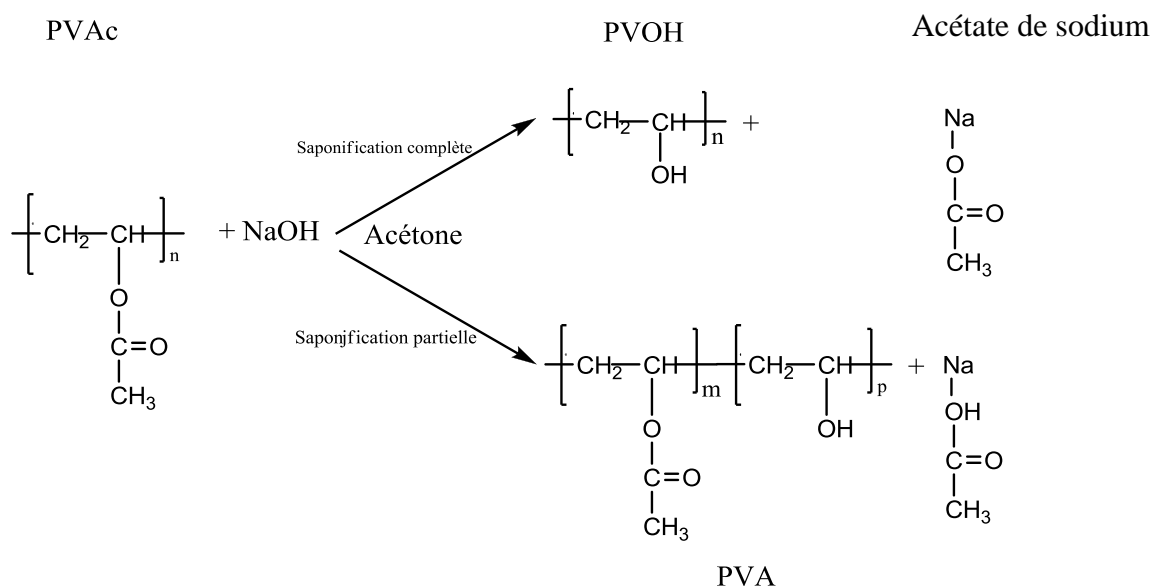


Figure 1.3 Schéma de la saponification complète et partielle du poly acétate de vinyle (PVAc)

Le taux d'hydrolyse (DH) qui est la proportion molaire de groupements hydroxyles est défini par l'équation suivante:

$$DH(\%) = (p / (m+p)) * 100$$

Dans ce cas, le PVA devient soluble dans l'eau à partir d'un DH de l'ordre de 65-70%, et insoluble dans l'acétone, donc il précipite dans le milieu réactionnel.

**La réacétylation de l'alcool polyvinylique** dans un mélange d'acide acétique et d'eau est schématisée sur la figure 1.4 (Robert, 1966) :

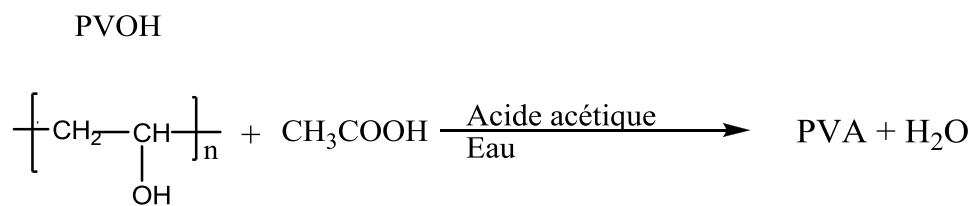


Figure 1.4 Schéma de la réacétylation de l'alcool polyvinylique (PVOH)

Finalement, **l'alkoolyse du polyacétate de vinyle** catalysé par une base en milieu méthanol ou éthanol, peut être schématisée de la manière présentée sur la figure 1.5. Au cours de la réaction, le copolymère sera de plus en plus sensible à l'eau, en passant d'une étape où il est gonflé par l'eau, finalement le PVOH est complètement soluble dans l'eau et insoluble dans le milieu réactionnel, ce qui aide à séparer le produit final (Minsk, 1941).

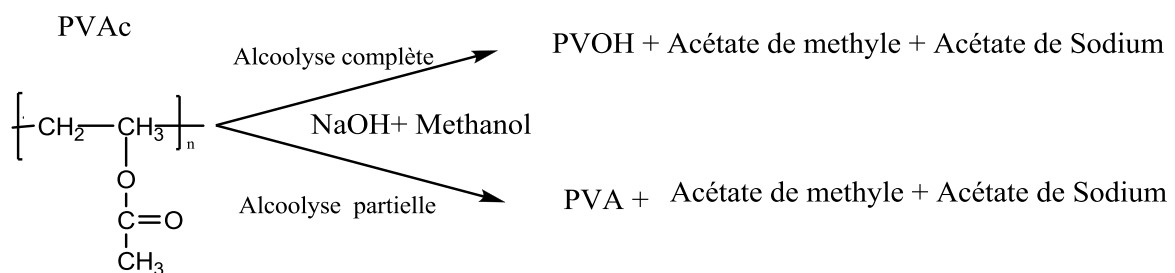


Figure 1.5 Schéma de l'alkoolyse complète et partiel du poly acétate de vinyle (PVAc)

Le DH est généralement contrôlé par plusieurs paramètres, le temps de réaction, la concentration en catalyseur, la température, etc ...

### *1.4.3 Comportement des copolymères poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA) en solution aqueuse (formation d'associats)*

Les copolymères poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA) ont un comportement très particulier en solution aqueuse. Ils ont tendance à former des associats, souvent appelés micelles ou pseudo-micelles ou encore micro ou nanogels résultant des interactions hydrophobes-hydrophobes entre les séquences acétate des copolymères (ATANASE, 2009) ou des liaisons hydrogène inter- ou intramolécules entre les groupes hydroxyles des molécules de PVA.

Le comportement rhéologique des solutions aqueuses de PVA dépend principalement de la force relative des liaisons hydrogène existant entre les chaînes polymères et les molécules d'eau, par rapport aux liaisons inter- ou intramolécules entre les groupes hydroxyles des molécules de PVA. Les changements de température, pression, taux d'hydrolyse de PVA et l'addition d'électrolytes sont capables de faire varier ces deux types de liaisons et donc les propriétés rhéologiques des solutions de PVA (Briscoe, 2000).

En ce qui concerne les PVA avec un DH supérieur à 65%, un PVA avec un taux d'hydrolyse de moins de 88% se dissout dans l'eau, à la température ambiante, beaucoup plus facilement d'un autre avec un taux d'hydrolyse plus élevé. L'augmentation du nombre de groupes d'acétate hydrophobes perturbe les liaisons hydrogène inter- et intramolécules. Ceci accroît la solubilité du PVA.

La formation de microgels pour des PVA avec un taux d'hydrolyse supérieur à 90% ou pour l'alcool poly vinylique a été étudié au début des années 60 en suivant la réduction des tailles de ces pseudo-micelles (d'une taille moyenne de 20-30 nm) en fonction de la concentration de tensioactif moléculaire ajouté à une solution aqueuse de ces copolymères. Atanase et *al* (2009) ont montré que ces pseudo-micelles peuvent être dissociées par la formation d'un complexe avec des tensioactifs ioniques comme le laurylsulfate de sodium (SDS). Ce qui modifie les propriétés de la solution formée. Les interactions entre le PVA et le SDS ont été étudiées par plusieurs techniques [Résonance magnétique nucléaire (RMN), La diffusion dynamique de la lumière (DLS)]. Les chercheurs ont montré l'importance de ces interactions pour l'application des mélanges (PVA/SDS) comme stabilisant en polymérisation en émulsion ou en suspension et plus récemment pour la polymérisation en minisuspension de styrène (Ramirez, 2007) (Ramirez, 2006).

## ***1.4.4 Complexes polymères /tensioactifs***

### **1.4.4.1 Généralités**

Les complexes polymères-tensioactifs ont fait l'objet de très nombreux travaux au cours de ces dernières décennies. Ceci porte aussi bien sur les interactions entre polymères (ioniques et non-ioniques) et des tensioactifs (anioniques, cationiques et non-ioniques) (Yoshikiyo, 1977). Nous nous intéresserons plus spécifiquement aux interactions entre des polymères non-ioniques et des tensioactifs anioniques. Plusieurs travaux ont étudié la formation des complexes entre des polymères non-ioniques solubles dans l'eau comme le polyoxyde d'éthylène (Dorit, 1995), polyvinyle pyrrolidone (Norwood, 1998),(Prasad, 2006) ou encore l'alcool polyvinylique (Sanz, 2005) et des surfactants anioniques comme le laurylsulfate de sodium (SDS). Il a été montré que l'interaction entre les chaînes alkyles de surfactant et le polymère est le facteur principal responsable de la formation de ces complexes.

### **1.4.4.2 Système copolymères poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA)/ laurylsulfate de sodium (SDS)**

Des auteurs japonais, en particulier Saito (1954), ainsi que Ninomiya et *al.* (1964) et Nishibayashi et *al.* (1958) ont montré que l'alcool polyvinylique, à plusieurs taux d'hydrolyse (PVA), et même le Poly acétate de vinyle (PVAc) peuvent être solubilisés en milieu aqueux par formation des complexes avec le laurylsulfate de sodium (SDS). Ces auteurs ont trouvé que la solubilisation est due à des interactions hydrophobes entre le polymère et le tensioactif.

Arai et *al.* (1969) ont montré que la quantité de SDS adsorbée sur le PVA (mole/mole) décroît linéairement avec le taux d'hydrolyse (DH) du PVA dans l'intervalle de DH compris de 0 et 80 %. A partir de cette dernière valeur, cette quantité adsorbée décroît de façon abrupte pour tendre quasiment vers zéro pour le PVOH.

Lewis et Robinson, ainsi que, Aladjoff et *al.* (1982) et Meehan et *al.* (1996) ont conclu que la formation des complexes PVA/SDS conduit à la dissociation des associés de PVA. En conséquence, elle conduit à une meilleure solubilisation de ces copolymères dans l'eau.

## *1.4.5 Utilisation des PVA comme stabilisant*

### **1.4.5.1 Généralités**

Dans la polymérisation en émulsion, le tensioactif joue un rôle important dans la stabilité et le contrôle des tailles de particules de latex produit. Dans certains cas, un stabilisant stérique macromoléculaire (polymères amphiphiles) comme le polymère poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA), peut être un bon stabilisant. Ceci est dû à la stabilité résultante de son adsorption sur la surface des particules (Li, 2001).

La quantité de PVA adsorbée dépend de ses caractéristiques comme la masse molaire, le taux d'hydrolyse, la longueur de chaîne, la distribution des unités hydrophiles et hydrophobes au sein des chaînes (Boomgaard, 1978), (Staniseaw, 1990). Donc, ces caractéristiques affectent le processus de polymérisation et les propriétés du polymère final (Egret, 2001) (Saeki, 2002)(Endo, 2002).

Riess et Labbe (Riess, 2004) ont conclu que ces stabilisants macromoléculaires sont caractérisés généralement par une concentration micellaire critique et un coefficient de diffusion plus faibles, ainsi que par de plus larges micelles par rapport à des surfactants moléculaires.

Jinn-luh Ou et *al* (2003) ont travaillé sur la polymérisation en miniémulsion de styrène en utilisant un polymère polyampholyte tribloc comme stabilisant. Ils ont établi que comme dans le cas des stabilisants moléculaires, la cinétique de conversion de monomère est plus rapide lorsque la quantité de tensioactif macromoléculaire augmente. Cet effet peut être expliqué par la réduction des tailles des particules, ce qui mène à augmenter le nombre de lieux de nucléation et à consommer plus rapidement le monomère. Mais la consommation de monomère est plus rapide quand un tensioactif moléculaire comme le SDS est utilisé.

Les conditions préalables pour un bon stabilisant stérique sont une forte capacité d'adsorption à l'interface (eau-monomère) et une bonne solvation des groupes qui s'étendent dans la solution. Ces deux critères sont rarement réunis par les homopolymères. La plupart des stabilisants sont en fait des copolymères (Croot, 1995). Puisque ces copolymères contiennent deux parties: une première partie hydrophile qui préfère l'interaction avec la phase aqueuse et une autre partie hydrophobe qui interagit avec les particules de monomère. Ils assurent une couche interfaciale (eau-monomère) qui stabilise la dispersion (Croot, 1990).



Ces polymères peuvent être utilisés seuls ou en combinaison avec un agent tensioactif comme stabilisants des émulsions ou des suspensions (LOVELL, 1998).

#### **1.4.5.2 Avantages de l'utilisation d'un tensioactif macromoléculaire (polymère)**

Les propriétés d'un polymère en émulsion dépendent non seulement de ses propriétés dans les particules mais aussi de celles du stabilisant. Donc, l'utilisation de ce type de stabilisants polymères sert à modifier les propriétés du latex final. En fait, la présence de stabilisants macromoléculaires sur la surface des particules donne des propriétés spécifiques à l'émulsion [stabilité colloïdale, amélioration des caractéristiques de latex pour de différentes applications (peintures, fabrication des films, des liants pour matériaux non-tissés à base d'eau, des revêtements de papier, des adhésifs et des encres à base d'eau)] (Ken Yuki, 1993) (Ken Yuki, 2000) (Kim, 2003) (Atsushi Suzuki, 2006) (Kim, 2004).

Puis, l'utilisation des surfactants polymères offre une bonne méthode pour préparer des surfactants multi-fonctionnels qui peuvent être non seulement des stabilisants mais aussi amorceur, agent de transfert de chaîne, co-stabilisant, plastifiant, compatibilisant ou agent antistatique (Riess, 2004). Donc, c'est une méthode élégante pour contrôler les conditions de polymérisation et réduire l'utilisation de composés qui pourraient être un inconvénient pour l'utilité du latex final.

#### **1.4.5.3 Utilisation de PVA comme un stabilisant unique en polymérisation en émulsion**

D'après la littérature (Kim, 2004), l'utilisation de PVA comme stabilisant unique en polymérisation en émulsion a été limitée à la polymérisation de l'acétate de vinyle ou du chlorure de vinyle. En fait, il y a des difficultés lors de la polymérisation en émulsion de monomères acryliques ou styrène-acryliques stabilisées par PVA due à une élévation extrême de la viscosité ou de la formation d'agrégats.

Les monomères acryliques (l'acrylate de butyle par exemple) ont une tendance plus grande à se greffer sur le PVA que l'acétate de vinyle à cause de leurs réactivités élevées. Lors de la polymérisation de ces monomères en utilisant des polymères hydrosolubles (le PVA par exemple) comme stabilisant, les émulsions produites sont instables. Ceci résulte du greffage excessif du polymère sur ces stabilisants hydrosolubles (Bohorquez, 2008).

#### **1.4.5.4 Utilisation de PVA comme stabilisant unique en polymérisation en miniémulsion**

En polymérisation en miniémulsion, les gouttelettes de monomères sont petites (50-500 nm) et donc leurs aires interfaciales (eau-monomère) sont très élevées. La majorité de PVA est adsorbée sur la surface des gouttelettes (Kim, 2004). Le taux d'hydrolyse de PVA joue un rôle déterminant dans la stabilité de la miniémulsion parce qu'il influence la possibilité de greffage de PVA sur les particules (Kim, 2003).

Les tensioactifs macromoléculaires diffèrent des tensioactifs moléculaires par plusieurs caractéristiques. Si l'on considère les divers processus impliqués en polymérisation en miniémulsion, en utilisant des tensioactifs macromoléculaires, on peut induire des modifications significatives par rapport à celles obtenues avec leurs analogues de faible masse molaire. Les tensioactifs macromoléculaires diffusent plus lentement que leurs homologues moléculaires et forment une couche plus dense adsorbée aux interfaces. Les polymères amphiphiles qui se trouvent sous forme d'agrégats, même en solution très diluée, impliquent un échange lent avec le milieu environnant. Ces caractéristiques influencent la disponibilité du stabilisant et son taux d'adsorption sur de nouvelles interfaces créées durant l'étape d'émulsification.

Par ailleurs, l'adsorption de macromolécules amphiphiles aux interfaces, contrairement à celle des tensioactifs moléculaires, est cinétiquement irréversible. Cette propriété peut fortement modifier la stabilité des émulsions, surtout du point de vue du vieillissement ou de la dilution. Cette adsorption peut aussi limiter la possibilité de transfert de masse entre les gouttelettes et la phase continue qui pourraient altérer la cinétique de certaines réactions de polymérisation (Budhlall, 2001).

Il existe plusieurs voies pour obtenir des PVA greffés sur les gouttelettes de monomère en miniémulsion.

*Premièrement* le greffage peut se produire par la propagation de macroradicaux de PVA générés par l'abstraction d'hydrogène en utilisant un amorceur. Dans ce schéma réactionnel, les radicaux de l'amorceur devraient avoir la capacité d'abstraire un hydrogène, ce fait dépend du type d'amorceur. Par exemple, les amorceurs de persulfate, tels que le persulfate d'ammonium, peuvent facilement abstraire un hydrogène de la molécule de PVA, les sites de l'abstraction d'hydrogène ont été étudiés par Okamura et Motoyama (1963) en utilisant la RMN. En examinant l'effet du type d'amorceur, ils ont observé que seulement 14% des radicaux de l'azobisisobutyronitrile (AIBN) réagissent

avec les molécules de PVA, contre 97% des radicaux de persulfate d'ammonium. Après la génération des macroradicaux PVA, ces radicaux doivent être confinés avec le monomère au même endroit que la réaction de greffage afin d'être efficace.

Dans une deuxième voie, le greffage peut se produire par la propagation des macroradicaux PVA qui sont générés par l'abstraction d'hydrogène par des radicaux oligomériques de monomère.

Le troisième greffage peut avoir lieu grâce à la terminaison des macroradicaux de PVA générés avec des oligoradicaux. Ces réactions de greffage sont limitées par la solubilité des oligoradicaux dans l'eau. Gilbert a décrit la longueur critique de la chaîne des radicaux dans la phase aqueuse pour plusieurs monomères. Si l'oligoradical dépasse cette longueur, il sera adsorbé sur les particules préexistantes ou précipité. Il en résulte une faible probabilité de terminaison avec des macroradicaux de PVA.

Par ces considérations, la première méthode précitée semble la plus employée pour obtenir de PVA greffé sur les particules en polymérisation en miniémulsion (Kim, 2003).

Le Tableau 1. 1 récapitule quelques travaux sur l'utilisation de PVA à différents taux d'hydrolyse comme seul stabilisant en polymérisation en émulsion ou en miniémulsion :

<b>PRINCIPAUX POINTS ETUDIÉS</b>	<b>POLYMERISATION</b>	<b>DH<sub>PVA</sub></b> <b>(%)</b>	<b>M<sub>n</sub>, DP</b> <b>(PVA)</b>	<b>REFERENCE</b>
Influence de la température sur la quantité de PVA adsorbée par unité de surface ( $\Gamma$ ) et sur l'épaisseur de la couche adsorbée ( $\delta$ ), à la surface des particules de latex	Emulsion (Sty)	82.8-90.6	M <sub>n</sub> = 13.600- 65.100 g/mol	(BOOMGAARD, 1978)
Dépendance de $\Gamma$ et $\delta$ de la masse molaire de PVA et de PH du milieu réactionnel	Emulsion (Sty)		M <sub>n</sub> = 72000- 125000 g/mol	(Staniseaw, 1990)
Influence de taux d'hydrolyse, de PVA et la distribution des groupes	Emulsion (Sty)	88- 98	.....	(CROOT, 1990)

acétate dans la macromolécule sur $\Gamma$ et $\delta$				
Influence de l'addition d'une solution aqueuse du chlorure de potassium sur la solvatation de PVA à différentes masses molaires dans l'eau et l'importance de la présence des groupes acétate dans la macromolécule pour définir les propriétés d'adsorption de PVA sur la surface des particules	Emulsion (Sty)	88	.....	(Croot, 1995)
Influence de l'utilisation de PVA sur les propriétés des films ou des adhésifs préparés à partir de latex final	Emulsion (MMA/ABu)	87	.....	(Ken Yuki, 2000)
Influence du degré de blockiness de PVA (faible-moyen-élevé) sur la cinétique de la réaction et sur le mécanisme de greffage de PVA aux particules	Emulsion (VAc)	87-89	DP= 1750	(Budhlall, 2001)
Quantifier la quantité de PVA greffée à la surface des particules en utilisant la technique de la solubilisation sélective	Emulsion (VAc)	Airvol 823	$M_w = 72800$ g/mol	(EGRET, 2001)
influence de DP et de DH de PVA sur la stabilité colloïdale de suspensions de PVC.	Suspension (VC)	71-88	DP= 600-2300	(W. Li, 2001)
Rôle du taux d'hydrolyse et du degré de blockiness de PVA (faible-moyen- élevé) sur la cinétique de polymérisation à une concentration très faible (1%) et sur le mécanisme de greffage de PVA	Emulsion (MMA)	88-98	DP= 1750	(Atsushi Suzuki, 2006)
Influence du taux d'hydrolyse sur la taille des particules et sur la porosité	suspension (VCM)	43,72	.....	(Hong, 2006)

de PVC				
Suivi en ligne de l'évolution de la taille moyenne des gouttelettes d'émulsions chlorobutane / eau, comme un système modèle pour la polymérisation en émulsion ou en suspension de VCM / eau	Emulsions chlorobutane / eau, comme un système modèle pour VCM / eau	73-88	DP= 450- 2500	(Boscher, 2009)
Dépendance du mécanisme de greffage du PVA sur les particules, de costabilisant utilisé et de la composition du mélange des monomères	miniémulsion (ABu/MMA)	87-89	DP= 500	(Kim 2003)
Mécanisme de nucléation et de croissance des particules	Emulsion, miniémulsion (ABu/MMA)	87-89	DP= 500	(Kim 2004)
Dépendance du mécanisme de greffage de PVA (sur les particules) de la nature de l'amorceur utilisé	miniémulsion (ABu/MMA)	87-89	DP= 500	(Kim 2004)
Dépendance du mécanisme de greffage du PVA sur les particules, de la nature de l'amorceur utilisé et du type de polymérisation	Emulsion, miniémulsion (VAc)	87-89	DP= 350-650	(Bohorquez 2008)

Tableau1. 1 Travaux portant sur l'utilisation de PVA comme stabilisant en polymérisation en émulsion ou en miniémulsion

#### 1.4.5.5 Utilisation des complexes PVA/SDS comme stabilisants en polymérisation en émulsion ou en miniémulsion

En ce qui concerne les possibilités d'utilisation des complexes PVA/SDS pour stabiliser un système en polymérisation en émulsion et en miniémulsion, quelques travaux sont disponibles (Ramirez, 2006) (Ramirez, 2007). Les auteurs ont nettement montré que ce type de complexe assure une bonne stabilisation colloïdale et un meilleur contrôle des tailles de particules pendant la polymérisation en minisuspension de styrène. Ils ont comparé la cinétique et la vitesse de réaction dans les deux cas suivants: tout d'abord, l'utilisation de PVA (87-89% hydrolysé,  $M_w$  est de 85000 à 146000 g/mol) comme seul stabilisant, puis l'ajout d'une solution de SDS à des temps différents. Ils ont trouvé que l'ajout de SDS augmente à la fois la conversion et la vitesse de réaction. La taille moyenne

des particules, dans le cas de stabilisation avec du PVA seul, est constante à faibles taux de conversion. Puis, elle augmente au niveau des conversions intermédiaires et devient constante aux taux de conversion élevés. En revanche, dans le cas où le SDS est ajouté vers la fin de l'étape de nucléation, la taille moyenne diminue légèrement et devient constante au cours de la polymérisation. De même ils ont observé que la distribution de tailles de particules dans le latex final est plus large dans le cas du PVA, comparée au cas du mélange PVA/SDS. Dans le premier cas, des particules de tailles allant jusqu'à l'ordre de quelques microns ont été observées alors que dans l'autre cas, les tailles des particules sont de l'ordre d'une centaine de nanomètres.

Les travaux de John Philip et *al* (2002) et (2003) ont montré que l'adsorption de stabilisant à l'interface dépend de la compétition entre la formation des complexes PVA/SDS dans la phase aqueuse et l'adsorption sur l'interface monomère/eau.

## **1.5 Suivi en ligne de réaction de polymérisation**

### ***1.5.1 Généralités***

L'intérêt du contrôle *in situ* des réactions de polymérisation est unanimement reconnu et constitue un thème de recherche actuel dans le domaine du génie des procédés de polymérisation.

Différentes techniques de suivi sont actuellement appliquées, telles que l'ultrason (Sladky, 1979), (Bernd, 2000), la calorimétrie (Giuseppe Maschio, 1999) (Budhlall, 2001), la spectroscopie NIR « *Near infrared spectroscopy* » (Santos, 1998), la spectroscopie (ATR)-UV « *Attenuated Total Reflection* » (Chai, 2006) et la spectroscopie Raman (Santos, 2008), (McCaffery, 2002), (Chao Wang, 1993), (Chao Wang T. J., 1992) (Brookes, 1997).

Les propriétés physiques d'un milieu réactionnel de polymérisation sont difficiles à concilier avec les techniques d'analyse. En effet, lorsque la polymérisation est effectuée par le procédé en masse, le milieu réactionnel subit une augmentation importante de la viscosité et lorsque la polymérisation est réalisée par le procédé en milieu dispersé, la variation de la viscosité est beaucoup moins importante, mais dans ce type de procédés, l'hétérogénéité du milieu réactionnel peut perturber les techniques optiques de suivi.

## 1.5.2 Spectroscopie Raman

### 1.5.2.1 Introduction

La spectroscopie Raman est une des spectroscopies vibrationnelles. Cette technique est basée sur la diffusion inélastique de la lumière qui interagit avec les vibrations moléculaires résultant du décalage de l'énergie des photons vers le haut ou vers le bas.

La spectroscopie Raman est adaptée au suivi d'une réaction de polymérisation. Cette technique rassemble tous les critères de choix pour un capteur optique, c'est à dire la non destructivité de l'échantillon, la rapidité des mesures et le fait qu'il n'est pas nécessaire de préparer l'échantillons. L'ensemble de ces caractéristiques rendent facile le contrôle in situ et aide à la détermination du taux de conversion. Mais en plus du taux de conversion, la spectroscopie Raman est capable d'apporter des informations sur la conformation des chaînes du futur polymère en formation (aussi bien sur la longueur des liaisons que sur les angles formés).

Plusieurs avancées technologiques ont conduit à un regain d'intérêt pour l'utilisation de la spectroscopie Raman. Tout d'abord, l'avènement des sources laser émettant des radiations dans le domaine du visible. Ensuite, le développement des lasers proche infrarouge ont permis de réduire l'émission de fluorescence qui est très active dans la majorité des polymères. De plus, ces lasers de faible puissance (10-20 mW) réduisent l'échauffement local du matériau (Xue, 1997). Il est à noter que les radiations du visible et du très proche infrarouge ( $\lambda < 800$  nm) peuvent être guidées sur des centaines de mètres dans des fibres optiques en silicate, avec de faibles pertes d'intensité et un faible coût. De plus, le développement de détecteurs multicanaux du type « *Coupled Charge Device* », noté CCD, a rendu la spectroscopie Raman plus pratique en réduisant considérablement les temps d'acquisition, Ce qui permet le suivi en temps réel des réactions chimiques.

De nombreux travaux ont étudié la possibilité de suivre des réactions de polymérisation des principaux polymères vinyliques tels que le polyéthylène, le polypropylène, le polyméthacrylate de méthyle et le polystyrène (Edwards, 2006), (Edwards, 1993) (Brookes, 1997).

Actuellement, la spectroscopie Raman comme apparaît la technique la plus prometteuse pour le suivi des réactions de polymérisation. Surtout, elle est devenue la technique préférée pour le suivi en ligne de réaction de polymérisation en milieu hétérogène

### 1.5.2.2 Différentes approches utilisées pour suivre la cinétique de polymérisation par la spectroscopie Raman

La principale difficulté rencontrée lors de ces analyses est liée à la reproductibilité des mesures qui sont sensibles aux conditions d'acquisition (surtout la température) et peuvent varier d'une acquisition à l'autre

Afin de résoudre ce problème de reproductibilité et calculer la concentration de monomère, il faut toujours normaliser le spectre et prendre en compte les intensités relatives. Dans ce but, plusieurs approches ont été trouvées dans la littérature.

La première approche repose sur l'ajout d'un composant supplémentaire dans le mélange réactionnel équivalent à une référence interne. Ce composant ne doit pas interférer sur le procédé de polymérisation (Brink, 2000). Chao et al (Chao Wang, 1992) ont utilisé cette approche pour déterminer les limites de détection du styrène dans un mélange de monomère et de polymère par Raman, en utilisant la diéthylcétone comme référence interne.

Une deuxième approche repose sur l'utilisation de la bande d'un composant non réactif, par exemple le solvant (Brink, 2000) ou le dispersant (Chao Wang, 1993) (Brink, 2000) comme référence interne.

La troisième approche montre que quelques bandes de monomère peuvent être des références internes en supposant que ces bandes ne changent pas pendant la polymérisation. (Chao Wang, 1992) (McCaffery, 2002)

La dernière approche est basée sur l'application des techniques d'étalonnage multivariable du composant principal. La concentration de monomère est obtenue par la calibration et il n'est pas nécessaire de faire la normalisation dans ce cas.

La troisième approche est souvent utilisée dans le cas de la polymérisation du styrène. Il est possible d'utiliser comme référence interne la bande à  $1601\text{cm}^{-1}$  [ $(\text{C}=\text{C})_{\text{ar}}$  du cycle benzénique] dont la position et l'intensité de pic ne changent pas pendant la polymérisation (Chao Wang, 1992), ou le pic du cycle benzénique à  $1000\text{cm}^{-1}$  qui est indépendante de la réaction (McCaffery, 2002).

La spectroscopie Raman est reconnue comme une technique puissante pour sonder la structure des polymères, en particulier ceux contenant des doubles liaisons carbone-carbone au sein de leur chaîne macromoléculaire. (Barraza, 2002). La consommation des liaisons  $\text{C}=\text{C}$  lors de polymérisation radicalaire en chaîne provoque une diminution de l'intensité de la bande Raman correspondante (Gulari, 1984)(Bowley, 1985).



### *1.5.3 Suivi en ligne de la polymérisation en milieux hétérogènes*

#### **1.5.3.1 Généralités**

Le suivi en ligne de ce type de réactions n'est pas trivial. Par exemple, dans le cas de la polymérisation en suspension, l'hétérogénéité du milieu réactionnel et la tendance des particules à s'agglomérer dès que l'agitation est arrêtée, rend ce contrôle en ligne compliqué (Santos, 2008).

Clarkson et *al.* (1991) se sont intéressés à la polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle. Ils ont utilisé la spectroscopie Raman pour suivre la réaction afin d'étudier la dépendance température-temps sur le mécanisme de polymérisation afin de remonter à l'énergie d'activation de la réaction.

Lizhong (1991) a montré que la spectroscopie Raman peut être appliquée pour étudier la cinétique de polymérisation en microémulsion. La sensibilité de la spectrométrie Raman permet d'étudier des concentrations relativement faibles de styrène en polymérisation en microémulsion.

#### **1.5.3.2 Avantages spécifiques de la spectroscopie Raman pour les systèmes hétérogènes**

Cette technique offre plusieurs avantages spécifiques pour ces systèmes :

Elle est insensible à la présence d'eau. Donc, l'eau dans l'émulsion a une influence négligeable. La technique Raman est particulièrement sensible aux bandes moléculaires apolaires. La bande vinyle est toujours la bande dominante dans le spectre Raman (Brink, 2000) (McCaffery, 2002).

L'instrumentation peut s'adapter à une grande variété de milieux réactionnels et offre la possibilité d'utiliser la lumière dans la région visible (Brink, 2000).

Il est possible d'utiliser des fibres optiques pour effectuer des mesures dans et hors des milieux réactifs d'où l'usage d'un capteur flexible à distance (McCaffery, 2002).

#### **1.5.3.3 Suivi en ligne de la polymérisation en émulsion de styrène par spectroscopie Raman**

La figure 1.6 montre les spectres Raman du styrène et du polystyrène (Noda, 1999). Nous voyons bien que la bande de vinyle à  $1630\text{ cm}^{-1}$  subit un changement important pendant la polymérisation. Par contre, les pics à  $1000$  et  $1601\text{ cm}^{-1}$ , qui réfèrent au cycle benzénique et à la liaison C=C aromatique respectivement, sont indépendantes de la réaction. Ce qui

soutient la possibilité d'utiliser ces deux bandes comme des références internes pour normaliser les autres pics qui évoluent lors de la polymérisation.

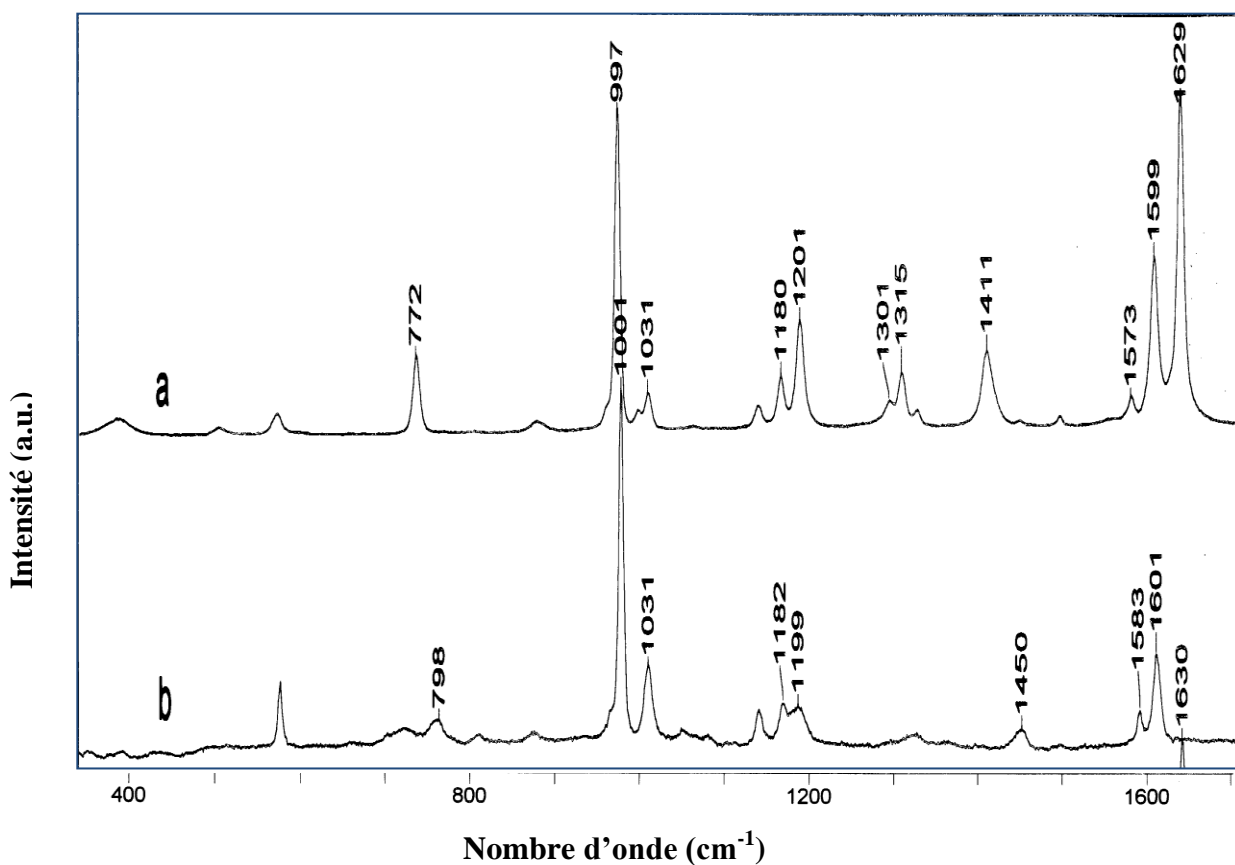


Figure 1.6 Spectres Raman du Styène (a) et du Polystyrène (b) dans la zone de 400 à 1700  $\text{cm}^{-1}$   
(L.K. Noda, 1999)

Chao Wang et *al* (1992) ont prouvé la faisabilité d'utilisation de la spectroscopie Raman pour observer la composition du système réactionnel pendant la polymérisation en émulsion du styrène. Ils ont suivi la disparition de la bande à  $1631 \text{ cm}^{-1}$ , en utilisant la bande à  $1602 \text{ cm}^{-1}$  (commune entre le monomère et le polymère) comme référence interne. Brink et *al* (2000) ont utilisé la spectroscopie Raman pour suivre en ligne des homopolymérisations de styrène et des copolymérisations de styrène et d'acrylate du butyle. Ils ont pu profiter des données du spectre Raman pour calculer la conversion en utilisant le ratio entre la bande de vinyle et la bande de carbonyle à  $1730 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas de l'homopolymérisation d'acrylate du butyle et sur la bande de  $\text{C}=\text{C}_{\text{ar}}$  à  $1610 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas de l'homopolymérisation du styrène. Les résultats sont en accord avec ceux obtenus par gravimétrie.

Dans le cas de la copolymérisation, le problème est que les bandes vinyle de styrène ( $1631\text{ cm}^{-1}$ ) et d'acrylate de butyle ( $1638\text{ cm}^{-1}$ ) se chevauchent complètement. Donc, la bande vinyle ne peut pas être utilisée directement pour calculer les concentrations des monomères.

Afin de résoudre ce problème, il a fallu utiliser les données obtenues en suivi hors ligne (gravimétrie) et du spectre Raman du polystyrène pour calculer la contribution du styrène dans la bande vinyle du spectre Raman du copolymère (ABu-Sty). Cette contribution est soustraite du pic total de vinyle et la différence est supposée égale à la contribution d'acrylate de butyle.

#### **1.5.3.4 Suivi en ligne de la polymérisation en miniémulsion de styrène par spectroscopie Raman**

McCaffery et al (2002), ont utilisé le spectromètre Raman à basse résolution (low-cost low-resolution, LRRS) pour suivre en ligne la polymérisation en miniémulsion du styrène. Ils ont suivi le signal Raman de la bande de la liaison vinyle C=C. En traçant l'évolution temporelle du ratio entre l'intensité de ce pic et l'intensité du pic du cycle benzénique (indépendant de la réaction), les auteurs ont pu déterminer avec précision la cinétique de polymérisation. Ce ratio n'est pas affecté par l'intensité du laser et est constant jusqu'à l'ajout de l'amorceur. Une corrélation linéaire entre ce ratio et la conversion a été faite par mesure des spectres Raman de mélanges de miniémulsion de polymère et de monomère en concentrations bien définies où chaque mélange représente un latex à un taux de solide déjà connu. Par conséquent, une conversion équivalente bien définie. Cette relation [établie par d'autres travaux (Mark Van den Brinck & German, 2000)] a été utilisée pour calculer le taux de conversion en reliant le ratio des deux pics (à  $1600$  et  $1000\text{ cm}^{-1}$ ) au début et en fin de réaction. Un des problèmes majeurs survenu au cours de ces expériences a été l'encrassement de la sonde. La pointe de la sonde tend à se couvrir par une accumulation de polymère. Ce qui empêche le suivi de l'évolution du mélange réactionnel. Cela conduit à une chute de l'intensité et conduit à des conversions relativement faibles non représentatives de la cinétique de polymérisation. Un des avantages de la technologie Raman est que certaines sondes peuvent mesurer à travers le verre. Parfois, la paroi du réacteur peut être assez épaisse et cela empêche l'utilisation de sondes externes. L'encrassement de la sonde peut être contrôlé en utilisant un film de protection avec un impact minimal sur la qualité de la mesure. Le polyvinylidène (PVD) ou le polytétrafluoroéthylène (PTFE) peuvent être utilisés comme des protections de sonde. Les

auteurs ont établi que la spectrométrie Raman peut être utilisée avec succès pour suivre la cinétique de polymérisation en miniémulsion. L'utilisation d'un film PVD à l'extrémité de la sonde a efficacement réduit l'encrassement de la sonde.

## **1.6 Conclusions**

L'objectif de ce premier chapitre a été de définir le contexte général de la thèse. Les notions de bases, essentielles à la compréhension des procédés de polymérisation en émulsion et en miniémulsion, ont été présentées.

En considérant l'influence majeure des caractéristiques du stabilisant sur les propriétés du polymère préparé en polymérisation en émulsion ou en miniémulsion et compte tenu du faible nombre de travaux étudiant l'effet du taux d'hydrolyse de PVA sur la réaction de polymérisation et les caractéristiques de l'émulsion obtenue, nous proposons d'étudier la préparation de PVA avec plusieurs taux d'hydrolyse et leurs utilisations lors de la polymérisation en émulsion et en miniémulsion combinées ou non avec du SDS. Nous avons reconsidéré les conditions de synthèse des polymères amphiphiles de façon à obtenir des PVA ayant des taux d'hydrolyse variant de 30% à 95% en utilisant la saponification du polyacétate de vinyle.

D'autre part, peu de travaux ont porté sur le suivi en ligne par spectroscopie Raman de réactions de polymérisation du styrène en milieu dispersé, et particulièrement en miniémulsion. Ceci nous encourage à étudier l'évolution du spectre Raman lors des réactions de polymérisation en émulsion et en miniémulsion du styrène. Les travaux disponibles utilisent la spectroscopie Raman comme une méthode de détection in situ du monomère et l'appliquent au suivi du taux de conversion. Dans ce travail, nous souhaitons examiner l'évolution de la totalité du spectre Raman afin de mettre en évidence les informations disponibles sur les modifications des liaisons et de l'organisation des (macro)molécules, en lien avec le déroulement de la réaction.

## ***Chapitre 2 : Techniques Expérimentales***



## 2.1 Introduction

Dans ce chapitre, les différentes techniques expérimentales mises en œuvre au cours de cette étude vont être présentées. Dans un premier temps, les produits utilisés au cours des synthèses seront détaillés. Ensuite, nous présenterons les protocoles et les techniques d'analyse utilisée, d'abord dans les expériences de polymérisation, ensuite pour la synthèse et la caractérisation des copolymères poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA).

## 2.2 Produits utilisés

### 2.2.1 Monomères

Les monomères utilisés dans cette étude sont l'acrylate de butyle et le styrène. Ces monomères sont fournis par la société Sigma-Aldrich. Ils sont stabilisés par un inhibiteur (le 4-ter-butylcatéchol) à hauteur de 15 ppm. Leurs caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 2. 1, et celle de l'inhibiteur dans le Tableau 2. 2

Nom		Styrène	Acrylate de butyle
Abréviation		Sty	ABu
Masse molaire	(g.mol <sup>-1</sup> )	104.15	128.17
Température d'ébullition	(°C)	145.2	148
Solubilité dans l'eau à 20°C	(kg.m <sup>-3</sup> )	0.25	1.4
Masse volumique à 20°C	(kg.m <sup>-3</sup> )	906	898
Température de transition vitreuse du polymère (°C)		100	- 54
$\Delta H_{pol}$ en émulsion	(KJ.mol <sup>-1</sup> )	- 73	- 78

Tableau 2. 1 Caractéristiques de principaux monomères employés

<b>Nom</b>	<b>4-ter-butylcatéchol</b>
Formule brute	C <sub>10</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub>
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	198
Masse volumique (kg.m <sup>3</sup> )	1 330
Solubilité dans l'eau	> 80 % en masse

Tableau 2. 2 Caractéristiques physico-chimiques de l'inhibiteur

### 2.2.2 Amorceurs

L'amorceur utilisé est le persulfate de potassium (Tableau 2. 3), fourni par la société Sigma-Aldrich.

<b>Nom</b>	Persulfate de potassium
Formule chimique	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Fournisseur	Aldrich
Aspect (T ambiante)	Solide
M (g/mol)	270.32
Solubilité dans l'eau (mol/L) à 20°C	0.00195
Température de décomposition (°C)	A partir de 60

Tableau 2. 3 Caractéristiques physico-chimiques de l'amorceur

### 2.2.3 Tensioactifs

Dans cette étude, nous utilisons deux types de stabilisants, le premier est le dodécyle sulfate de sodium (SDS) qui est un tensioactif anionique utilisé lors de la préparation des émulsions et des miniémulsions, ses caractéristiques sont données dans le Tableau 2. 4.

La concentration micellaire critique (CMC) du SDS est égale à  $8.10^{-3}$  mol/L (soit 2.34 g/l).

<b>Nom</b>	Dodécyle sulfate de sodium
Formule chimique	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NaO <sub>4</sub> S
Fournisseur	Sigma
Aspect (T ambiante)	Solide
M(g/mol)	288.38
Solubilité dans l'eau (mol/L) à 20°C	0.1, sans couleur
Température de fusion (°C)	204-207

Tableau 2. 4 Caractéristiques physico-chimiques du dodécyle sulfate de sodium



Le deuxième surfactant est le copolymère poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) à différents taux d'hydrolyse, qui est un polymère amphiphile synthétisé dans notre laboratoire (mode opératoire détaillé §2.5.1).

### 2.2.4 Hydrophobe (costabilisant)

L'hexadécane est utilisé en tant qu'agent hydrophobique dans la polymérisation en miniémulsion. Ses caractéristiques sont présentées dans le Tableau 2. 5

<i>Nom</i>	Héxadécane
Formule chimique	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> CH <sub>3</sub>
Fournisseur	Sigma-Aldrich
Aspect (T ambiante)	Liquide
M (g/mol)	226.44
Masse volumique (g/ml) à 25°C	0.773
Température d'ébullition (°C)	287

Tableau 2. 5 Caractéristiques physico-chimiques de l'hexadécane

### 2.2.5 Solvants utilisés

Les solvants utilisés durant cette étude sont présentés dans le Tableau 2. 6

<i>Nom</i>	Acétone	Méthanol
Formule chimique	CH <sub>3</sub> COCH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> OH
Température d'ébullition (°C)	56	65
Aspect (T ambiante)	Liquide	Liquide
M (g/mol)	58,07	32,04
Masse volumique (g/ml) à 25°C	0,783 <sup>l</sup>	0,791

Tableau 2. 6 Caractéristiques physico-chimiques des solvants utilisés

### 2.2.6 Autre produits

Le polyacétate de vinyle est utilisé dans cette étude pour synthétiser l'alcool polyvinylique partiellement hydrolysé qui est utilisé comme stabilisant macromoléculaire amphiphile. Ses caractéristiques sont données dans le Tableau 2. 7

<i>Nom</i>	Poly acétate de vinyle
Formule chimique	$(C_4H_6O_2)_n$
Fournisseur	Acros
Aspect (T ambiante)	Solide
M (g/mol)	170000
Solubilité dans l'eau (mol/L) à 20°C	Insoluble
Température de transition vitreuse (°C)	30

*Tableau 2. 7 Caractéristiques physico-chimiques du polyacétate de vinyle*

## **2. 3 Polymérisation en émulsion**

### ***2.3.1 Réacteur et système d'agitation***

La polymérisation en émulsion est conduite dans un réacteur en verre de 180 ml muni d'une ouverture pour la prise d'échantillons, d'une double enveloppe permettant la régulation de la température par circulation d'une fluide caloporteur et d'un condenseur à reflux. Le fluide caloporteur est l'eau provenant d'un cryothermostat auquel est liée une sonde de température. Le système d'agitation est un agitateur magnétique. L'agitation (200 tours par minute) est assurée par une plaque à vitesse réglable. Le réacteur utilisé est schématisé sur la figure 2.1.

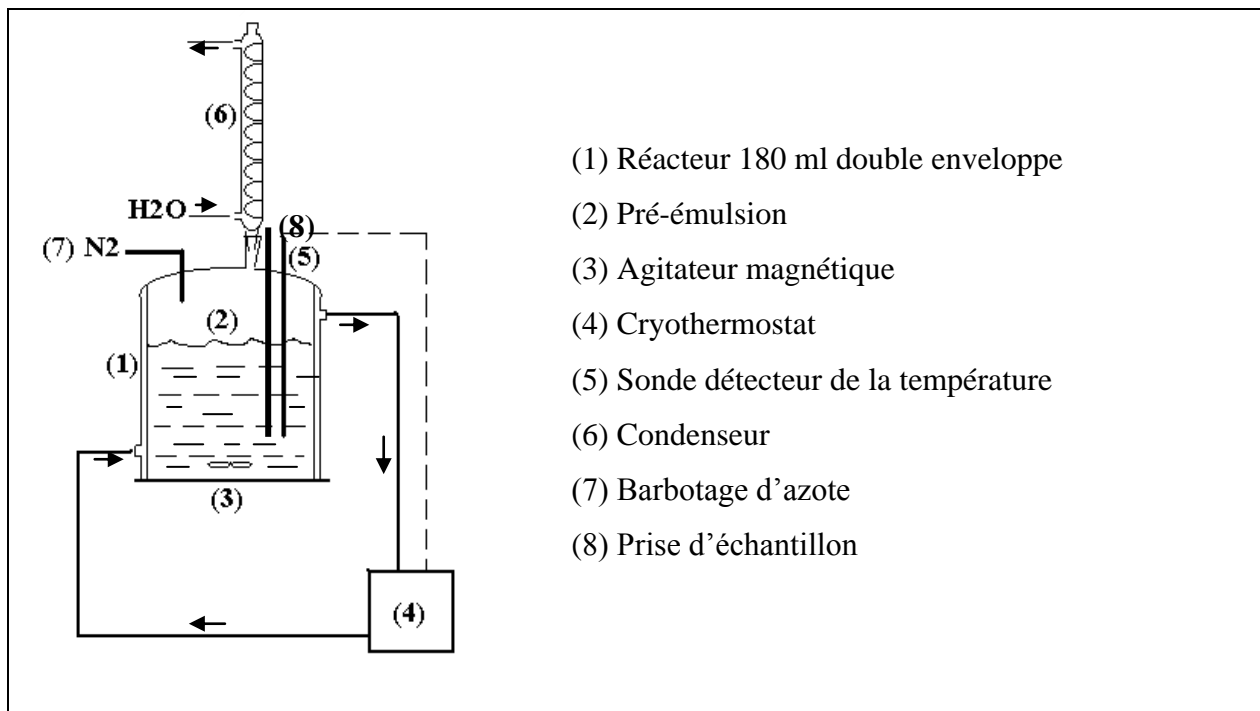


Figure 2.1 Dispositif du procédé en batch de polymérisation en émulsion et en miniémulsion.

## 2.3.2 Protocole expérimental

### 2.3.2.1 Préparation des préémulsions

Un mélange homogène contenant les quantités désirées de monomère(s) est préparé sous atmosphère inerte (azote) et sous agitation magnétique. Une solution d'émulsifiant est préparée en dissolvant le tensioactif dans l'eau. La préémulsion est ensuite élaborée en ajoutant lentement le monomère (ou le mélanges de monomère) à la solution d'émulsifiant. Au fur et à mesure de l'introduction des monomères la préémulsion devient blanchâtre. Ce qui indique la formation de gouttelettes de monomères.

L'agitation est choisie de façon à assurer un cisaillement suffisamment élevé. Elle est maintenue suffisamment longtemps pour former une émulsion stable.

### 2.3.2.2. Conduite d'une expérience

La préémulsion ainsi préparée est alors introduite dans le réacteur de polymérisation dont la température augmente jusqu'à la consigne (60°C) par un cryothermostat Lauda RK8KS muni d'une sonde Pt100.

Lorsque la température programmée est atteinte, l'amorceur préalablement dissout dans l'eau déionisée est introduit en une seule fois et la polymérisation démarre. Pendant toute

la durée du procédé, le réacteur est balayé par un léger courant continu d'azote permettant de chasser l'oxygène et d'éviter l'inhibition des réactions de polymérisation.

Par ailleurs, les vapeurs susceptibles d'être dégagées sont récupérées par un condenseur à reflux refroidi par un circuit d'eau froide.

Des échantillons de latex sont récupérés à différents intervalles de temps grâce à la vanne située à la base du réacteur. Ils sont recueillis dans des piluliers contenant de l'hydroquinone (inhibiteur) et refroidis immédiatement dans un bain de glace afin de stopper la polymérisation.

## **2.4 Polymérisation en miniémulsion**

### ***2.4.1 Réacteur et système d'agitation***

La polymérisation en miniémulsion est conduite dans un réacteur en verre de 180 ml muni d'une ouverture pour la prise d'échantillons, d'une double enveloppe permettant la régulation de la température par circulation d'une fluide caloporteur et d'un condenseur à reflux. Le fluide caloporteur est l'eau provenant d'un cryothermostat auquel est liée une sonde de température. Le système d'agitation est un agitateur magnétique. L'agitation (200 tours par minute) est assurée par une plaque à vitesse réglable. Le réacteur utilisé est schématisé sur la figure 2.1.

### ***2.4.2 Protocole expérimental***

#### **2.4.2.1 Préparation des pré-miniémulsions**

Comme nous l'avons vu précédemment, la préparation d'une miniémulsion nécessite l'utilisation d'un tensioactif et d'un hydrophobe en plus du mélange classique de monomères et d'eau.

Lors des expériences, ces composés sont mélangés, puis homogénéisés en utilisant un système de sonification. L'appareil utilisé est de marque Hielscher (*ultrasound technology*). Ses caractéristiques sont reprises dans le Tableau 2. 8

<b><i>Puissance</i></b>	<b><i>200 W</i></b>
Contrôle de la puissance	Amplitude 20-100%
Voltage	200-240 V
Alimentation en courant	2 A
Fréquence	50/60 Hz

*Tableau 2. 8 Caractéristiques de l'appareil d'ultrasonification*

La sonde utilisée a un diamètre de 14 mm et une longueur de 100 mm. Dans notre cas, l'appareil est paramétré selon le tensioactif utilisé, accompagné d'une agitation magnétique continue dans un bain de glace.

### **2.3.2.2. Conduite d'une expérience**

La préminiémulsion préparée est placée dans le réacteur. La température augmente jusqu'à la température désirée (60°C). Le mélange est soumis à une agitation (200 rpm) tout au long de la polymérisation. Ensuite l'amorceur dissout dans l'eau déionisée est ajoutée au milieu réactionnel. A ce moment la polymérisation démarre. Des échantillons sont recueillis dans des piluliers contenant l'hydroquinone (inhibiteur) et sont refroidis immédiatement dans un bain de glace, afin de suivre l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de réaction.

## **2.5 Synthèse du poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA) partiellement hydrolysé**

Des grades de l'alcool polyvinylique partiellement hydrolysé (30, 50,89 et 95% hydrolysé) sont synthétisés par une saponification directe du poly (acétate de vinyle) en supposant une réaction 1:1 entre la base (NaOH) et le groupe acétate.

### ***2.5.1 Synthèse des copolymères hydrosolubles***

Des solutions de NaOH sont préparées avec des quantités déjà calculées selon le taux d'hydrolyse attendu. Quinze grammes de PVAc sont dissous dans 400 ml d'acétone. Cette solution est placée dans un ballon à fond rond avec quelques grains de pierre ponce, un mélange d'une solution de NaOH (selon la concentration requise) et d'eau déionisée est

lentement ajouté dans la solution de PVAc. Ce mélange est laissé sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution complètement homogène. La solution est chauffée à reflux (90°C) pendant une heure puis refroidie et laissée sous agitation sous une hotte aspirante pendant la nuit pour évaporer l'acétone complètement.

Les polymères hydrosolubles avec un taux d'hydrolyse compris entre 65 et 95% sont précipités dans le milieu réactionnel. Après évaporation de la totalité de l'acétone, ils sont précipités d'une solution aqueuse dans le méthanol, relavés et séchés dans une étuve sous vide à 22°C jusqu'à ce que la masse soit stable.

### ***2.5.2 Synthèse de copolymères organosolubles***

Les polymères avec un taux d'hydrolyse inférieure à 65% (organosolubles) ont été préparés en utilisant le même mode opératoire (§2.5.1) sauf que nous changeons la concentration de la solution de NaOH selon le taux d'hydrolyse requis et qu'ils ont été précipités dans l'eau, lavés et précipités d'une solution en méthanol dans l'eau déionisée, relavés et séchés dans une étuve sous vide à 35°C jusqu'à ce que la masse soit stable.

### ***2.5.3 Détermination de taux d'hydrolyse (DH)***

D'après la littérature, les caractéristiques moléculaires des PVA sont déterminées par différentes techniques parmi lesquelles la RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du proton et du carbone.

L'analyse des intensités relatives des groupements -CH, -CH<sub>2</sub> et -CH<sub>3</sub> de PVA à partir d'un spectre RMN, permet de déterminer leur taux d'hydrolyse (DH).

#### **2.5.3.1 Spectromètre**

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre Brüker Avance 300 qui permet d'analyser les échantillons et les spectres à l'aide d'un logiciel adapté. Les noyaux utilisés sont le <sup>1</sup>H (hydrogène) et le <sup>13</sup>C (carbone 13).

#### **2.5.3.2 Préparation des échantillons**

La méthode d'analyse dans un spectromètre RMN dépend de la nature du solvant utilisé et de la concentration de l'échantillon à analyser.

Les échantillons sont dissous dans des tubes spécifiques, de 178 mm de longueur et 5 mm de diamètre, à l'aide d'un solvant deutérié (CDCl<sub>3</sub>, D<sub>2</sub>O, MeOD, DMSO) selon la

solubilité du grade de PVA analysé, avec des concentrations plus ou moins élevées selon la nature du spectre demandé.

## 2.6 Suivi de la polymérisation

L'analyse des échantillons prélevés permet de suivre l'évolution de la polymérisation. A cette fin, les échantillons peuvent être utilisés sous forme de latex ou polymère sec (après séchage). Dans cette étude, les techniques utilisées permettent d'accéder, à partir des latex, à la cinétique de réaction (gravimétrie, Raman) et à la distribution de tailles de particules (granulométrie *Mastersizer2000* du *Malvern instrument*).

### 2.6.1 Thermogravimétrie

#### 2.6.1.1 Principe de la mesure

La thermogravimétrie est basée sur la mesure de la masse de l'extrait sec après avoir évaporé les espèces volatiles d'un échantillon de latex. Environ un gramme de latex est placé dans une coupelle en aluminium. L'évaporation se fait à une température réglée préalablement en fonction des espèces volatiles présentes dans l'échantillon (une température supérieure au maximum de la température d'ébullition des espèces présentes). La pesée de l'échantillon se fait alors en continu pendant une dizaine de minutes jusqu'à ce que l'évolution de la masse en fonction de temps devienne négligeable. La masse finale, correspond à l'extrait sec, permet alors de déterminer la conversion globale (X).

$$X = \frac{M_{tot} * ES - M_{sol}}{M_{mono}}$$

Où  $M_{tot}$  est la masse totale introduite dans le réacteur,  $ES$  est l'extrait sec mesuré,  $M_{sol}$  est la masse de produits non volatils dans l'échantillon en plus du polymère (tensioactifs, amorceur, inhibiteur), et  $M_{mono}$  est la masse de monomères introduite dans le réacteur.

#### 2.6.1.2. Conditions opératoires

Cette mesure est réalisée au cours de la polymérisation, à l'aide d'une thermobalance Mettler HG53. L'échantillon est au préalable stabilisé avec de l'hydroquinone. Puis, on en place environ un gramme dans une coupelle en aluminium. L'échantillon est ensuite

chauffé rapidement à 175 °C, la température à laquelle les composés volatils (eau, monomères) s'évaporent. La pesée s'effectue en continu pendant le séchage de l'échantillon et, lorsque la diminution de masse par unité de temps est inférieure à un critère fixé à l'avance, le séchage s'arrête automatiquement et l'extrait sec est lu sur l'écran de l'appareil, en grammes ou en pourcentage de la masse de l'échantillon initial.

## **2.6.2 Spectroscopie Raman**

### **2.6.2.1 Principe de la mesure**

La spectroscopie Raman est basée sur la diffusion inélastique de la lumière du laser qui interagit avec les vibrations moléculaires, des phonons ou d'autres excitations dans le système résultant de décalage de l'énergie des photons de laser vers le haut ou vers le bas.

### **2.6.2.2. Conditions opératoires**

Les analyses de spectroscopie Raman sont réalisées en utilisant un dispositif de Kaiser Optical. Systems, Inc. La technologie employée est (Raman RXN1 Systems <sup>TM</sup>), la lumière laser a une longueur d'onde du proche infrarouge, à 785 nm. Deux types de sondes peuvent être utilisés, soit sans contact ou soit en immersion. Pour notre étude, nous utilisons la sonde en immersion directement à l'intérieure du réacteur. Le temps d'acquisition est de l'ordre de la seconde.

## **2.7 Caractérisation de latex final par granulométrie (Mastersizer)**

### **2.7.1 Principe**

La distribution de taille de particules des latex obtenues a été mesurée à l'aide de la diffraction de la lumière, en utilisant un *Mastersizer 2000* de la société *Malvern Instrument*. Cet appareil est sensible au volume des particules et permet de déterminer la distribution de tailles de particules comprises entre 0,02 et 2000 µm. La méthode de calcul de l'appareil se base sur la théorie de Mie issue des équations d'électromagnétisme de Maxwell. La théorie de Mie prévoit comment l'onde électromagnétique (lumière laser Helium-Néon) est diffractée ou diffusée par la particule sphérique et tient compte de la manière dont l'onde traverse la particule ou est absorbée par celle-ci. La lumière laser n'est pas seulement diffractée ou diffusée mais elle peut aussi être réfléchie ou réfractée et absorbée par la particule (voir la figure 2.2).



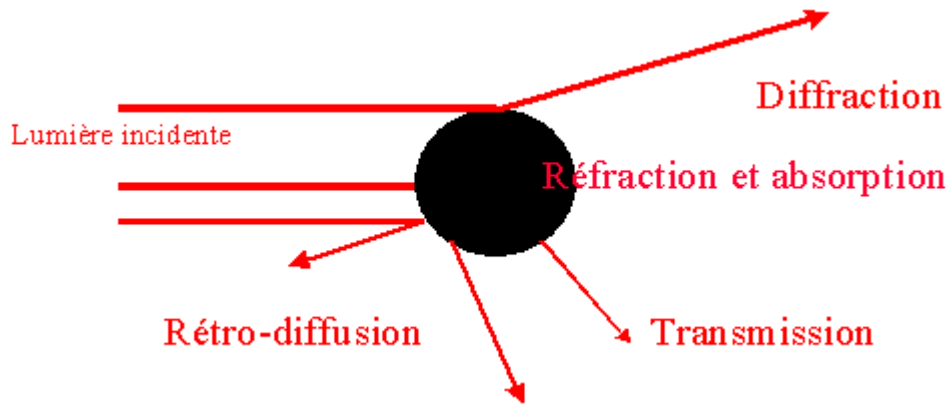


Figure 2.2 Interaction de la lumière laser avec une particule (source : Malvern Instrument)

Nous supposons que les gouttelettes n'absorbent pas la lumière dans notre cas. Cette théorie prend aussi en considération la forme de la particule. Ce qui permet d'introduire un facteur de forme  $P(\theta)$ . Le facteur de forme permet d'interpréter la direction dans laquelle la lumière est diffusée ou diffractée. La diffraction par les gouttelettes cause des fluctuations rapides de l'intensité de la lumière diffractée autour d'une valeur moyenne, à cause de l'agitation imposée, et ce pour un certain angle  $\theta$  donné. Le faisceau laser traversant la cellule remplie d'eau où circule l'échantillon va se propager sans déflexion jusqu'à ce qu'il rencontre une particule dont l'indice de réfraction est différent de l'indice du milieu. Ainsi, pour réaliser les mesures de tailles des émulsions que nous avons obtenues, il est nécessaire de connaître les indices de réfractons de la particule diffusant la lumière et du milieu dispersant dans lequel l'analyse est effectuée afin d'estimer de façon correcte la taille. L'angle auquel la lumière est déviée par une gouttelette, est inversement proportionnel à la taille des gouttelettes. La quantité de lumière  $I(\theta)$  est proportionnelle à la taille des particules: les grosses particules diffractent de fortes quantités de lumière sur de petits angles alors que les petites gouttelettes diffractent de très faibles quantités de lumière sur de grands angles (voir la figure2.3).

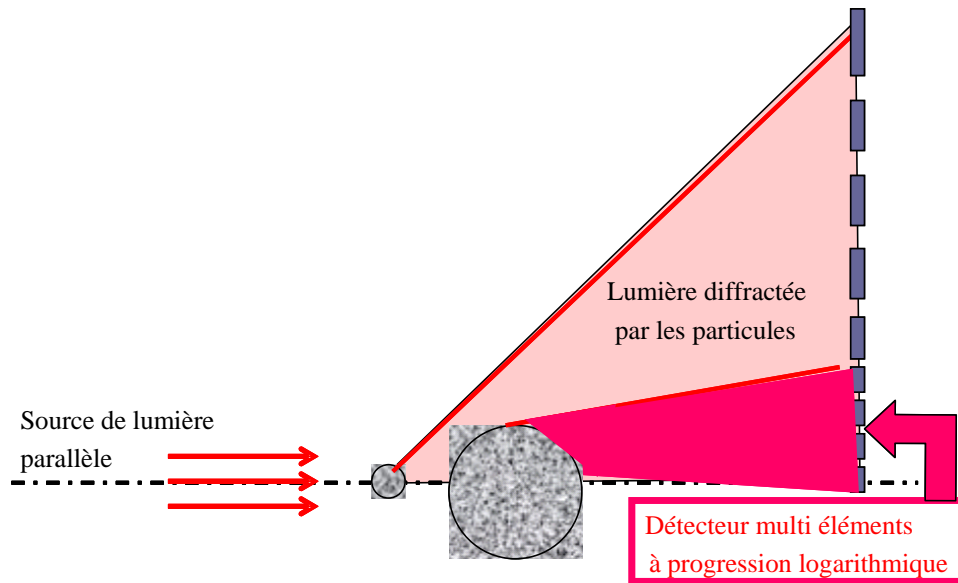


Figure 2.3 Principe de diffraction de la lumière par des particules de différentes tailles  
(Source : Malvern Instrument)

### 2.7. 2 Conditions opératoires

L'analyse du diamètre des particules en émulsion est effectuée de la façon suivante :

Quelques gouttes d'émulsion sont introduites dans le module de dispersion contenant une solution de NaCl dans l'eau milli-Q à une concentration de  $10^{-3}$  mol/l. Le module est mis sous agitation à une vitesse de 1500 rpm pour diluer l'émulsion à température ambiante et permettre le passage du liquide au sein de la cellule optique. Chaque échantillon est analysé trois fois et les données sont présentées sous la forme d'une courbe de distribution en volume ou en nombre.

Nous pouvons exprimer le diamètre moyen des particules, le diamètre de Sauter ou diamètre en surface  $D [3,2]$  et le diamètre en volume  $D [4,3]$ . Le diamètre de Sauter représente le diamètre qu'aurait une particule sphérique dans un échantillon isométrique possédant une surface identique à celle développée par l'échantillon. Il est défini de la façon suivante :

$$D[3,2] = \frac{\sum_i^n n_i d_i^3}{\sum_i^n n_i d_i^2} (\mu m)$$

Le diamètre moyen en volume représente le diamètre qu'aurait une gouttelette sphérique dans un échantillon isométrique possédant un volume identique au volume occupé par les particules. Il est défini de la façon suivante :

$$D[4,3] = \frac{\sum_i^n n_i d_i^4}{\sum_i^n n_i d_i^3} (\mu m)$$

avec  $n_i$  le nombre de particules de diamètre  $d_i$ .

## 2.8 Conclusion

Dans ce chapitre, les produits utilisés (réactifs, solvants...) ainsi que le dispositif expérimental, le mode opératoire et les techniques d'analyses ont été présentés.

Les techniques expérimentales exposées seront mises en œuvre dans le suivi de la polymérisation en émulsion ou en miniémulsion de styrène et d'acrylate de butyle. Les grandeurs déterminées (le taux de conversion et les tailles de particules de latex sont indispensables pour étudier les procédés qui feront l'objet des chapitres suivants.



***Chapitre 3 : Synthèse et caractérisation du  
poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle)***



### 3.1 Introduction

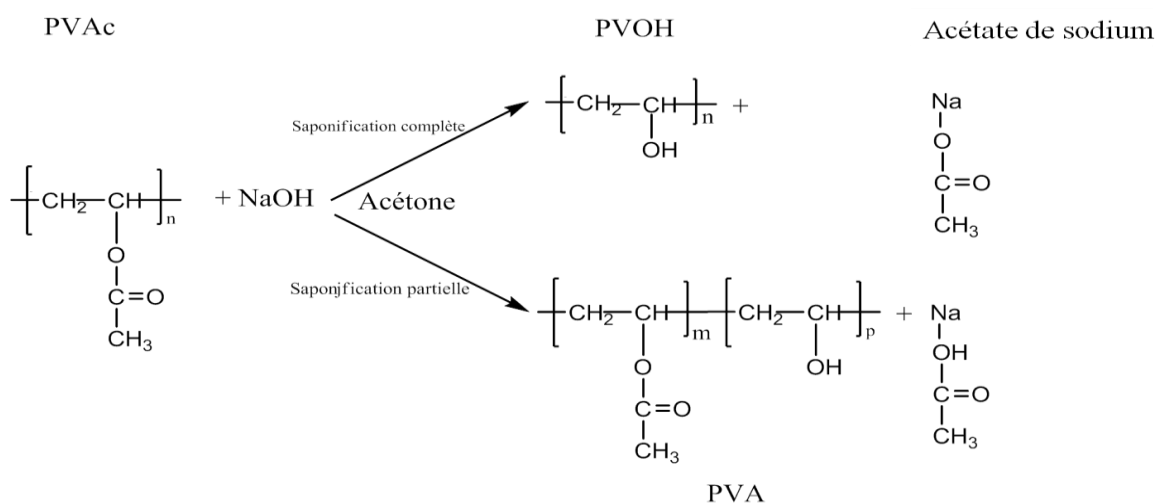
Les caractéristiques moléculaires des copolymères poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA) et en particulier le taux d'hydrolyse (le pourcentage molaire de groupements hydroxyles), déterminent leurs propriétés tensioactives en tant que stabilisant des émulsions ou des miniémulsions, dont celles du système styrène/eau ou acrylate de butyle/eau qui font le sujet principal de cette thèse. En plus, ces caractéristiques influencent fortement les propriétés colloïdales des solutions aqueuses de PVA et leur aptitude à former des complexes avec les tensioactifs moléculaires (SDS par exemple). Nous trouvons commercialement des grades de PVA avec différents taux d'hydrolyse, mais leurs autres caractéristiques sont encore différentes. Ceci nous a poussés à préparer nous même les différents grades de PVA utilisés dans nos expériences.

Dans ce chapitre, nous détaillerons le mode opératoire choisi pour synthétiser nos grades de PVA, puis nous montrerons leur caractérisation par RMN du proton et du carbone.

### 3.2 Description de la méthode de synthèse choisie selon le taux d'hydrolyse requis

Des grades de poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) à plusieurs taux d'hydrolyse (30, 50, 89 et 95%) sont synthétisés par une saponification directe du polyacétate de vinyle en supposant une réaction 1:1 entre la base (NaOH) et le groupe acétate.

La saponification du poly acétate de vinyle (voir §1.4.2) est schématisée dans la figure ci-dessous :



Le mode opératoire est détaillé dans le paragraphe 2.5. La figure 3.1 présente les étapes de la synthèse de tous nos grades de PVA.

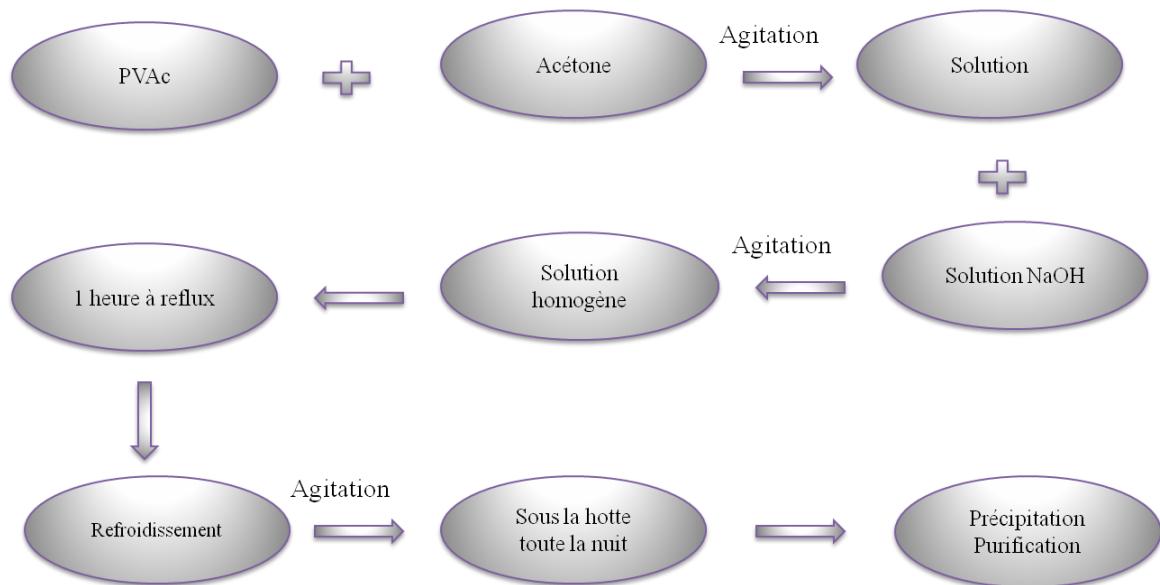


Figure 3.1 Etapes de préparation de PVA

Les polymères hydrosolubles avec un taux d'hydrolyse égal à 89 et 95% ont été précipités dans le milieu réactionnel. Après avoir évaporé la totalité de l'acétone, ils ont été précipités d'une solution aqueuse dans le méthanol, relavés et séchés dans une étuve sous vide à 22°C jusqu'à ce que la masse soit stable.

Les polymères avec un taux d'hydrolyse égale à 30 et 50% (organosolubles) ont été préparés en utilisant le même mode opératoire sauf que nous avons changé la concentration de la solution de NaOH selon le taux d'hydrolyse requis et qu'ils ont été précipités dans l'eau puis lavés et précipités d'une solution méthanolique dans l'eau déionisée, relavés et séchés dans une étuve sous vide à 35°C jusqu'à ce que la masse soit stable.

### 3.2.1 Copolymères PVA hydrosolubles

Les PVA hydrosolubles sont des copolymères poly (acétate de vinyle-co- alcool vinylique) avec un taux d'hydrolyse entre 65 et 95%. L'obtention d'un taux d'hydrolyse prédéfini est contrôlée par la concentration de la solution de NaOH. Le Tableau 3. 1 montre les



formulations utilisées pour la préparation des PVA hydrosolubles. La quantité de NaOH a été calculée en supposant une réaction 1:1 entre la base (NaOH) et le groupe acétate.

<b>DH (%) attendu</b>	<b>PVAc (g)</b>	<b>Acétone (ml)</b>	<b>Eau (ml)</b>	<b>NaOH (g)</b>	<b>mole PVAc / mole NaOH</b>
89	15	399.8	120.99	6.19	1/0.89
95	15	399.8	120.99	6.61	1/0.95

Tableau 3. 1 Formulations utilisées pour la préparation des PVA hydrosolubles

Nous avons toujours utilisé le méthanol pour la précipitation dans l'étape de purification. En effet, l'acétone n'est pas efficace pour enlever le reste d'acétate de sodium de nos produits. Cette méthode de purification a déjà été utilisée (Pritchard, 1979).

### 3.2.2 Copolymères PVA organosolubles

Les PVA organosolubles sont des copolymères poly (acétate du vinyle-co- alcool poly vinylique) avec un taux d'hydrolyse inférieur à 65%. Le taux d'hydrolyse prédéfini est contrôlé par la concentration de la solution de NaOH. Le Tableau 3. 2 présente les formulations utilisées pour la préparation des PVA organosolubles.

<b>DH (%) attendu</b>	<b>PVAc (g)</b>	<b>Acétone (ml)</b>	<b>Eau (ml)</b>	<b>NaOH (g)</b>	<b>PVAc/NaOH (mol/mol)</b>
30	15	399.8	120.99	2.08	1.0/0.3
50	15	399.8	120.99	3.48	1.0/0.5

Tableau 3. 2 Formulations utilisées pour la préparation des PVA organosolubles

### 3.3 Caractérisation des PVA synthétisés

D'après la littérature, les caractéristiques moléculaires des PVA sont déterminées par différentes techniques. Budhlal et al (2000), ont prouvé que l'analyse des intensités relatives des groupements  $-CH$ ,  $-CH_2$  et  $-CH_3$  du PVA à partir d'un spectre RMN permet de déterminer leur taux d'hydrolyse (DH), la distribution des séquences acétate et alcool et l'indice de *blockiness* qui caractérise la répartition des unités de répétition (cet indice est égal à 1 pour un PVA statistique et à 0 pour un PVA bloc). Donc, les spectres RMN  $^1H$  et  $^{13}C$  sont de bonnes sources d'informations pour caractériser la structure chimique du PVA.

### 3.3.1 Mode opératoire

Les échantillons pour les analyses RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  ont été préparés selon les protocoles suivants :

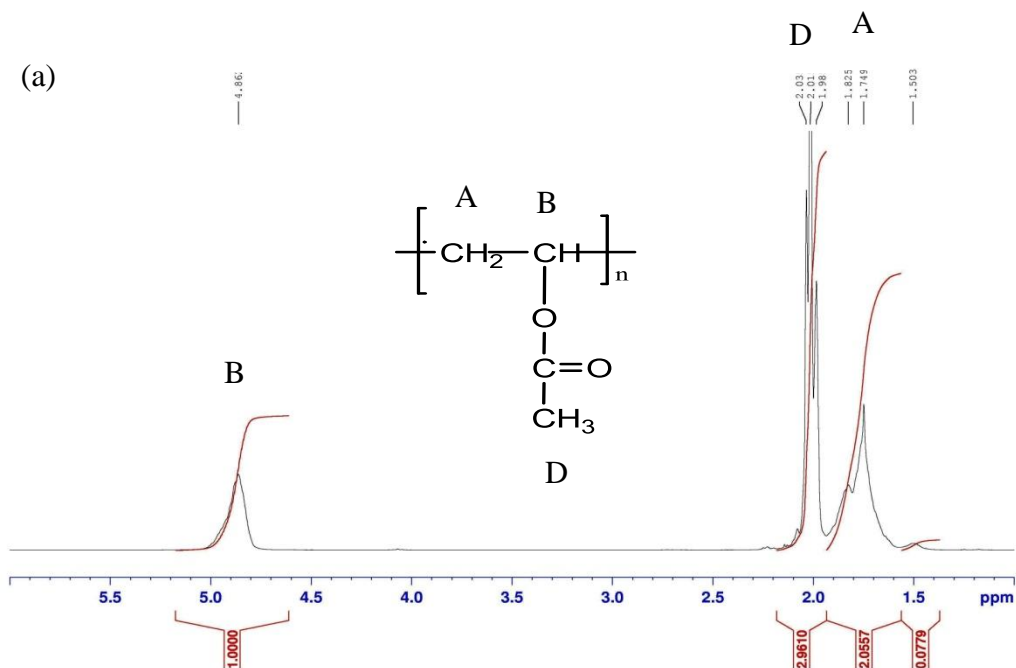
Pour la RMN  $^1\text{H}$ , la concentration des échantillons est de 3% (m/v) dans un solvant deutérié ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{MeOD}$ ,  $\text{DMSO}$ ...) ou dans un mélange de deux solvants selon la solubilité du grade de PVA analysé. Les mesures sont effectuées à  $30^\circ\text{C}$ .

Pour la RMN  $^{13}\text{C}$ , la concentration des échantillons est de 9% (m/v) dans un solvant deutérié ( $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{D}_2\text{O}$ ,  $\text{MeOD}$ ...) ou dans un mélange de deux solvants selon la solubilité du grade de PVA analysé. Les mesures sont effectuées à  $30^\circ\text{C}$ . Le  $\text{DMSO}$  n'est pas adapté pour la RMN  $^{13}\text{C}$  parce que le pic du solvant est superposé aux pics méthylène du PVAc.

Toutes les analyses ont été réalisées dans des tubes de 178 mm de longueur et 5 mm de diamètre.

### 3.3.2 Spectres RMN du proton ( $^1\text{H}$ ) de l'alcool polyvinylique et du polyacétate du vinyle

La figure 3.2 montre un exemple de spectre RMN  $^1\text{H}$  d'un poly(acétate de vinyle) commercial (a) et d'un PVA 99% hydrolysé (b). Ces analyses ont été faites afin de bien identifier les pics principaux dans les deux cas.



(b)

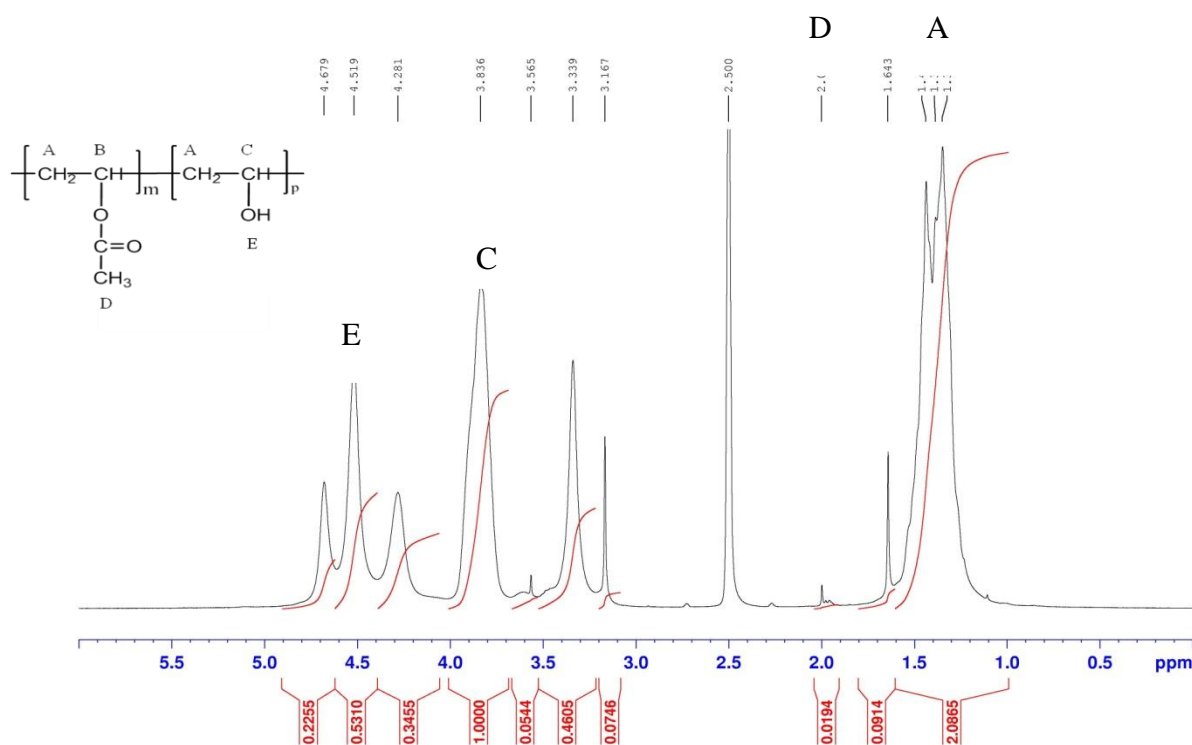


Figure 3.2 Spectres RMN  $^1\text{H}$  (a) du poly(acétate de vinyle) dans  $\text{CDCl}_3$  à 30°C (b) de l'alcool polyvinylique dans DMSO à 30°C

Nous distinguons cinq pics principaux sur ces spectres : A, B, C, D et E se réfèrent respectivement aux protons de groupe méthylène ( $\text{CH}_2$ ), CH lié à un groupement acétate, CH lié à un groupement hydroxyle, groupe méthyle ( $\text{CH}_3$ ) et du groupe hydroxyle (OH).

### 3.3.3 PVA 95% hydrolysé

La figure 3.3 montre le spectre RMN  $^1\text{H}$  du PVA 95% hydrolysé et préparé selon le mode opératoire mentionné au paragraphe 2.5. Sur ce spectre, le pic de OH (E) n'apparaît pas, suite à un échange entre l'eau lourde ( $\text{D}_2\text{O}$ ) et les  $-\text{OH}$ .

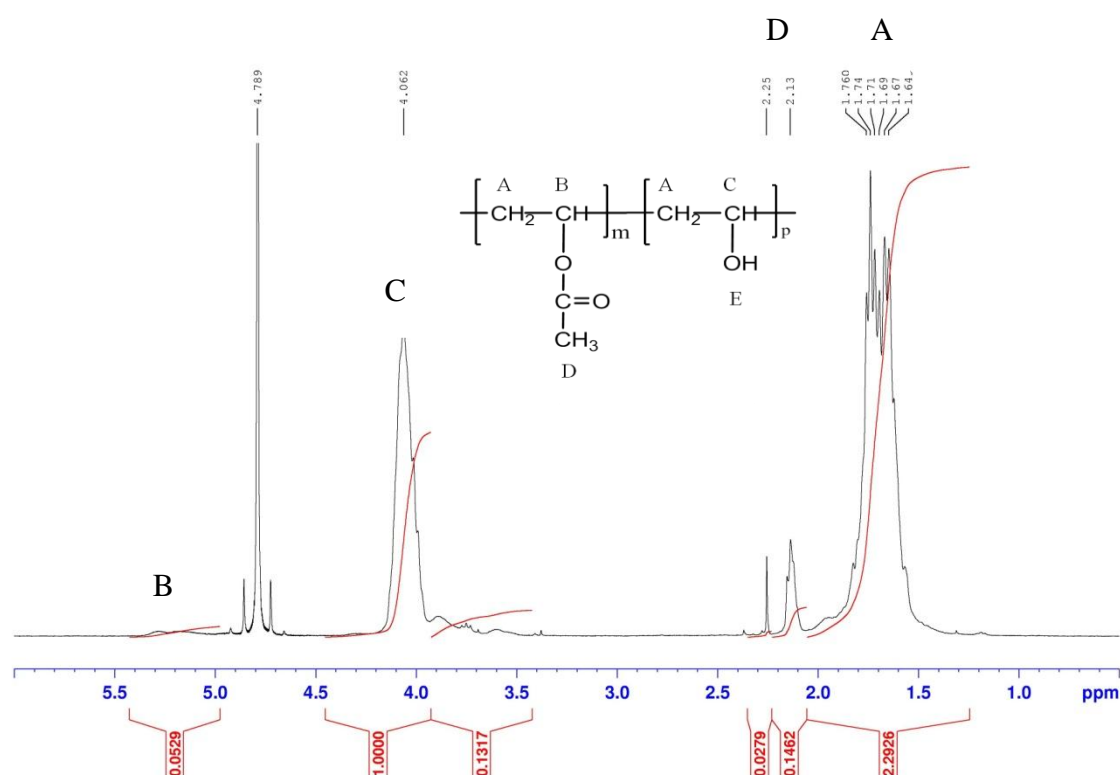


Figure 3.3 Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PVA 95% hydrolysé dans  $\text{D}_2\text{O}$  à  $30^\circ\text{C}$

Le Tableau 3. 3 montre l'attribution de tous les pics aux fonctions chimiques.

Pic (ppm)	Attribution	Commentaires
1.369-1.760	A [-CH <sub>2</sub> ]	Diades
5.110-5.400	B [-CH(OCOCH <sub>3</sub> )]	Triades acétate
3.500-4.062	C [-CH(OH)]	Triades alcool
2.00-2.258	D [-CH <sub>3</sub> ]	Groupes méthyle
-----	E [-OH]	Groupes hydroxyle

Tableau 3. 3 Attributions des signaux du spectre RMN  $^1\text{H}$  du PVA 95% hydrolysé dans  $\text{D}_2\text{O}$  à  $30^\circ\text{C}$

Les caractéristiques du PVA dont le DH par exemple, peuvent être calculées en considérant les différentes diades dans le domaine 1.34-1.76 ppm (Bugada, 1984). Dans ce cas, il faut connaître avec précision l'intensité qui se réfère à chaque diade.

Une autre méthode est décrite, utilisée dans ce travail, par Van der Velden et Beulen (1982). Celle-ci dit que nous pouvons calculer le DH du PVA en faisant appel à différentes pics sur le spectre. A partir de l'intégration du spectre RMN, il est possible de calculer la fraction molaire de groupements acétate (VAc) et donc le DH du PVA en pourcentage molaire, en utilisant une des équations Eq (3.2), Eq(3.3), Eq(3.4) ou Eq(3.5).

$$DH = [1 - (VAc)] * 100 \quad \text{Eq(3.1)}$$

$$(VAc) = [I_{CH_3}/3] / [I_{CH_2}/2] \quad \text{Eq(3.2)}$$

$$(VAc) = [I_{CH}(VAc)] / [I_{CH_2}/2] \quad \text{Eq(3.3)}$$

$$(VAc) = [I_{CH}(VAc)] / [I_{CH}(VAc) + I_{CH}(VOH)] \quad \text{Eq(3.4)}$$

$$(VAc) = [I_{CH_3}/3] / [I_{CH}(VAc) + I_{CH}(VOH)] \quad \text{Eq(3.5)}$$

où  $I_{CH_3}$  et  $I_{CH_2}$  correspondent respectivement à l'intensité totale des pics des protons méthyle et méthylène.  $I_{CH}(VAc)$  et  $I_{CH}(VOH)$  correspondent à l'intensité totale des pics des protons de CH liés respectivement à un groupement acétate ou hydroxyle. Le Tableau 3. 4 présente le taux d'hydrolyse calculé en utilisant les différentes formules mentionnées ci-dessus. Quatre valeurs de DH peuvent être calculées d'après les formules mentionnées ci-dessus. La valeur moyenne est en accord avec le taux d'hydrolyse attendu selon la concentration de la solution de NaOH utilisée pour hydrolyser le PVAc.

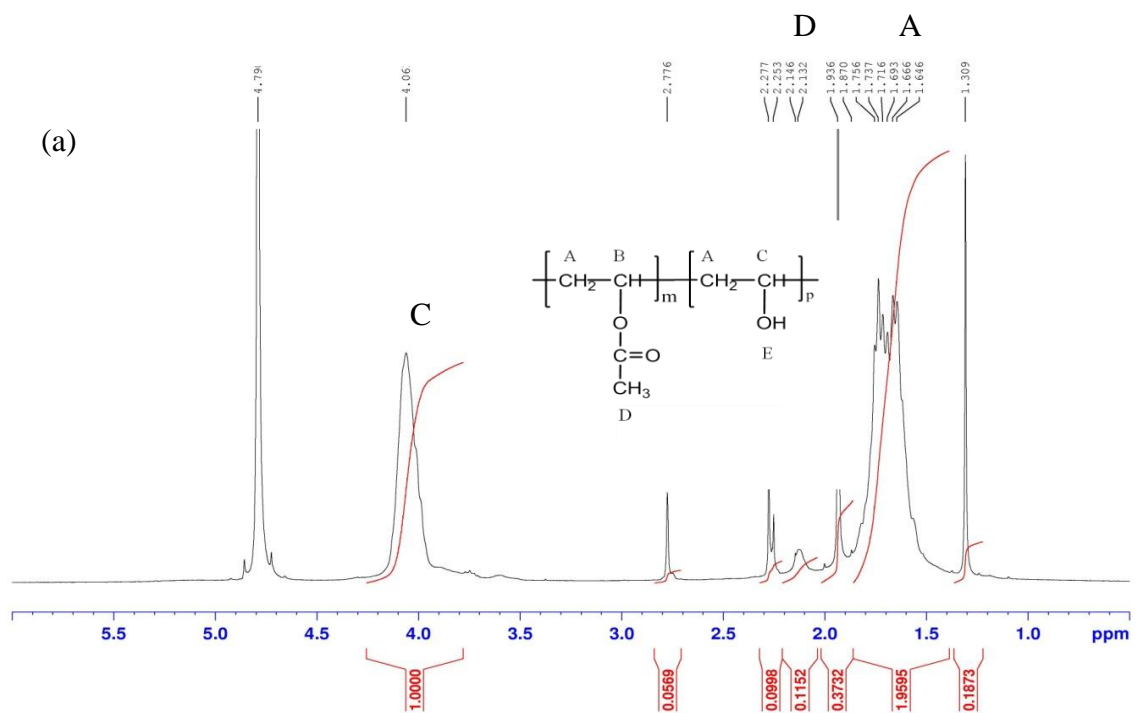
<i>DH (%) attendu</i>	<i>DH(%) calculé</i>				<i>DH(%) moyen</i>
	Eq (3.2)	Eq(3.3)	Eq (3.4)	Eq (3.5)	
95	95.7	95.4	95.0	95.4	95.4

Tableau 3. 4 Taux d'hydrolyse calculé d'après le spectre RMN <sup>1</sup>H

Afin de bien caractériser les grades de PVA synthétisés, nous avons fait des analyses supplémentaires en RMN  $^{13}\text{C}$  des produits que nous utilisons comme stabilisants macromoléculaires dans les réactions de polymérisation en émulsion ou en miniémulsion qui seront détaillées dans les chapitres 4 et 5.

### 3.3.4 PVA 89% hydrolysé

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  du PVA 89% hydrolysé sont présentés sur la figure 3.4. L'attribution des pics principaux est définie selon la littérature (Fujiwara, 1977) (Van der Velden, 1982).



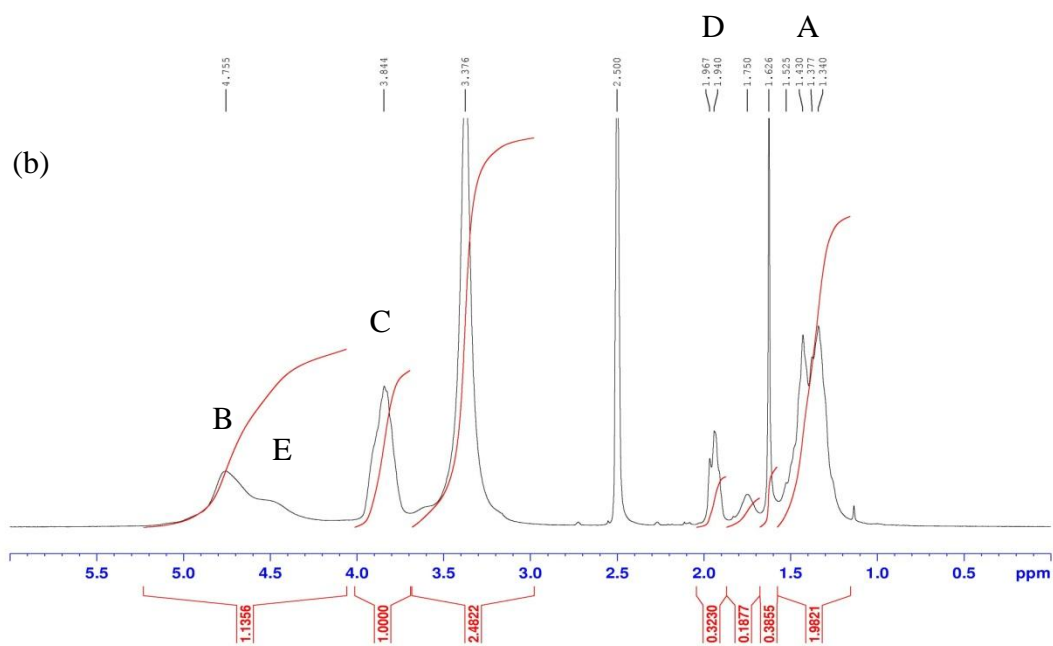


Figure 3.4 Spectres RMN  $^1\text{H}$  du PVA 89% hydrolysé (a) dans  $\text{D}_2\text{O}$  à  $30^\circ\text{C}$ , (b) dans DMSO à  $30^\circ\text{C}$

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du PVA 89% hydrolysé dans  $\text{D}_2\text{O}$  n'a pas été exploité car les pics qui réfèrent à  $\text{H}_2\text{O}$  et à OH sont superposés. Les attributions des pics principaux sur le spectre RMN  $^1\text{H}$  du PVA 89% hydrolysé dans DMSO sont données dans le Tableau 3. 5

<i>ppm</i>	<i>Pics</i>	<i>Commentaires</i>
1.140-1.750	A [-CH <sub>2</sub> ]	Diades
4.755	B [-CH(OCOCH <sub>3</sub> )]	Triades acétate
3.844	C [-CH(OH)]	Triades alcool
1.940-1.967	D [-CH <sub>3</sub> ]	Groupes méthyle
4.500	E [-OH]	Groupes hydroxyle

Tableau 3. 5 Attributions des pics du spectre RMN  $^1\text{H}$  du PVA 89% hydrolysé dans DMSO à  $30^\circ\text{C}$

En utilisant les équations Eq.3.2 à Eq.3.5, nous avons calculé le taux d'hydrolyse moyen de ce grade de PVA. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3. 6

<i>DH (%)</i> <i>attendu</i>	<i>DH(%) calculé</i>				<i>DH(%)</i> <i>moyen</i>
	Eq (3.2)	Eq(3.3)	Eq (3.4)	Eq (3.5)	
89	90.1	87.5	88.1	90.5	89.1

Tableau 3. 6 Taux d'hydrolyse calculés d'après le spectre RMN <sup>1</sup>H dans DMSO

Un bon accord est trouvé entre le taux d'hydrolyse moyen calculé et celui attendu d'après la concentration de la solution de NaOH utilisée pour la saponification du PVAc.

La figure 3.5 montre le spectre RMN <sup>13</sup>C du PVA 89% hydrolysé avec les attributions des pics selon (Fujiwara, 1977). Les pics qui correspondent aux groupes méthylène sont divisés en trois diades d'intensité différente, (VOH-VOH), (VOH-VAc) et (VAc-VAc). A partir de ce spectre, il est également possible de calculer le DH, par l'intégration des diades de méthylène, avec  $DH = VOH-VOH + [(VOH-VAc) / 2]$  (Jasminder, 2008).

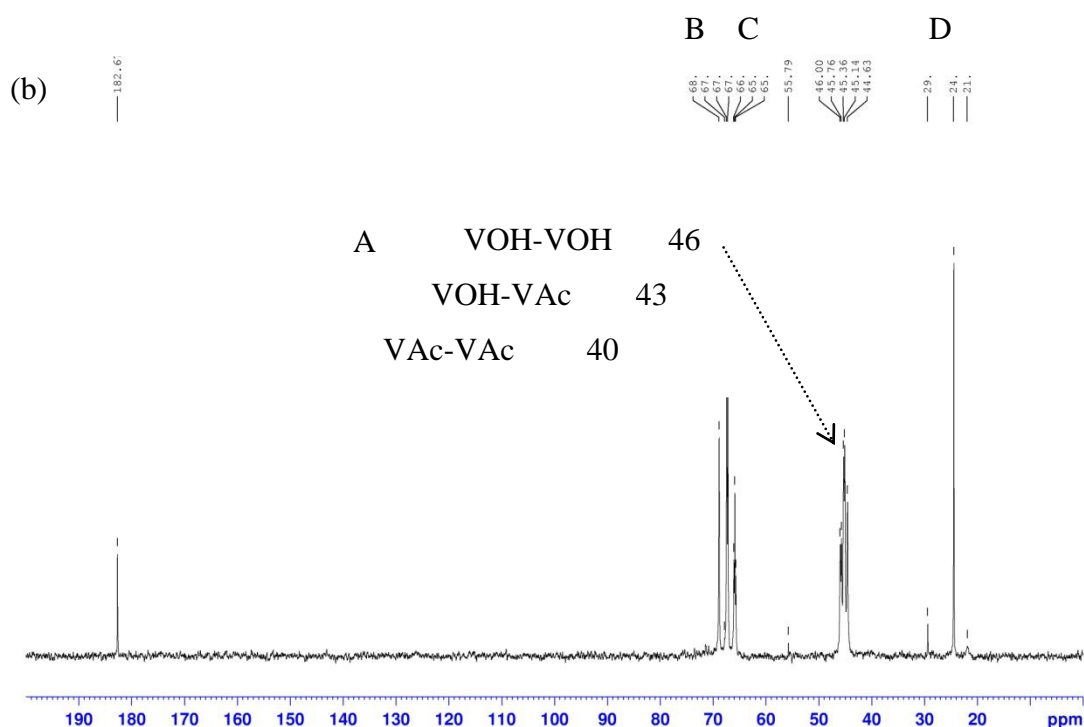


Figure 3.5 Spectres RMN <sup>13</sup>C du PVA 89% hydrolysé dans D2O à 30°C



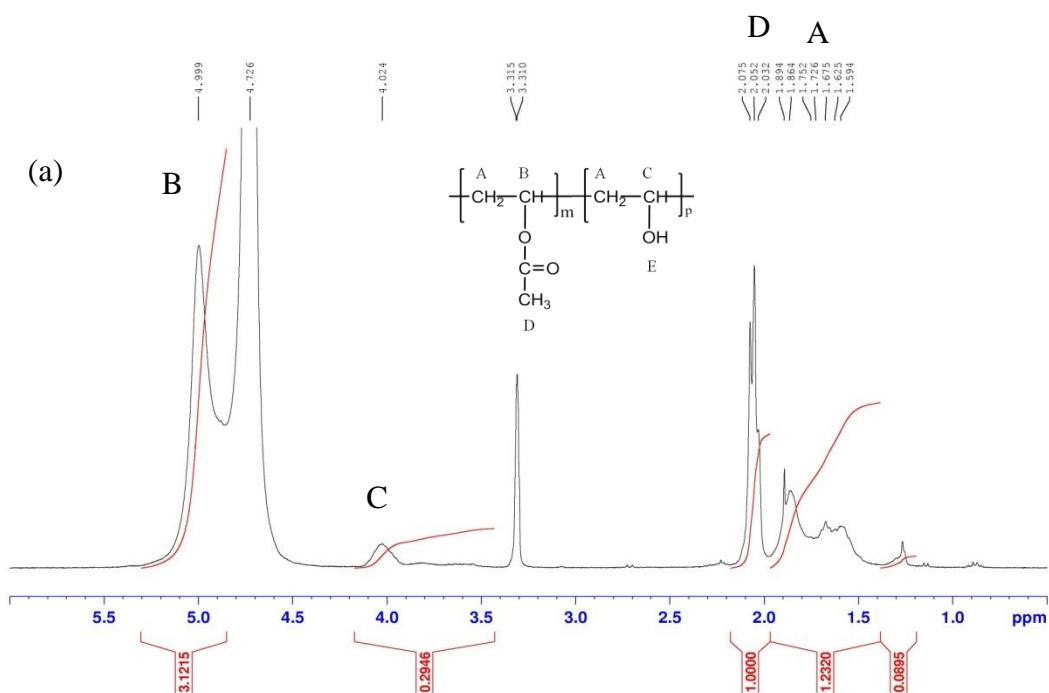
ppm	Pics	Commentaires
39.95-46.00	A [-CH <sub>2</sub> ]	Diades
67.36-68.91	B [-CH(OCOCH <sub>3</sub> )]	Triades acétate
65.75-66.12	C [-CH(OH)]	Triades alcool
21.95	D [-CH <sub>3</sub> ]	Groupes méthyle

Tableau 3. 7 Attributions de pics selon le spectre RMN <sup>13</sup>C du PVA 89% hydrolysé

Des valeurs précises de DH n'ont pas pu être obtenues à partir du spectre RMN <sup>13</sup>C, du fait que les intensités des pics n'ont pas été délimitées précisément par l'appareil RMN disponible au laboratoire.

### 3.3.5 PVA 50% hydrolysé

Les analyses du PVA50% par RMN <sup>1</sup>H a donne le spectre présenté sur la figure 3.6



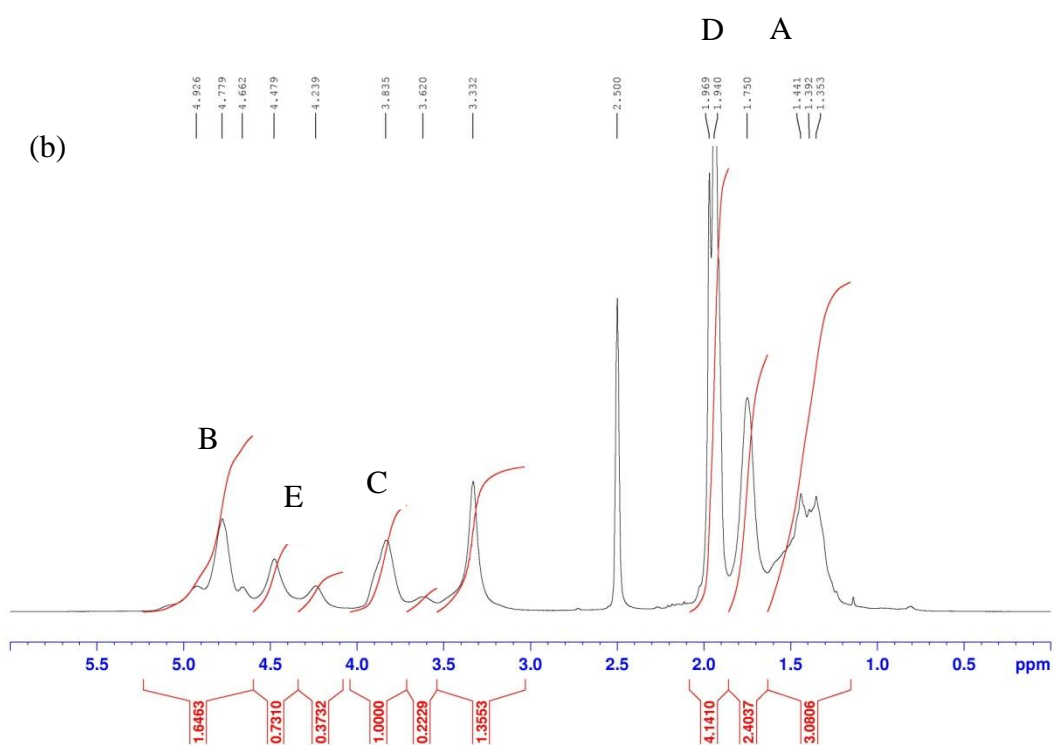


Figure 3.6 Spectres RMN  $^1\text{H}$  du PVA 50% hydrolysé (a) dans ( $\text{D}_2\text{O}/\text{MeOD}$ ) à  $30^\circ\text{C}$ , (b) dans  $\text{DMSO}$  à  $30^\circ$

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du PVA 50% hydrolysé dans ( $\text{D}_2\text{O}/\text{MeOD}$ ) n'est pas facile à exploiter. Suite à une difficulté de solubilisation de ce polymère dans les solvants, la concentration de PVA<sub>50%</sub> dans l'échantillon analysé n'a pas été assez suffisante pour donner des pics exploitables. En plus, les pics qui réfèrent à l'eau et à OH sont superposés.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du PVA<sub>50%</sub> dans  $\text{DMSO}$  donne des pics bien délimités dont les attributions sont réunies dans le Tableau 3. 8

<i>ppm</i>	<i>Pics</i>	<i>Commentaires</i>
1.153-1.750	A [-CH <sub>2</sub> ]	Diades
4.662-4.926	B [-CH(OCOCH <sub>3</sub> )]	Triades acétate
3.500-3.835	C [-CH(OH)]	Triades alcool
1.940-1.969	D [-CH <sub>3</sub> ]	Groupes méthyle
4.239-4.479	E [-OH]	Groupes hydroxyle

Tableau 3. 8 Attributions de pics selon le spectre RMN <sup>1</sup>H du PVA 50% hydrolysé dans DMSO

Les formules Eq.3.2 à Eq.3.5 ont été utilisées pour calculer la valeur moyenne de DH d'après le spectre RMN 1H du PVA 50% hydrolysé dans DMSO. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3. 9.

<i>DH (%)</i> <i>attendu</i>	<i>DH(%) calculé</i>				<i>DH(%)</i> <i>moyen</i>
	Eq (3.2)	Eq(3.3)	Eq (3.4)	Eq (3.5)	
50	49.7	44.5	44.5	49.8	47.3

Tableau 3. 9 Taux d'hydrolyse calculés d'après le spectre RMN <sup>1</sup>H dans DMSO

Une bonne correspondance a été trouvée entre la valeur moyenne calculée de DH et sa valeur attendue.

L'exploitation des données RMN <sup>13</sup>C peut cependant présenter certaines limitations du fait que les intensités des pics correspondant aux diades VAc-VAc, VOH-VAc et VOH-VOH ne sont pas résolus par l'appareil utilisé.

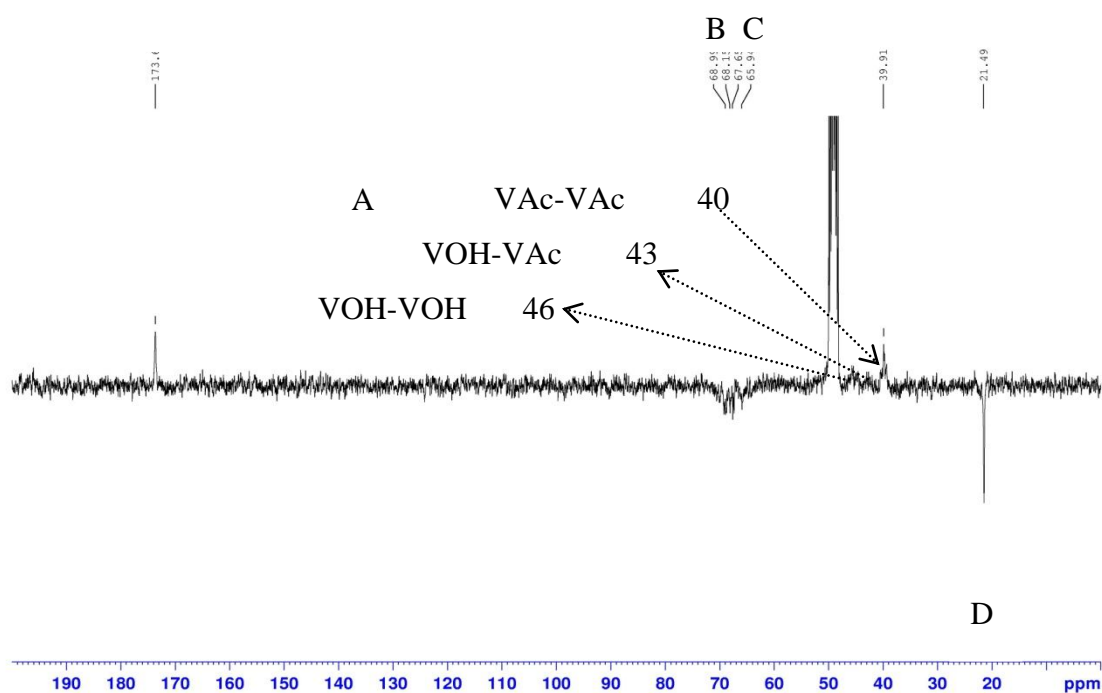


Figure 3.7 Spectres RMN  $^{13}\text{C}$  du PVA 50% hydrolysé dans (MeOD/D $_2$ O) à 30°C

Les attributions des positions des pics principaux sur le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  sont montrées dans le Tableau 3. 10

<i>ppm</i>	<i>Pics</i>	<i>Commentaires</i>
39.95-45.99	A [-CH $_2$ ]	Diades
67.65-68.99	B [-CH(OCOCH $_3$ )]	Triades acétate
65.94	C [-CH(OH)]	Triades alcool
21.49	D [-CH $_3$ ]	Groupes méthyle

Tableau 3. 10 Attributions de pics selon le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du PVA 50% hydrolysé

### 3.3.6 PVA 30% hydrolysé

L'analyse par RMN  $^1\text{H}$  du PVA 30% hydrolysé dans le (MeOD/D $_2$ O) a donné le spectre présenté dans la figure 3.8. Sur ce spectre, nous distinguons les cinq principaux pics

décrits précédemment (A, B, C, D et E) dont les attributions sont détaillées dans le Tableau 3. 11

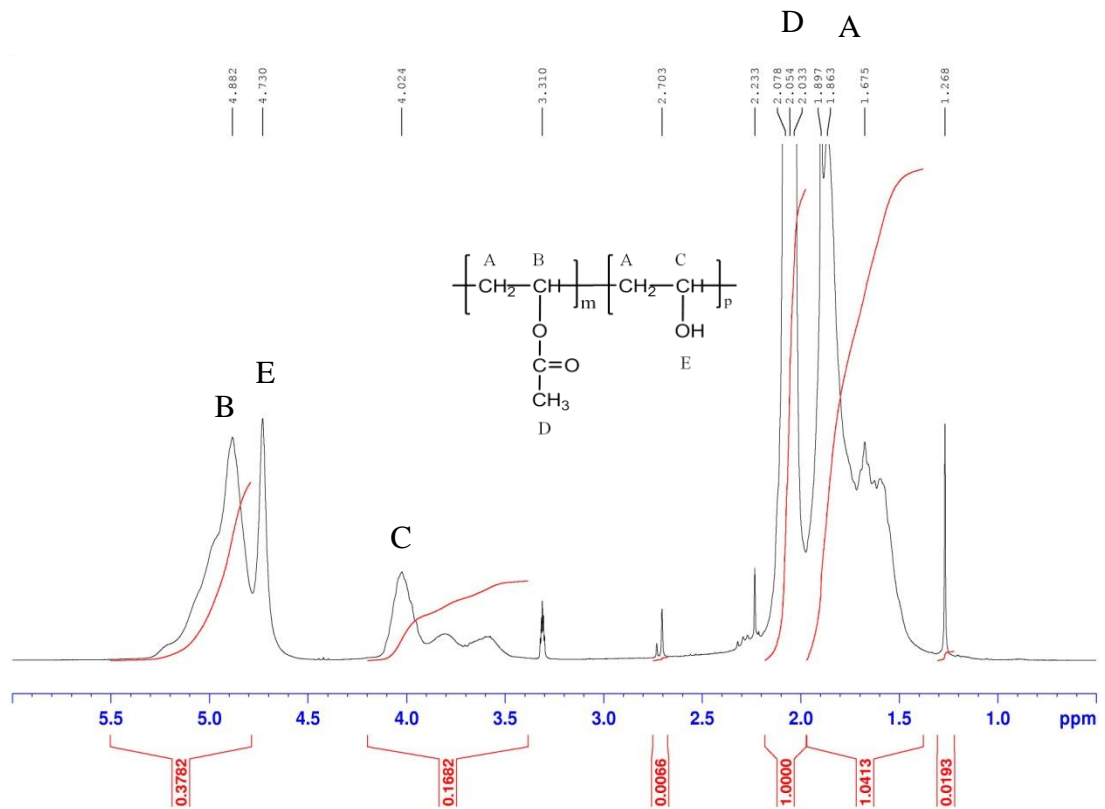


Figure 3.8 Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PVA 30% hydrolysé dans de (MeOD/D $_2$ O) à 30°C

<i>ppm</i>	<i>Pics</i>	<i>Commentaires</i>
1.375-1.897	A [-CH <sub>2</sub> ]	Diades
4.882	B [-CH(OCOCH <sub>3</sub> )]	Triades acétate
4.024	C [-CH(OH)]	Triades alcool
2.033-2.078	D [-CH <sub>3</sub> ]	Groupes méthyle
4.730	E [-OH]	Groupes hydroxyle

Tableau 3. 11 Attributions de pics selon le spectre RMN <sup>1</sup>H du PVA 30% hydrolysé

En examinant les valeurs de DH montrées dans le Tableau 3. 12, nous constatons que le DH moyen est en accord avec le taux d'hydrolyse attendu d'après la quantité de NaOH ajoutée pour hydrolyser le PVAc.

<i>DH (%) attendu</i>	<i>DH(%) calculé</i>				<i>DH(%) moyen</i>
	Eq(3.2)	Eq(3.3)	Eq(3.4)	Eq(3.5)	
30	35.9	27.5	30.1	38.0	32.8

Tableau 3. 12 Taux d'hydrolyse calculés d'après le spectre RMN <sup>1</sup>H

Les trois pics qui correspondent aux diades de méthylène (VAc-VAc, VOH-VAc et VOH-VOH) sont bien distingués sur le spectre RMN <sup>13</sup>C du PVA 30% hydrolysé dans (MeOD/D<sub>2</sub>O). Ces diades peuvent être exploités pour calculer le DH au cas où nous pouvons avoir les intensités relatives des pics. Les attributions des pics apparus sur ce spectre sont présentées dans le Tableau 3. 13

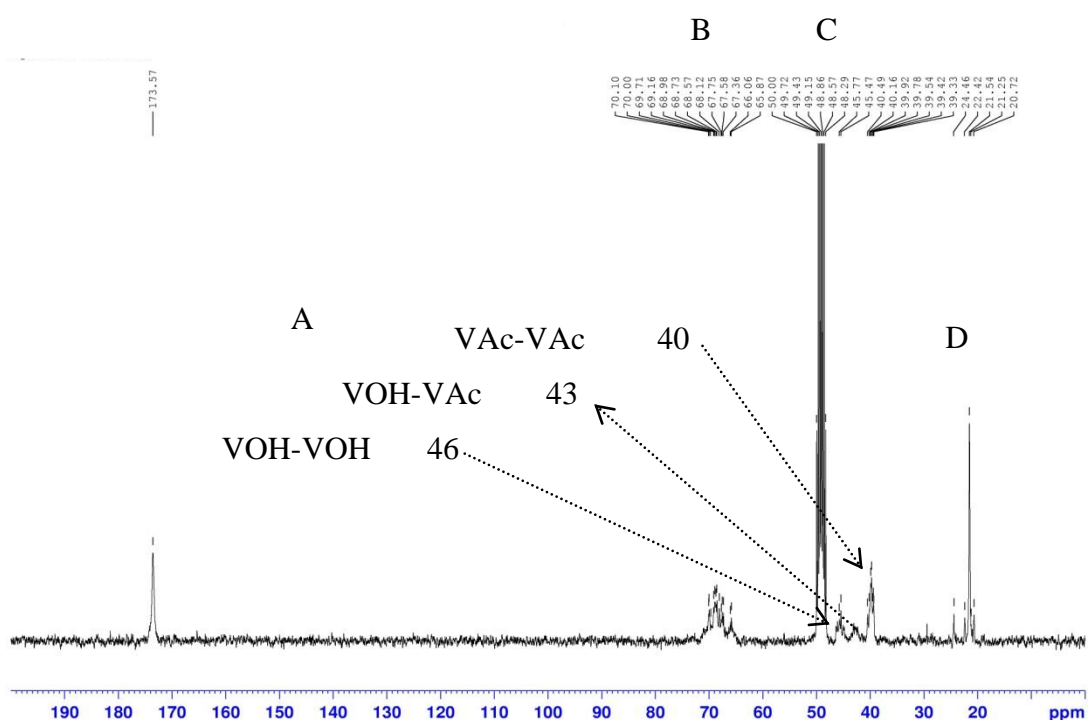


Figure 3.9 Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du PVA 30% hydrolysé de MeOD et de  $\text{D}_2\text{O}$

<i>ppm</i>	<i>Pics</i>	<i>Commentaires</i>
39.99-45.99	A [-CH <sub>2</sub> ]	Diades
67.36-70.10	B [-CH(OCOCH <sub>3</sub> )]	Triades acétate
65.87-66.06	C [-CH(OH)]	Triades alcool
20.72-21.56	D [-CH <sub>3</sub> ]	Groupes méthyle

Tableau 3. 13 Attributions de pics selon le spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du PVA 30% hydrolysé

### 3.4 Solubilisation de PVA

L'étude bibliographique du premier chapitre a mis en évidence que les copolymères poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA) avec un taux d'hydrolyse entre compris 65 et 90% sont solubles dans l'eau, mais ont un comportement particulier en solution aqueuse.

Ils ont tendance à former des associés souvent appelés micelles ou pseudo-micelles. Dans les années 50, plusieurs chercheurs ont montré que l'alcool polyvinylique à plusieurs taux d'hydrolyse (PVA) et même le Poly acétate de vinyle (PVAc) peuvent être solubilisés en milieu aqueux par formation de complexes avec le laurylsulfate de sodium (SDS). Ces auteurs ont trouvé que la solubilisation est due à des interactions hydrophobes entre le polymère et le tensioactif moléculaire. L'effet destructurant de SDS sur les pseudo-micelles de PVA a été nettement démontré par plusieurs chercheurs (Arai, 1969), (NINOMIYA, 1964).

Le but de notre travail est d'utiliser ces grades PVA à différents taux d'hydrolyse comme stabilisants pour nos réactions de polymérisations en émulsion ou en miniémulsion. Le PVA<sub>89%</sub> est soluble dans l'eau mais ce n'est pas le cas pour les PVA<sub>30%</sub> et PVA<sub>50%</sub>. Donc, nous avons examiné expérimentalement plusieurs méthodes de préparation d'une solution aqueuse de ces copolymères. Le Tableau 3. 14 donne un exemple de nos essais de solubilisation de PVA<sub>50%</sub> et de PVA<sub>30%</sub>, afin de définir les limites de leur solubilité dans l'eau ou plutôt dans une solution aqueuse de SDS. Nous avons examiné la solubilité dans des solutions de SDS à des concentrations supérieures et inférieures à la CMC ( $CMC_{SDS}=8mM$ ), tout en utilisant des formulations très proches de celles utilisées dans nos réactions de polymérisation. Nous voyons bien que 7mM est la concentration minimale de la solution de SDS pour solubiliser le PVA<sub>50%</sub>, tandis que c'est 15mM pour le PVA<sub>30%</sub>. La différence entre « soluble » et « non soluble » est fondée uniquement sur une inspection visuelle des échantillons. C'est donc une évaluation de l'état macroscopique des solutions aqueuses.

(a)

<b>PVA<sub>50%</sub> (g)</b>	<b>100ml d'une solution aqueuse de SDS (mM)</b>	<b>Température/ Temps d'agitation</b>	<b>commentaire</b>
0.1	5	90°C/30min puis 25°C/36h	Non soluble
0.2	5	90°C/30min puis 25°C/36h	Non soluble
0.5	5	90°C/30min puis 25°C/36h	Non soluble
1	5	90°C/30min puis 25°C/36h	Non soluble
0.2	7	90°C/60min puis 25°C/36h	soluble
0.5	7	90°C/60min puis 25°C/36h	soluble
0.1	10	25°C/36h	soluble
0.2	10	90°C/30min puis 25°C/36h	soluble



0.5	10	90°C/60min puis 25°C/36h	soluble
1	10	90°C/60min puis 25°C/36h	Non soluble
1	20	90°C/60min puis 25°C/36h	soluble

(b)

PVA <sub>30%</sub> (g)	100ml d'une solution aqueuse de SDS (mM)	Température/ Temps d'agitation	commentaire
0.1	7	90°C/30min puis 25°C/36h	Non soluble
0.2	7	90°C/30min puis 25°C/36h	Non soluble
0.5	7	90°C/30min puis 25°C/36h	Non soluble
1	7	90°C/30min puis 25°C/36h	Non soluble
0.2	10	90°C/60min puis 25°C/36h	Non soluble
0.5	10	90°C/60min puis 25°C/36h	Non soluble
0.1	15	25°C/36h	soluble
0.2	15	90°C/30min puis 25°C/36h	soluble
0.5	15	90°C/60min puis 25°C/36h	soluble
1	15	90°C/60min puis 25°C/36h	Non soluble
1	20	90°C/60min puis 25°C/36h	soluble

Tableau 3. 14 Essais de solubilisation de (a) PVA50% et (b) PVA30%

### 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé par RMN <sup>1</sup>H et <sup>13</sup>C les grades de PVA synthétisés en saponification du polyacétate de vinyle. En exploitant les spectres RMN <sup>1</sup>H, nous avons calculé le taux d'hydrolyse moyen pour chaque grade. Ces valeurs calculées sont en accord avec les valeurs attendues selon la concentration de la solution de NaOH utilisée en supposant une réaction 1:1 entre la base (NaOH) et le groupe acétate.

Pour la suite de l'étude, nous utiliserons les grades synthétisés de PVA (89, 50, 30% hydrolysé) comme stabilisants macromoléculaires seuls ou en combinaison avec un stabilisant moléculaire (SDS), dans le but d'étudier l'influence de la nature du stabilisant sur la cinétique de polymérisation et sur les caractéristiques du latex final.



## *Chapitre 4 : Polymérisation en émulsion*



## 4.1. Introduction

Au chapitre précédent, nous avons réalisé la synthèse de grades de PVA dont le taux d'hydrolyse variant de 30 à 89%. Ces copolymères amphiphiles, grâce à leur capacité à abaisser la tension interfaciale monomère-eau, seront utilisés dans ce travail afin d'examiner l'influence de la nature de l'émulsifiant sur le déroulement de la polymérisation en émulsion et sur les propriétés des macromolécules de latex obtenues. Dans ce cadre, une attention particulière sera portée à l'influence de la concentration initiale de tensioactif et de la composition des complexes stabilisants (PVA/SDS) sur la cinétique de polymérisation et sur les distributions de tailles des particules de latex final.

## 4.2. Polymérisation en émulsion de Styène

Les procédés étudiés sont des procédés en batch. La cinétique est suivie par gravimétrie (thermobalance infrarouge). Les tailles des particules formées et leur distribution dans le latex final sont caractérisées par granulométrie laser (voir Chapitre 2).

### 4.2.1 Expériences réalisées sans PVA : Influence de la concentration de SDS

Généralement, en polymérisation en émulsion, le tensioactif est utilisé avec une concentration supérieure à la concentration micellaire critique (CMC) qui est égale à 2.34 g/l ( $8.10^{-3}$  mol/L) pour le SDS dans l'eau à 20 °C. Il se présente principalement sous la forme des micelles sphériques dispersées dans la phase aqueuse. Sa concentration a un impact direct sur le nombre, la stabilisation des gouttelettes de monomères et sur la taille et la stabilisation des particules de polymère.

Afin d'étudier l'influence de la concentration du tensioactif moléculaire (SDS) sur la cinétique et la distribution de tailles de particules, trois expériences dont les formulations sont indiquées dans le Tableau 4. 1, ont été réalisées en mode batch à 60°C, sous une vitesse d'agitation de 200 tours par minute, à trois concentrations différents de SDS. Une est inférieure à la CMC du SDS et les autres sont supérieures à la CMC.

N° expérience	Exp.1	Exp.2	Exp.3
SDS (g/l)	2	5	6

Tableau 4. 1 Formulations utilisées pour l'étude de l'influence de la concentration de SDS sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules des latex obtenus de polymérisation en émulsion de styrène  $m_{sty}=10g$ ,  $m_{H2O}=90g$ ,  $m_{KPS}=0.1g$

Une solution d'émulsifiant est préparée. La préémulsion est ensuite élaborée en ajoutant lentement une quantité définie de styrène au mélange. Au fur et à mesure de l'introduction, la préémulsion devient blanchâtre. Ce qui indique la formation de gouttelettes de monomères.

L'agitation est choisie de façon à assurer un cisaillement suffisamment élevé. Elle est maintenue suffisamment longtemps pour former une émulsion stable.

La préémulsion ainsi préparée est alors introduite dans le réacteur de polymérisation dont la température augmente jusqu'à la consigne (60°C). Lorsque la température programmée est atteinte, l'amorceur préalablement dissous dans l'eau déionisée est introduit en une seule fois et la polymérisation démarre. Pendant toute la durée du procédé, le réacteur est balayé par un lent courant continu d'azote et la vitesse d'agitation est maintenue à 200 tours par minute. Différents échantillons de latex sont récupérés à différents intervalles de temps afin de déterminer la conversion par gravimétrie.

La figure 4.1 présente, pour chaque expérience, l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation. L'examen des courbes montre clairement que cette conversion est d'autant plus importante que la concentration d'émulsifiant est élevée.

Pour une concentration plus élevée de SDS, le nombre de micelles d'émulsifiant par unité de volume et, par conséquent, le nombre de particules nucléées augmente, ce résultat a été obtenu par plusieurs travaux de la littérature (Ewart, 1948) (Smith, 1949) (Chomg-Shyan Chem, 1998). Ceci entraîne une vitesse de polymérisation et une conversion globale par unité de temps accrue. Nous notons que la conversion atteint une valeur maximale au bout de 120 minutes.

Nous voyons bien que dans le cas où la concentration de SDS est inférieure à la CMC, à 180 minutes de réaction, la polymérisation en émulsion ne démarre pas. Ceci correspond à ce que le mécanisme de la polymérisation en émulsion exige une concentration de tensioactif supérieure à la CMC pour générer les particules.

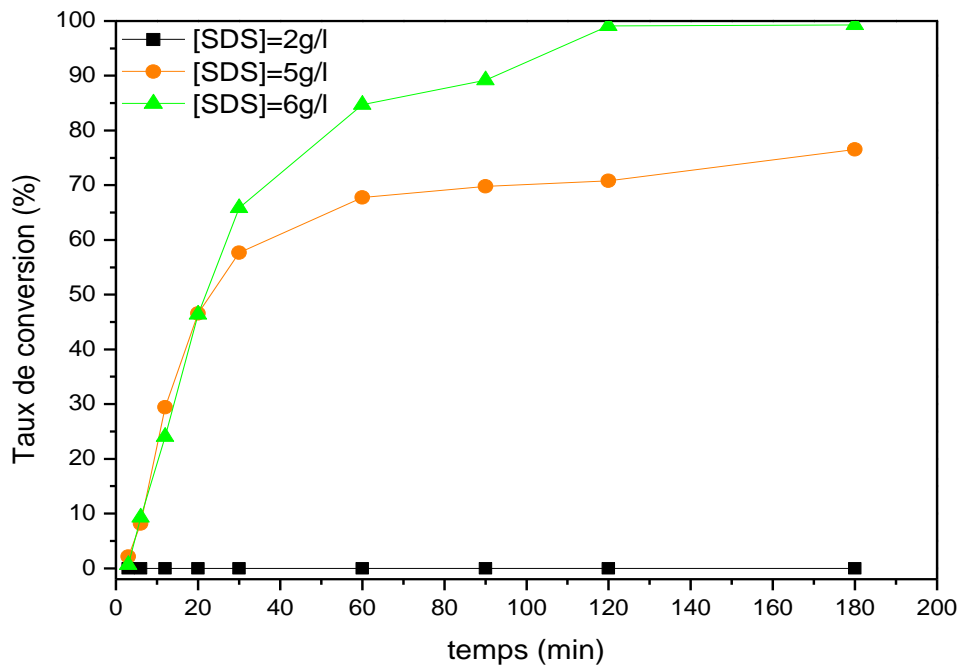


Figure 4.1 Evolution du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation en émulsion de styrène pour différentes concentrations initiales de SDS

La figure 4.2 montre la distribution de tailles de particules des latex obtenus à la fin des expériences qui ont été faites en utilisant des concentrations de SDS supérieures à sa CMC et la distribution des tailles des gouttelettes de monomère dans le cas de l'utilisation de SDS avec une concentration inférieure à la CMC.

Nous notons bien qu'à priori il n'y a qu'une population de particules (70 et 110 nm), dont le diamètre est d'autant plus petit que la concentration de tensioactif est élevée. C'est expliqué par que le nombre de micelles par unité de volume, est plus élevé. Le nombre correspondant de particules augmente avec la concentration de SDS et cela est cohérent avec les résultats précédents relatifs à l'évolution des taux de conversion.

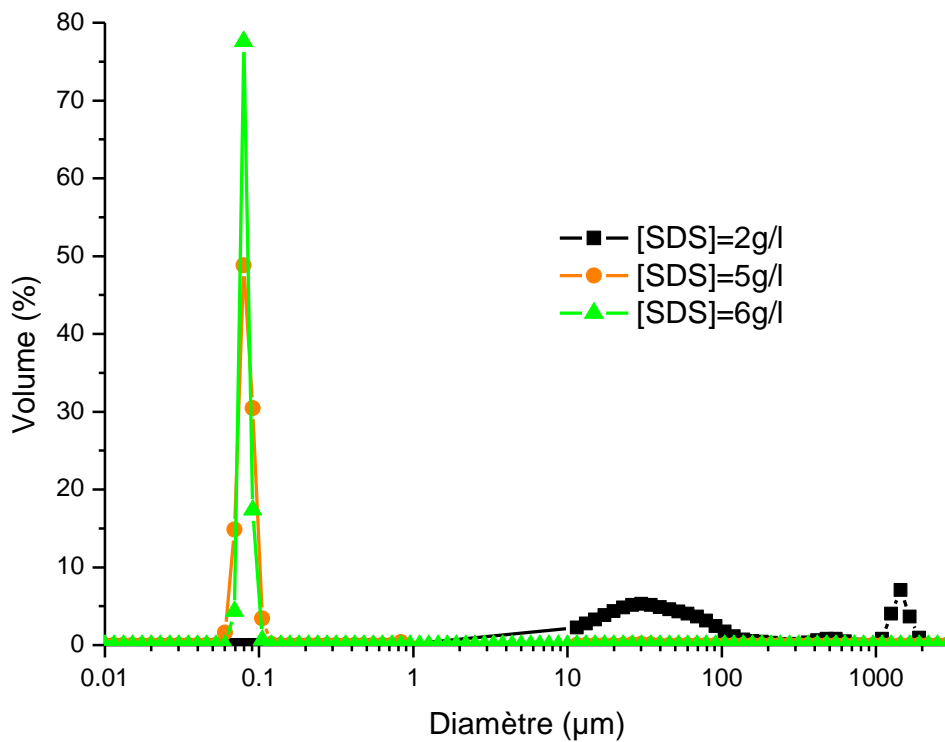


Figure 4.2 Distribution de tailles de particules de latex obtenus à la fin de la polymérisation en émulsion de styrène à différentes concentrations de SDS

## 4.2.2 Expériences réalisées avec des complexes PVA/SDS

### 4.2.2.1 Influence de taux d'hydrolyse de PVA

Afin d'étudier l'influence de l'utilisation d'un tensioactif macromoléculaire sur la cinétique de la réaction et sur la distribution de tailles de particules, trois expériences ont été conduites en mode batch, sous une vitesse d'agitation de 200 tours par minute, avec les mêmes masses initiales de monomère, de l'amorceur et de l'eau mais avec différentes compositions du mélange stabilisant.

Les formulations utilisées dans ces expériences sont présentées dans le Tableau 4. 2.

N° expérience	Exp.4	Exp.5	Exp.6
DH(%)	30	50	89

Tableau 4. 2 Formulations utilisées afin d'étudier l'influence de l'utilisation de PVA à différents taux d'hydrolyse sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules de latex obtenus par polymérisation en émulsion de styrène  $m_{sty}=10g$ ,  $m_{H_2O}=90g$ ,  $m_{KPS}=0.1g$ ,  $[SDS]=5g/l$ ,  $[PVA]=5g/l$



Une solution aqueuse de SDS est préparée. La quantité prédéfinie de PVA hydrolysé (qui varie d'une expérience à l'autre), est ajoutée à cette solution. Le mélange est chauffé à 90°C pendant trois heures, puis laissé sous agitation jusqu'à la solubilisation complète du PVA. Enfin, la polymérisation est effectuée selon le mode opératoire expliqué dans les paragraphes 4.2.1 et 2.3.2.

La figure 4.3 montre, pour chaque expérience, l'évolution de taux de conversion en fonction de temps. Nous voyons que l'introduction de PVA dès le début dans le mélange stabilisant n'influence presque pas la conversion, à l'exception d'une petite diminution de conversion dans le cas où le complexe (PVA<sub>50%</sub>/SDS) est utilisé.

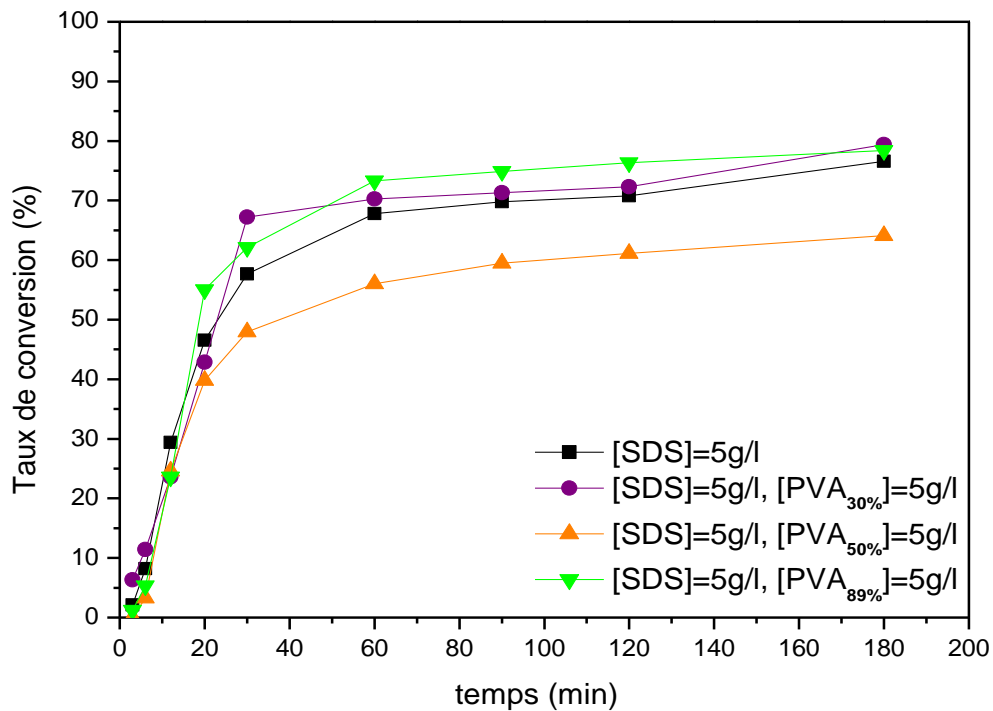


Figure 4.3 Evolution de taux de conversion en fonction de temps de polymérisation en émulsion du styrène pour différentes compositions du mélange stabilisant

La distribution en volume de diamètres des particules a été mesurée à la fin de chaque expérience. La figure 4.4 montre que l'utilisation de PVA à des taux d'hydrolyse différents en combinaison avec le SDS influence clairement la distribution de tailles de particules. Le SDS interagit avec le PVA, ce qui modifie la solubilité de ce dernier dans le milieu et par conséquent, la disponibilité de tensioactif pour stabiliser les particules du

latex. L'utilisation du mélange stabilisant (PVA<sub>89%</sub>/SDS) élargit la distribution des particules par rapport au cas du SDS seul. Nous remarquons la présence d'autres populations de particules de diamètres supérieurs. Cependant, leur proportion en volume dans l'échantillon est nettement inférieure aux particules dont la taille voisine de 100 nm. En considérant que le taux d'hydrolyse de PVA n'a pas influencé l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de réaction, nous pouvons dire qu'au départ, les particules ont la même distribution de tailles et qu'à la fin, elles s'agrègent et donnent des particules plus grosses.

Nous voyons que plus le taux d'hydrolyse du PVA est faible, plus la taille moyenne des particules est élevée. Cela peut être interprété de plusieurs façons :

- Le PVA avec un DH faible a une tendance à former des complexes avec le SDS dans la phase continue et à ne pas se mettre à la surface des particules. Ce qui augmente l'agglomération des particules et augmente la taille des particules du latex final. Toutefois, si tel était le cas, la cinétique de polymérisation devrait s'en trouver affectée.
- Les latex sont stabilisés par les macromolécules de PVA adsorbées et greffées à la surface des particules. Le greffage est effectué par abstraction d'hydrogène du CH du PVA qui doit être suivie par une propagation avec de molécules du monomère au même carbone (Bohorquez, 2008). La capacité à abstraire un hydrogène (des radicaux de sulfate ou des radicaux oligomères) dépend de l'accessibilité aux chaînes PVA. Moins le PVA est hydrolysé, plus il présente une conformation agrégée et voisine de l'interface, ce qui facilite le greffage mais est moins favorable à la stabilisation des particules individuelles. Ce serait donc l'efficacité du stabilisant qui serait dégradée. L'agrégation des particules surviendrait en fin de polymérisation, quand la surface des particules est la plus grande. Le tensioactif ionique permettrait de « compenser » la moindre efficacité de stabilisation durant une bonne partie de la polymérisation. Cette interprétation permettrait de concilier les observations portant sur la cinétique de consommation du monomère et sur la distribution de tailles de particules.

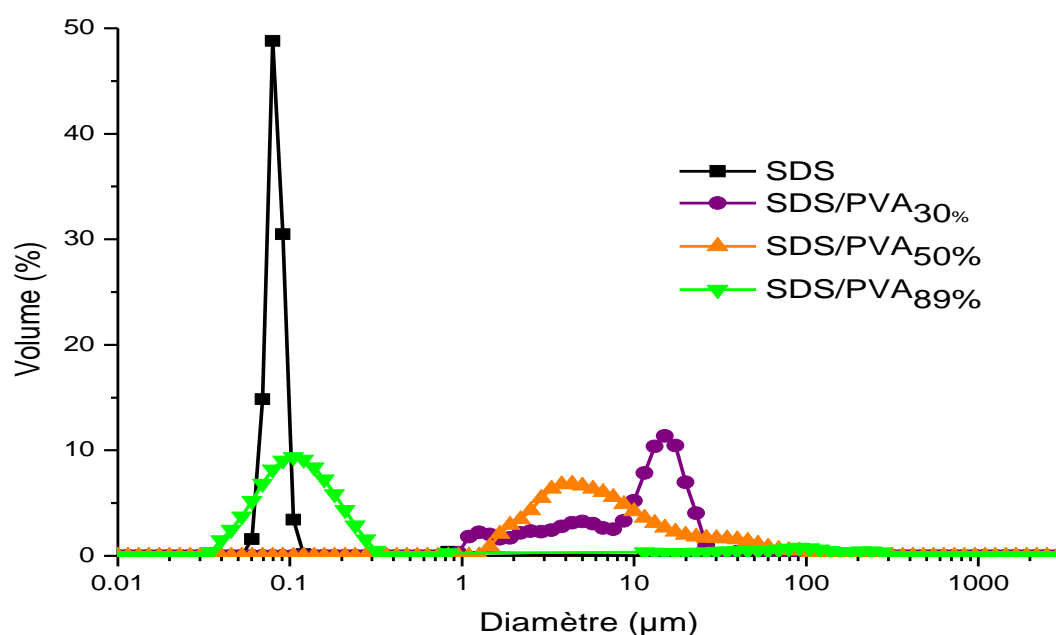


Figure 4.4 Distribution de tailles de particules des latex obtenus à la fin de polymérisation en émulsion du styrène pour différentes compositions de mélange stabilisant  $[SDS]=5\text{g/l}$ ,  $[PVA]=5\text{g/l}$

#### 4.2.2.2 Influence de la composition de mélange stabilisant (PVA<sub>89%</sub>/ SDS)

Le même mode opératoire (voir §4.2.1) a été utilisé pour examiner l'influence de la composition du mélange stabilisant (PVA<sub>89%</sub>/ SDS) sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules du latex final (Tableau 4. 3).

N° expérience	Exp.7	Exp.8	Exp.9
$[PVA_{89\%}] \text{ g/l}$	10	9	1
$[SDS] \text{ g/l}$	0	1	9

Tableau 4. 3 Formulations utilisées afin d'étudier l'influence de la composition du mélange stabilisant (PVA<sub>89%</sub>/SDS) sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules des latex obtenus lors de la polymérisation en émulsion du styrène  $m_{sty}=10\text{g}$ ,  $m_{H_2O}=90\text{g}$ ,  $m_{KPS}=0.1\text{g}$

L'examen des courbes de la figure 4.5 montre que : plus la proportion de SDS dans le mélange stabilisant (PVA<sub>89%</sub>/SDS) est élevée, plus le taux de conversion et la vitesse de la réaction sont importants. Ceci pourrait s'expliquer par les plus petites tailles de particules formées avec le SDS par rapport à celles obtenues avec un tensioactif macromoléculaire.

Par conséquent, un nombre plus élevé de particules nucléées et une consommation plus rapide de monomère.

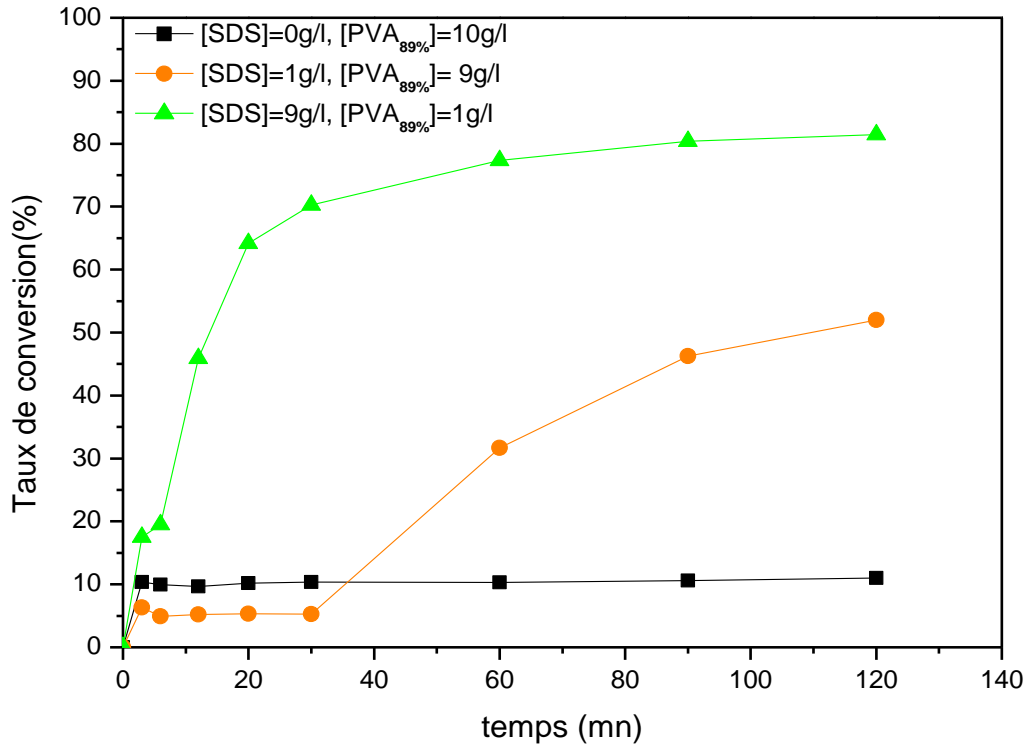


Figure 4.5 Evolution du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation en émulsion de styrène pour différentes compositions de mélange stabilisant (PVA<sub>89%</sub>/SDS)

Les distributions de tailles de particules des latex obtenus en fin des expériences décrites ci-dessus, sont montrées sur la figure 4.6. Il est à noter que l'addition de SDS provoque une diminution considérable de la taille moyenne des particules et une distribution de tailles de particules plus étroite. Ces résultats sont confirmés par les travaux de Ramirez et al (2007) et (2006).

Nous présentons sur la figure 4.6 (a) la distribution en volume des diamètres des particules d'une émulsion stabilisée par du PVA<sub>89%</sub>. Nous observons que les particules ont des diamètres compris entre 1 et 1100  $\mu\text{m}$ . L'ajout d'une petite quantité de SDS (1g/l) donne une distribution en volume des particules (figure 4.6(b)) plus étroite dans la zone de tailles entre 1 et 100 $\mu\text{m}$  et supprime les populations dont la taille est plus élevée. L'inversement des pourcentages de SDS et de PVA<sub>89%</sub> dans le mélange stabilisant, provoque un décalage

majeur de tailles des particules vers les petites valeurs (de 50nm à 200nm). La distribution en volume des diamètres des particules devient très étroite (figure 4.6 (c)).

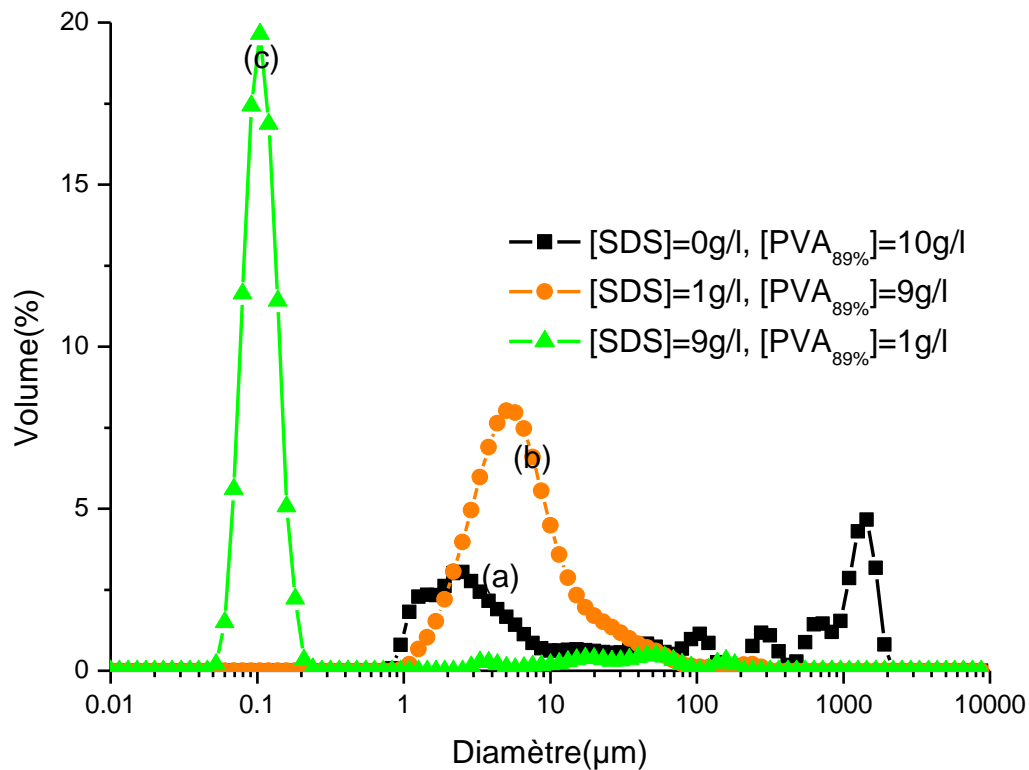


Figure 4.6 Distribution de tailles de particules de latex obtenus à la fin de polymérisation en émulsion du styrène pour différentes compositions de mélange stabilisant (PVA<sub>89%</sub>/SDS)

#### 4.2.2.3 Influence de la composition du mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/ SDS)

Afin d'examiner l'influence de la composition du mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/ SDS) sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules de latex final, des expériences dont les formulations sont mentionnées dans le Tableau 4. 4 ont été réalisées selon le mode opératoire indiqué dans le paragraphe 4.2.2.2.

N° expérience	Exp.10	Exp.11
[PVA <sub>50%</sub> ] g/l	2	5
[SDS] g/l	2	2

Tableau 4. 4 Formulations utilisées afin d'étudier l'influence de la composition de mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/ SDS) sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules des latex obtenus lors de la polymérisation en émulsion du styrène  $m_{sty}=10g$ ,  $m_{H2O}=90g$ ,  $m_{KPS}=0.1g$

Sur la figure 4.7, nous voyons que l'utilisation de SDS comme stabilisant en polymérisation en émulsion à une concentration inférieure à la CMC, ne permet pas de démarrer la polymérisation. L'ajout de PVA<sub>50%</sub> au système stabilisant au départ donne un taux de conversion plus élevé. Cette conversion est d'autant plus importante que la quantité de PVA<sub>50%</sub> ajoutée est élevée. Ce résultat démontre que l'addition de PVA<sub>50%</sub>, même à petite quantité, induit la formation de « micelles » associant les molécules de SDS et les chaînes macromoléculaires. Ces « micelles » permettent la nucléation après ajout de l'amorceur. Plus la quantité ajoutée de PVA<sub>50%</sub> est élevée, plus le nombre des « micelles » créées augmente. Par conséquent, la conversion est plus élevée.

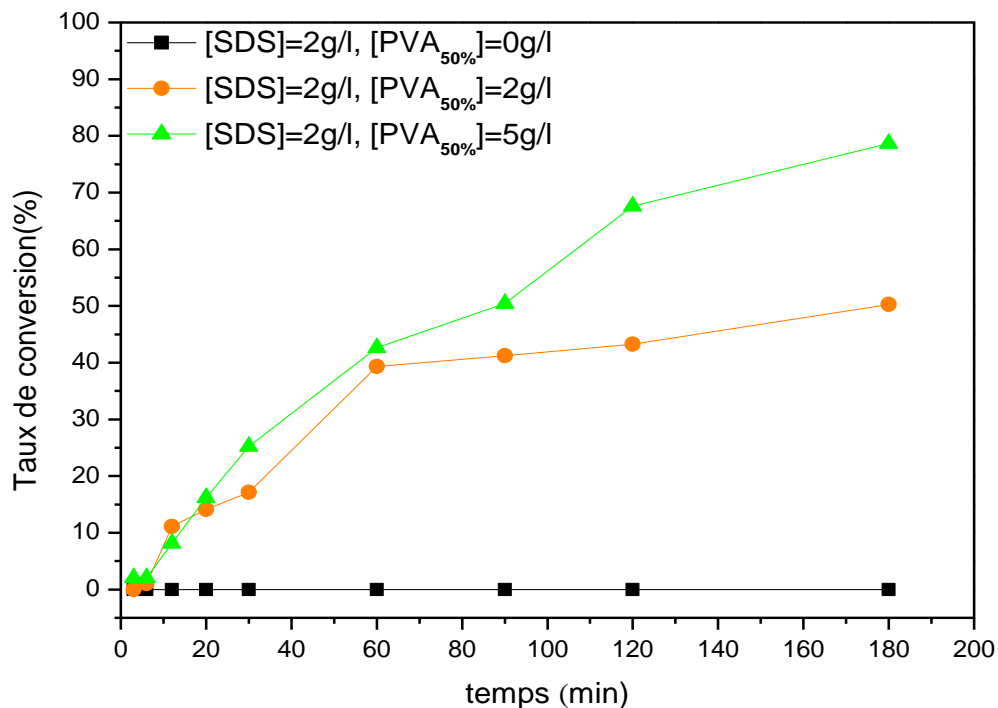


Figure 4.7 Evolution de taux de conversion en fonction du temps de polymérisation en émulsion du styrène pour différentes compositions de mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/SDS)

La figure 4.8 présente la distribution en volume des diamètres des gouttelettes de monomère (a) et de particules ((b) et (c)) des émulsions obtenues des trois expériences. En ajoutant du PVA<sub>50%</sub> au mélange stabilisant, à une concentration égale ou supérieure à la concentration de SDS, nous n'obtenons plus de particules ayant un diamètre moyen proche de celui obtenu dans le cas du SDS seul à une concentration supérieure à la CMC. La distribution de tailles se déplace vers les plus petits diamètres lorsque l'on augmente la

quantité de PVA<sub>50%</sub>, ce qui est cohérent avec les observations sur la cinétique de polymérisation.

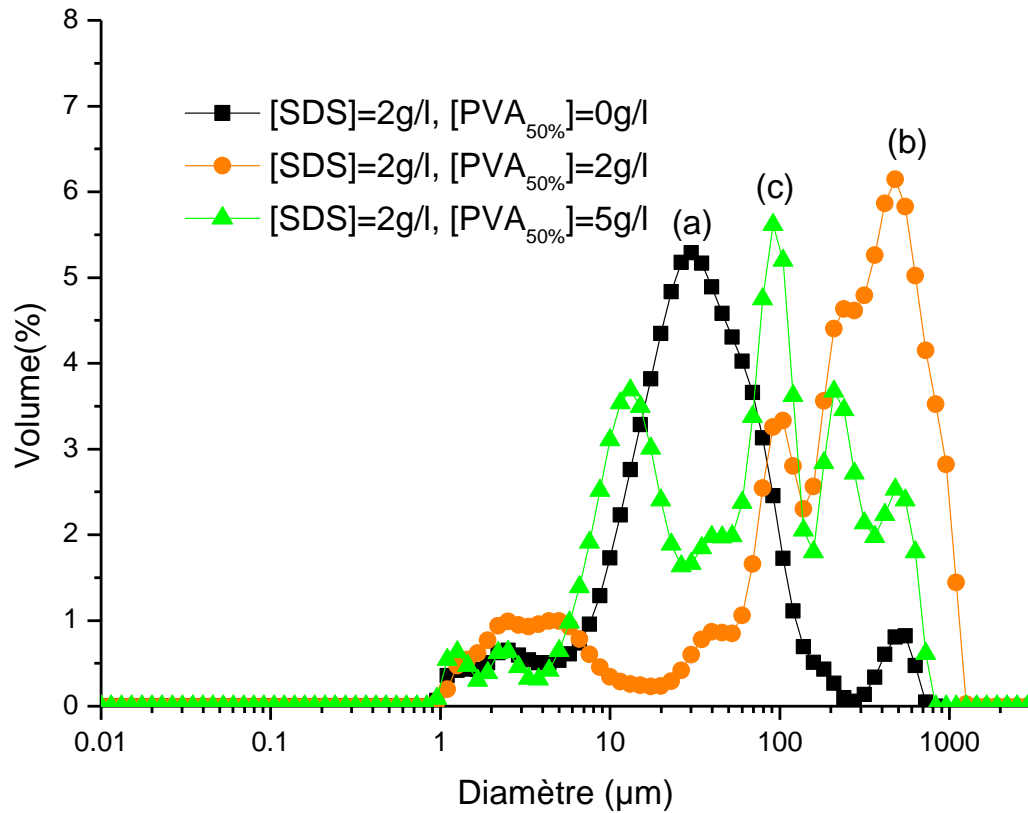


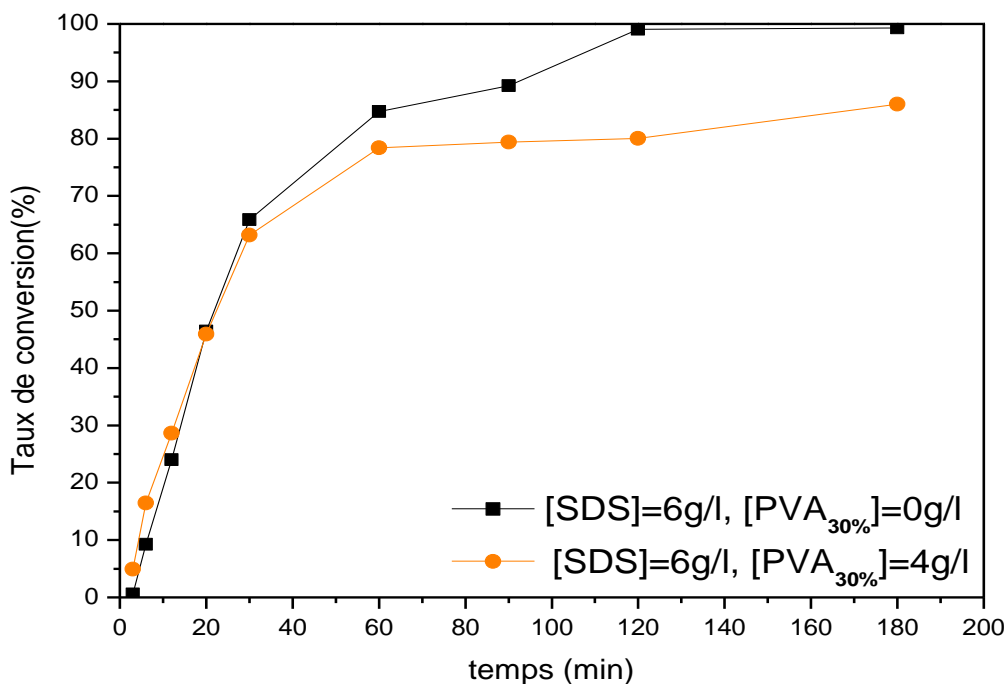
Figure 4.8 Distribution de tailles de particules de latex obtenus à la fin de polymérisation en émulsion du styrène pour différentes compositions de mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/ SDS)

#### 4.2.2.4 Influence de la composition du mélange stabilisant (PVA<sub>30%</sub>/ SDS)

Des expériences sont réalisées afin d'examiner l'influence de la composition du mélange stabilisant (PVA<sub>30%</sub>/SDS) sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules du latex final. Le Tableau 4. 5 montre les formulations de ces manipulations. Les résultats sont comparés avec ceux qui sont obtenus en utilisant le SDS seul.

<i>N° expérience</i>	<i>Exp.12</i>
<i>[PVA<sub>30%</sub>] g/l</i>	4
<i>[SDS] g/l</i>	6

*Tableau 4. 5 Formulations utilisées afin d'étudier l'influence de la composition du mélange stabilisant (PVA<sub>30%</sub>/SDS) sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules de latex obtenus lors de la polymérisation en émulsion du styrène  $m_{sty}=10g$ ,  $m_{H_2O}=90g$ ,  $m_{KPS}=0.1g$*



*Figure 4.9 Evolution du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation en émulsion du styrène pour différentes compositions de mélange stabilisant (PVA<sub>30%</sub>/SDS)*

D'après les courbes de la figure 4.9, nous constatons que l'addition de PVA<sub>30%</sub> au mélange stabilisant provoque une diminution du taux de conversion.

Le complexe (SDS/PVA<sub>30%</sub>) perturbe la stabilité du latex. Ceci peut être expliqué de plusieurs façons. La première est que le PVA<sub>30%</sub> a tendance à former un complexe avec le SDS dans la phase aqueuse, le fait qui réduit la quantité de SDS disponible pour stabiliser les particules. La deuxième est que le PVA<sub>30%</sub> est très hydrophobe, son complexe avec le SDS est très proche de la surface des particules et ne génère pas une répulsion stérique importante.



Sur la figure 4.10, nous voyons que la majorité des particules de l'émulsion stabilisée par un mélange (PVA<sub>30%</sub>/SDS), a un diamètre compris entre 50 et 200 nm. La distribution en volume est plus large que celle des particules d'une émulsion stabilisée par le SDS seul

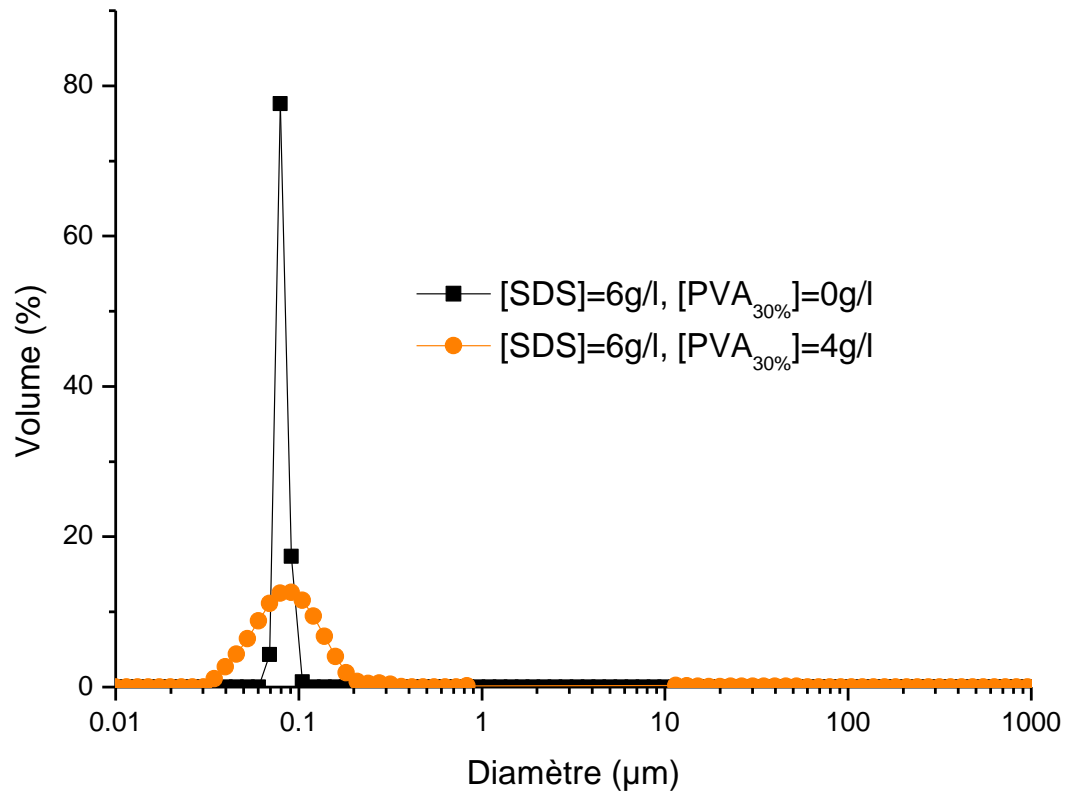


Figure 4.10 Distribution de tailles de particules de latex obtenus à la fin de la polymérisation en émulsion du styrène pour différentes compositions de mélange stabilisant (PVA<sub>30%</sub>/SDS)

### 4.3 Polymérisation en émulsion de l'Acrylate de Butyle

La polymérisation est effectuée en mode batch. La cinétique est suivie par gravimétrie. Les tailles de particules et leur distribution dans le latex final sont caractérisées par granulométrie.

#### 4.3.1 Expériences réalisées sans PVA : Influence de la concentration de SDS

Afin d'étudier l'influence de la concentration du tensioactif moléculaire (SDS) sur la cinétique et la distribution de tailles de particules, deux expériences ont été réalisées avec

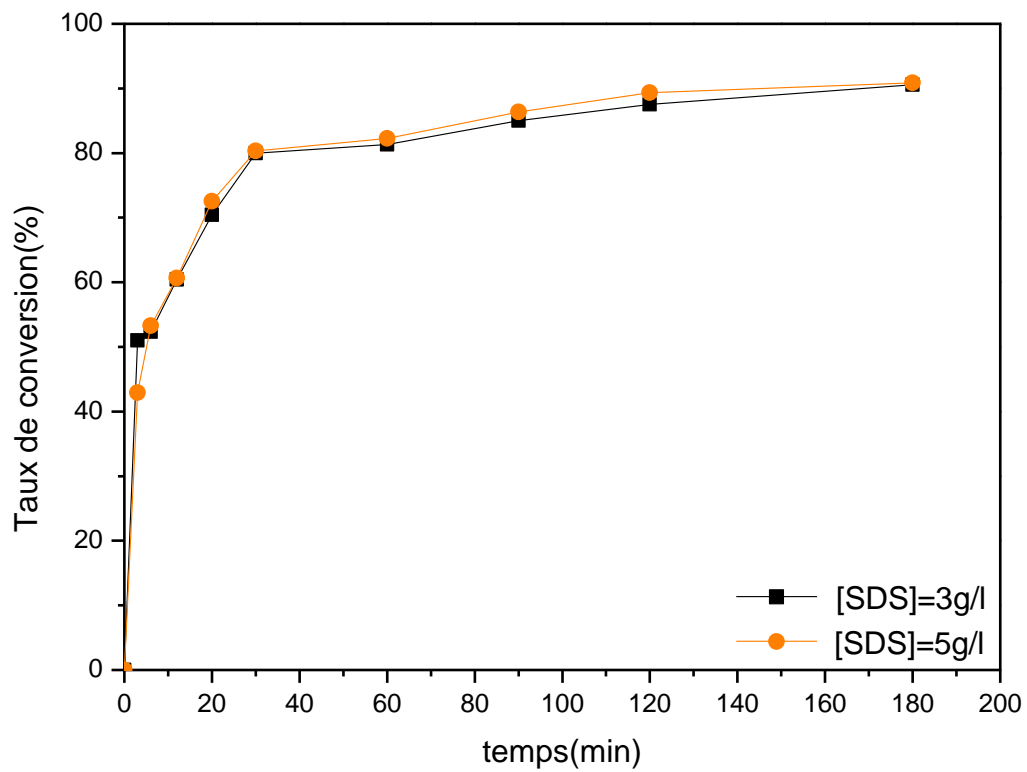
deux concentrations différentes de SDS (selon le mode opératoire expliqué dans le paragraphe 4.2.1)

<i>N° expérience</i>	<i>Exp.13</i>	<i>Exp.14</i>
<i>SDS (g/l)</i>	3	5

*Tableau 4. 6 Formulations utilisées pour étudier l'influence de la concentration de SDS sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules de latex obtenus lors de la polymérisation en émulsion de l'acrylate de butyle  $m_{ABu}=10g$ ,  $m_{H_2O}=90g$ ,  $m_{KPS}=0.1g$*

L'examen de la figure 4.11 montre que l'augmentation de la concentration de SDS de 3 à 5g/l, n'influence pas l'évolution du taux de conversion durant la polymérisation en émulsion d'acrylate de butyle.

La différence entre la cinétique de polymérisation en émulsion du styrène et celle de l'acrylate de butyle est due à la différence de mécanisme de nucléation. L'acrylate de butyle est plus hydrophile que le styrène. La nucléation dans le cas d'acrylate de butyle peut être micellaire et homogène. Par contre, dans le cas du styrène, la nucléation prédominante est la nucléation micellaire.



*Figure 4.11 Evolution du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation en émulsion de l'acrylate de butyle pour différentes concentrations de SDS*

En examinant la figure 4.12, nous concluons que la distribution de tailles de particules (entre 50 et 200 nm) est indépendante de la concentration de SDS dans le milieu réactionnel.

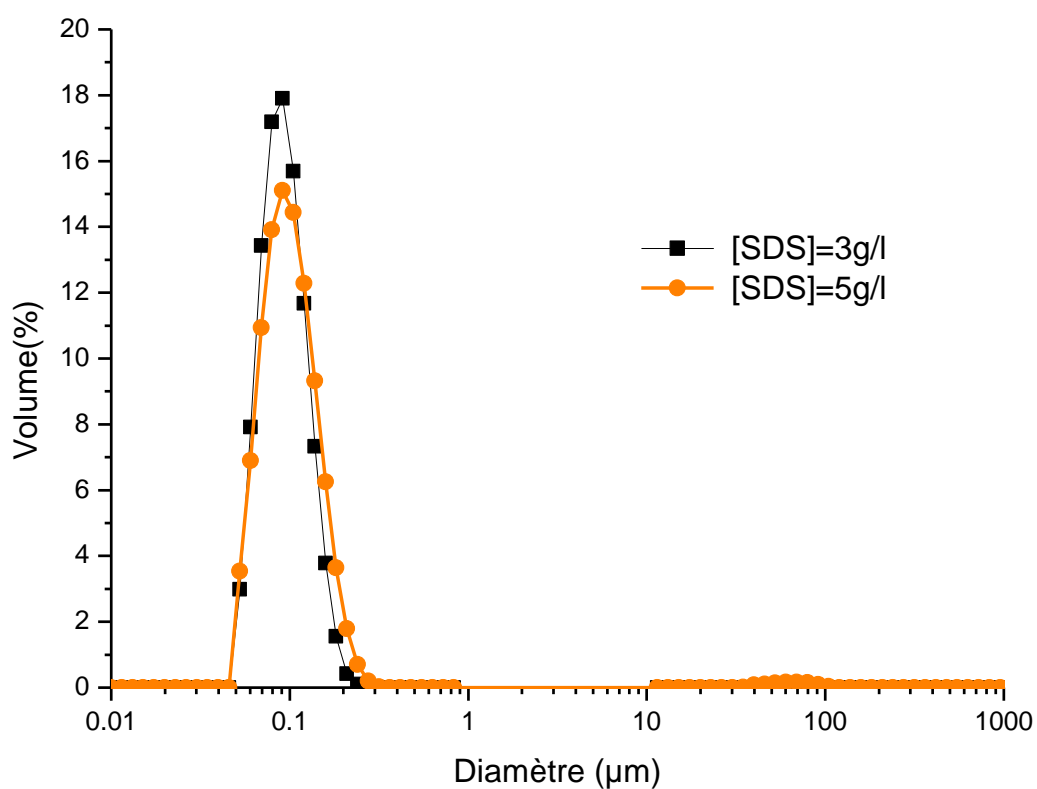


Figure 4.12 Distribution de tailles de particules de latex obtenus à la fin de la polymérisation en émulsion de l'acrylate de butyle pour différentes concentrations de SDS

#### 4.3.2 Expériences réalisées avec des complexes PVA/SDS : Influence du taux d'hydrolyse du PVA

Dans le but d'étudier l'influence de l'utilisation d'un tensioactif macromoléculaire, trois expériences ont été conduites en mode batch, sous une vitesse d'agitation de 200 tours par minute, avec les mêmes masses initiales de monomère, d'amorceur et d'eau mais avec différentes compositions de mélange stabilisant.

Les formulations utilisées dans ces expériences sont présentées sur le Tableau 4. 7.

<i>N° expérience</i>	<i>Exp.15</i>	<i>Exp.16</i>	<i>Exp.17</i>
<i>DH (%)</i>	30	50	89

*Tableau 4. 7 Formulations utilisées afin d'étudier l'influence du taux d'hydrolyse de PVA utilisé sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules de latex obtenus lors de la polymérisation en émulsion de l'acrylate de butyle*

$$m_{ABu}=10g, m_{H_2O}=90g, m_{KPS}=0.1g, [SDS]=5g/l, [PVA]=5g/l$$

La figure 4.13 montre, pour chaque expérience, l'évolution du taux de conversion en fonction du temps. Nous voyons que la cinétique de polymérisation est indépendante du taux d'hydrolyse du PVA utilisé dans le mélange stabilisant et même de la présence de PVA.

En observant la figure 4.14, nous constatons que le PVA<sub>89%</sub> perturbe légèrement la distribution de tailles de particules. L'utilisation de PVA<sub>50%</sub> provoque une distribution bimodale avec une quantité non négligeable d'agrégats.

Le PVA<sub>30%</sub> n'est pas un bon stabilisant, ce polymère a tendance à faire des complexes avec le SDS dans la phase aqueuse. Ceci modifie fortement la nature des stabilisants présents à la surface des particules formées. Une forte agrégation donne des particules dont les tailles dans la zone de 1µm à 10µm.

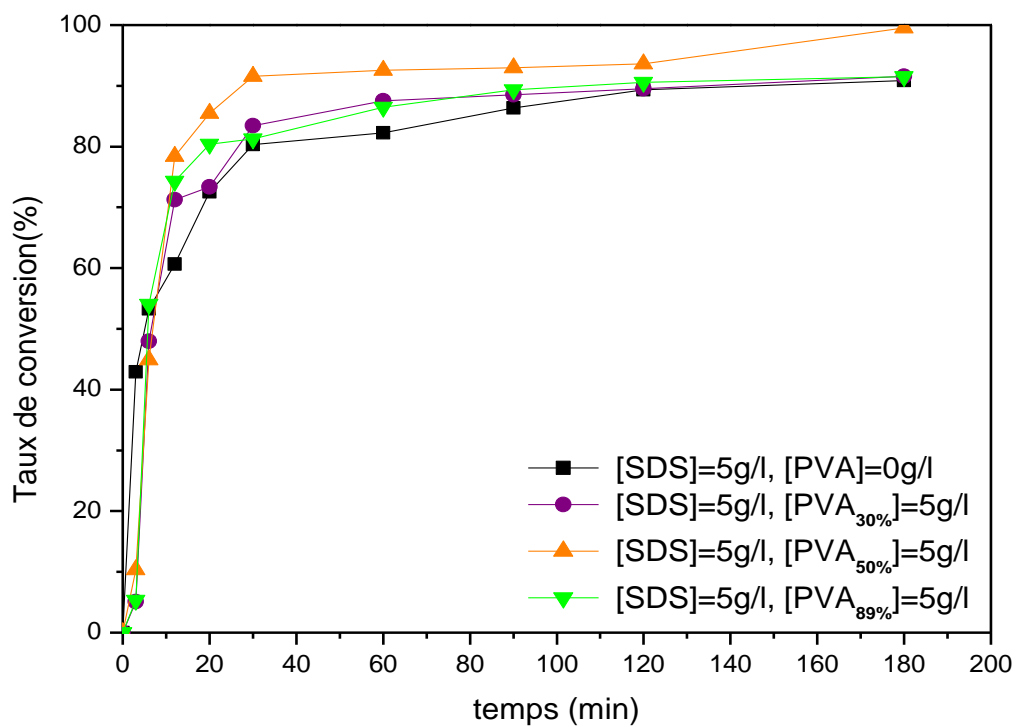


Figure 4.13 Evolution du taux de conversion en fonction de temps de la polymérisation en émulsion de l'acrylate de butyle pour différentes compositions du mélange stabilisant

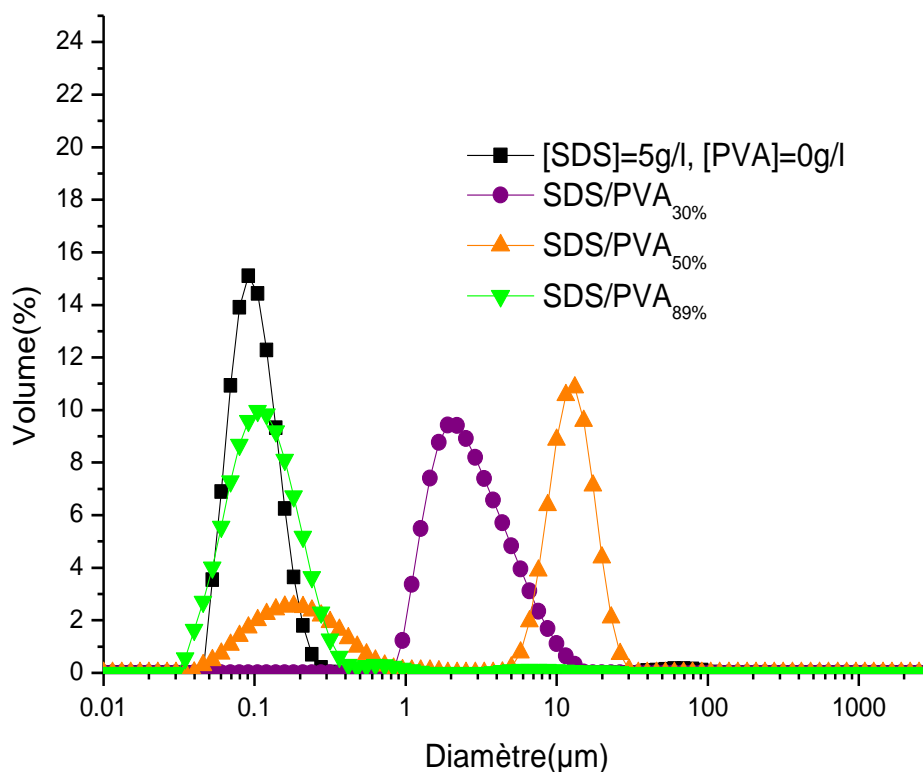


Figure 4.14 Distribution de tailles de particules de latex obtenus à la fin de la polymérisation en émulsion de l'acrylate de butyle pour différentes compositions du mélange stabilisant  
 $[PVA]=5g/l$ ,  $[SDS] = 5g/l$

Il faut remarquer que bien que les cinétiques de réaction soient comparables, des différences très importantes existent dans les distributions de tailles de particules obtenues, selon la nature du polymère employé. Ceci fait clairement apparaître la nécessité, pour aller plus loin dans la compréhension, d'un suivi de la distribution de tailles durant la totalité de la réaction. Ce suivi permet de vérifier s'il y a coagulation pendant la polymérisation.

#### 4.4 Copolymérisation en émulsion du système styrène et acrylate de butyle en présence d'un mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/SDS)

Les procédés étudiés sont des procédés en batch. La cinétique est suivie par gravimétrie. Les tailles des particules formées et leur distribution dans le latex final sont suivies par granulométrie.

Afin d'étudier l'influence de la composition du mélange initiale des monomère sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules du latex final, trois expériences sont réalisées dont les formulations sont indiquées dans le Tableau 4. 8 (mode opératoire §4.2.2.2)

<i>N° expérience</i>	<i>Exp.18</i>	<i>Exp.19</i>	<i>Exp.20</i>
<i>m<sub>Sty</sub> (g)</i>	2.5	5	7.5
<i>m<sub>ABu</sub> (g)</i>	7.5	5	2.5

*Tableau 4. 8 Formulations utilisées afin d'étudier l'influence de la composition de mélange stabilisant (SDS/PVA50%) sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules de latex obtenus lors de la copolymérisation en émulsion du styrène et de l'acrylate de butyle mH<sub>2</sub>O =90g, mKPS=0.1g, [SDS]=5g/l, [PVA<sub>50%</sub>]=5g/l*

La figure 4.15 montre l'évolution du taux de conversion en fonction du temps d'expérience (comparés avec les résultats obtenus dans le cas de la homopolymérisation de styrène ou d'acrylate de butyle dans les mêmes conditions). Nous avons trouvé que la vitesse de réaction et le taux de conversion augmentent avec la proportion d'acrylate de butyle dans le mélange des monomères.



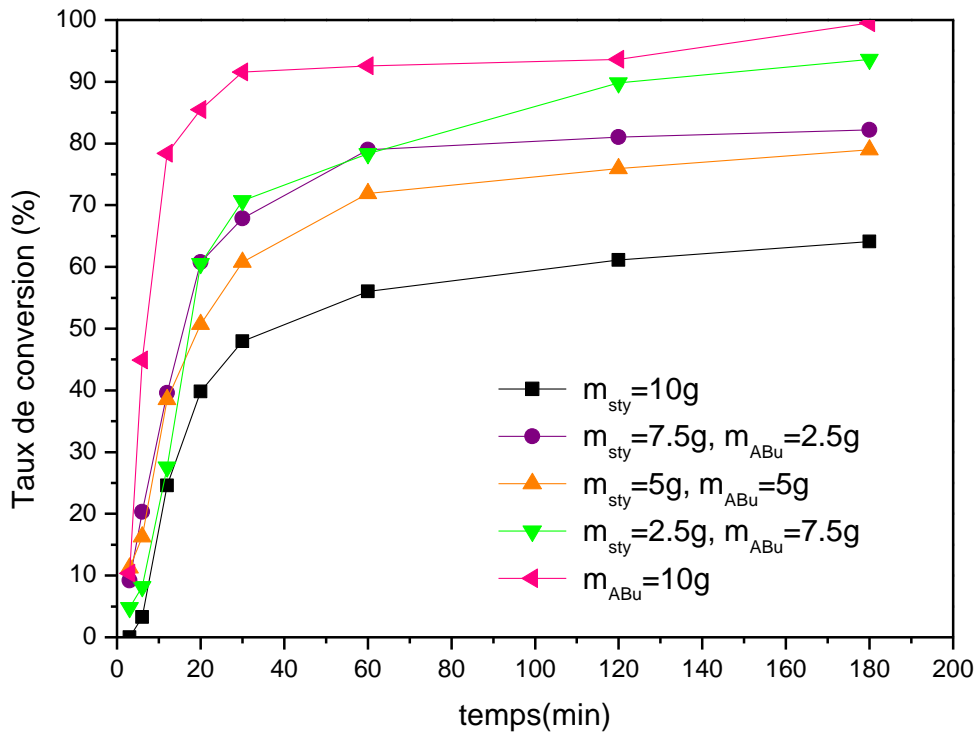


Figure 4.15 Evolution du taux de conversion en fonction du temps de copolymérisation en émulsion du styrène et de l'acrylate de butyle en présence d'un mélange stabilisant ( $SDS/PVA_{50\%}(5g.l^{-1}/5g.l^{-1})$ ) pour différentes compositions initiales de mélange de monomères

La figure 4.16 montre les distributions de tailles de particules des latex obtenus à la fin des expériences décrites ci-dessus. En présence d'acrylate de butyle dans le mélange des monomères, nous obtenons soit une double population de particules (b) soit une forte aggrégation (c) et (d).

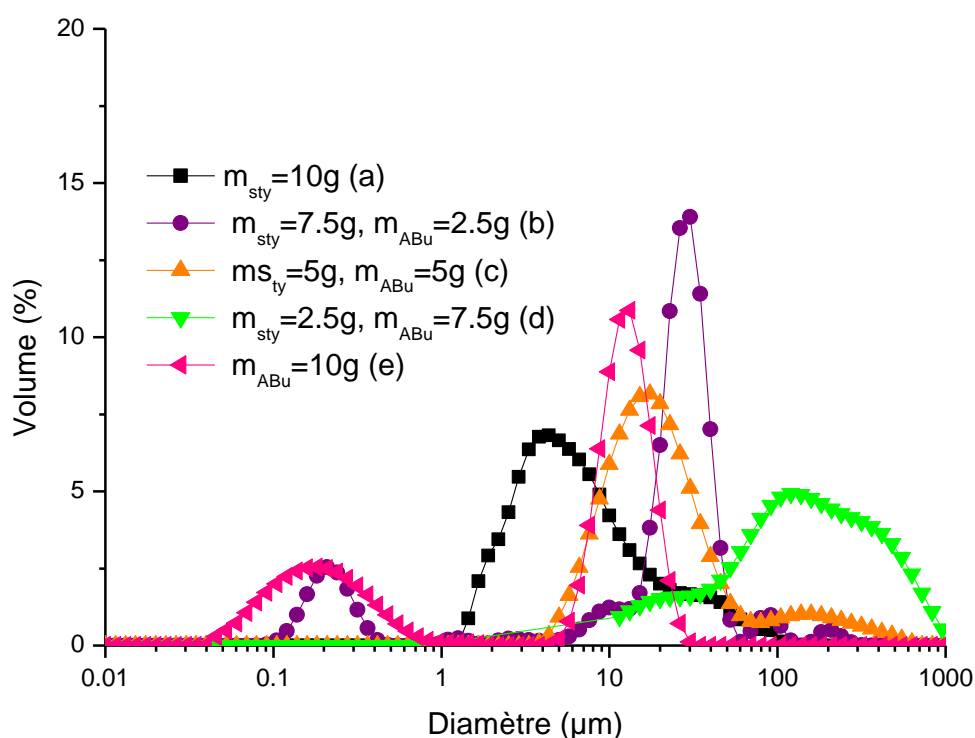


Figure 4.16 Distribution de tailles de particules de latex obtenus à la fin de la (co)polymérisations en émulsion du styrène et de l'acrylate de butyle en présence d'un mélange stabilisant (SDS/PVA<sub>50%</sub>(5g.l<sup>-1</sup>/5g l<sup>-1</sup>)) pour différentes compositions du mélange des monomère :

(a)  $m_{sty}=10g$ , (b)  $m_{sty}=7.5g$  et  $m_{ABu}=2.5g$ , (c)  $m_{sty}=5g$  et  $m_{ABu}=5g$ , (d)  $m_{sty}=2.5g$  et  $m_{ABu}=7.5g$ , (e)  $m_{ABu}=10g$

Nous voyons ici le rôle de la nature du monomère utilisé et en particulier l'importance de sa polarité sur le déroulement de la polymérisation en émulsion, tant en ce qui concerne les processus réactionnels que dans les aspects de stabilisation colloïdale. D'autres expériences sont nécessaires pour préciser les tendances et il ne nous est pas possible de conclure ici car il y a trop de paramètres qui varient.

## 4.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'utilisation des complexes copolymères poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA)/laurylsulfate de sodium (SDS) comme stabilisants en polymérisation en émulsion. Plus particulièrement nous avons détaillé l'influence du taux d'hydrolyse du PVA sur la cinétique de conversion du monomère et la distribution de tailles de particules du latex final.

Les différents essais ont montré que quelle que soit la composition de (PVA/SDS), la cinétique reste sensiblement la même. Le taux d'hydrolyse de ces copolymères (PVA) a une influence majeure sur la stabilité des latex préparés ; plus le taux d'hydrolyse du PVA est faible, plus l'agrégation est importante.

Nous avons constaté que, pour les polymérisations stabilisées par le mélange (PVA<sub>89%</sub>/SDS), plus on augmente la proportion de SDS, plus la conversion et la vitesse de réaction sont importantes et les particules sont plus petites.

Selon les expériences réalisées avec le mélange (PVA<sub>50%</sub>/SDS), l'addition du PVA<sub>50%</sub> à une solution de SDS dont la concentration est inférieure à la CMC, aide à former des micelles et permet de démarrer la polymérisation. Cependant les particules du latex final ont tendance à s'agréger fortement.

L'utilisation d'un mélange (PVA<sub>30%</sub>/SDS) comme stabilisant provoque une diminution légère du taux de conversion en fin de polymérisation et élargit la distribution de tailles de particules.

La copolymérisation du styrène et de l'acrylate de butyle a été abordée brièvement en utilisant le complexe (PVA<sub>50%</sub>/SDS) à une seule composition. Nous avons trouvé que la vitesse de réaction et le taux de conversion augmentent avec la proportion d'acrylate de butyle dans le mélange des monomères. La présence d'acrylate de butyle dans le mélange des monomères provoque soit une double population de particules soit une forte agrégation. Ces premières expériences mettent en évidence l'importance de la polarité du monomère sur l'efficacité des mélanges PVA/SDS à stabiliser les dispersions. D'autres expériences sont nécessaires pour identifier des tendances nettes.



*Chapitre 5 : Polymérisation en  
miniémulsion*



## 5.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous examinerons l'influence de la nature du tensioactif et de la composition de mélange stabilisant (SDS/PVA) sur la cinétique de la polymérisation et sur les tailles de particules des latex obtenus lors de la polymérisation en miniémulsion de styrène et d'acrylate de butyle. Afin de préparer les miniémulsions, nous avons utilisé une procédure d'émulsification par sonification. Cette technique permet de disperser la totalité du monomère introduit et d'obtenir des gouttelettes de faibles tailles (50-500 nm). A l'intérieur de ces gouttelettes, une réaction de polymérisation se produira. Dans le but d'entraver le mûrissement d'Ostwald, nous utilisons l'hexadécane comme costabilisant (§1.3.2.1).

## 5.2 Polymérisation en miniémulsion de Styrène

### 5.2.1 Expériences réalisées sans PVA : Influence de la concentration de SDS

Les procédés étudiés sont réalisés en mode batch. La cinétique est suivie par gravimétrie. Les tailles des particules formées et leur distribution dans le latex final sont suivies par granulométrie laser (voir Chapitre 2).

En polymérisation en miniémulsion, la plupart du tensioactif est adsorbé sur les gouttelettes de monomère et peu de molécules sont libres pour former des micelles ou pour stabiliser des particules nucléées dans la phase aqueuse.

Quatre expériences ont été conduites sous une vitesse d'agitation de 200 tours par minute avec les mêmes masses initiales du monomère, d'amorceur et d'eau mais avec différentes concentrations de SDS, dont une est inférieure à la CMC ( $CMC_{SDS} = 2.34\text{g/l}$ ).

N° expérience	Exp.1	Exp.2	Exp.3	Exp.4
SDS (g/l)	2	3	5	6

Tableau 5. 1 Formulations utilisées pour étudier l'influence de la concentration de SDS sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules de latex obtenus lors de la polymérisation en miniémulsion du styrène  $m_{sty}=10\text{g}$ ,  $m_{Hex}=0.4\text{g}$ ,  $m_{H_2O}=90\text{g}$ ,  $m_{KPS}=0.1\text{g}$ ,  $temps_{sonification}=240\text{ s}$

Nous avons utilisé le mode opératoire présenté dans le paragraphe 2.4.2. Le costabilisant est l'hexadécane. Afin d'obtenir des gouttelettes de faibles tailles (50-100nm), la

prémulsion est traitée par ultrasonification. Le nombre de cycles actifs est fixé à 50% d'amplitude et la puissance de sortie à 70% d'amplitude pendant 240 s.

La figure 5.1 présente pour chaque expérience l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation.

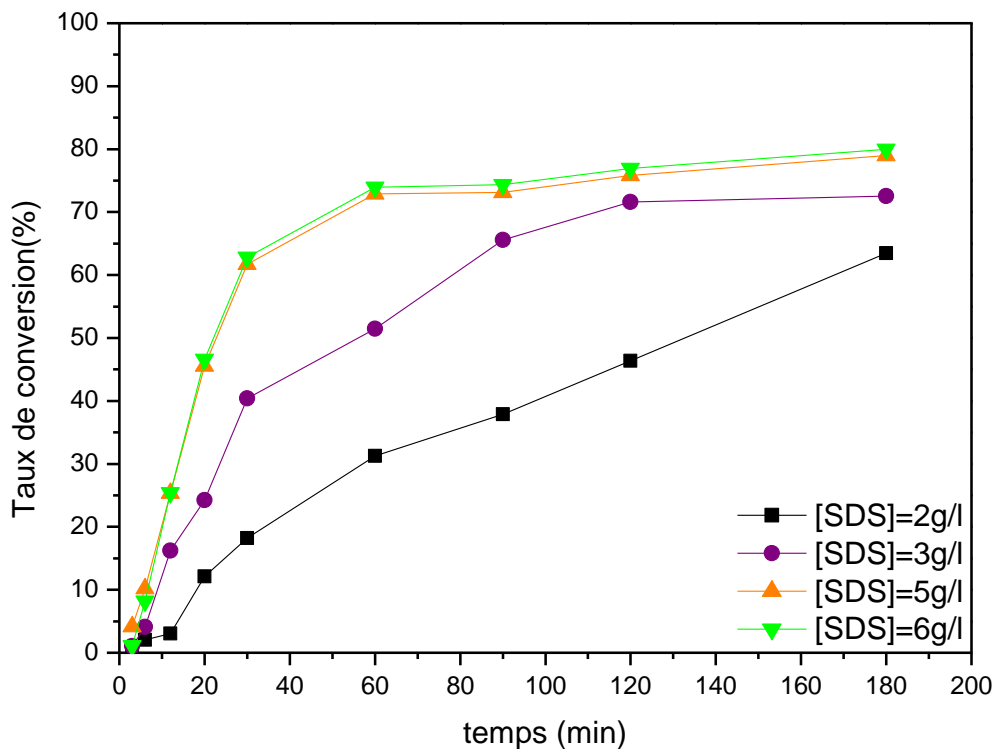


Figure 5.1 Evolution de taux de conversion en fonction du temps de polymérisation en miniémulsion du styrène pour différentes concentrations initiales de SDS

A la différence de la polymérisation en émulsion, la polymérisation en miniémulsion démarre même si la concentration de SDS est inférieure à la CMC puisque ce sont les gouttes qui sont directement nucléées.

Nous voyons bien que la vitesse de polymérisation et le taux de conversion sont d'autant plus importants que la concentration d'émulsifiant est élevée jusqu'à environ 2 fois la CMC. Puis le profil de conversion en fonction du temps devient identique. La stabilité des gouttelettes de monomère est améliorée par l'augmentation de la concentration de SDS. Par conséquent, un nombre plus élevé de lieux de réaction (particules) est disponible pour consommer le monomère..



La figure 5.2 montre la distribution de tailles de particules des latex obtenus à la fin des expériences. La distribution de tailles de particules est plus étroite [de (40-200nm) à (50-150nm)] avec l'augmentation de la concentration de SDS de 2g/l à 6g/l. Ceci est dû à la réduction de la coalescence entre les gouttelettes de monomère ou les particules de polymère avec l'accroissement de la concentration du tensioactif. Ceci augmente la stabilité colloïdale du latex final. Ces observations sont en accord avec les résultats obtenus par plusieurs auteurs de la littérature (Guangwei Jia, 2006) (Landfester, 2003).

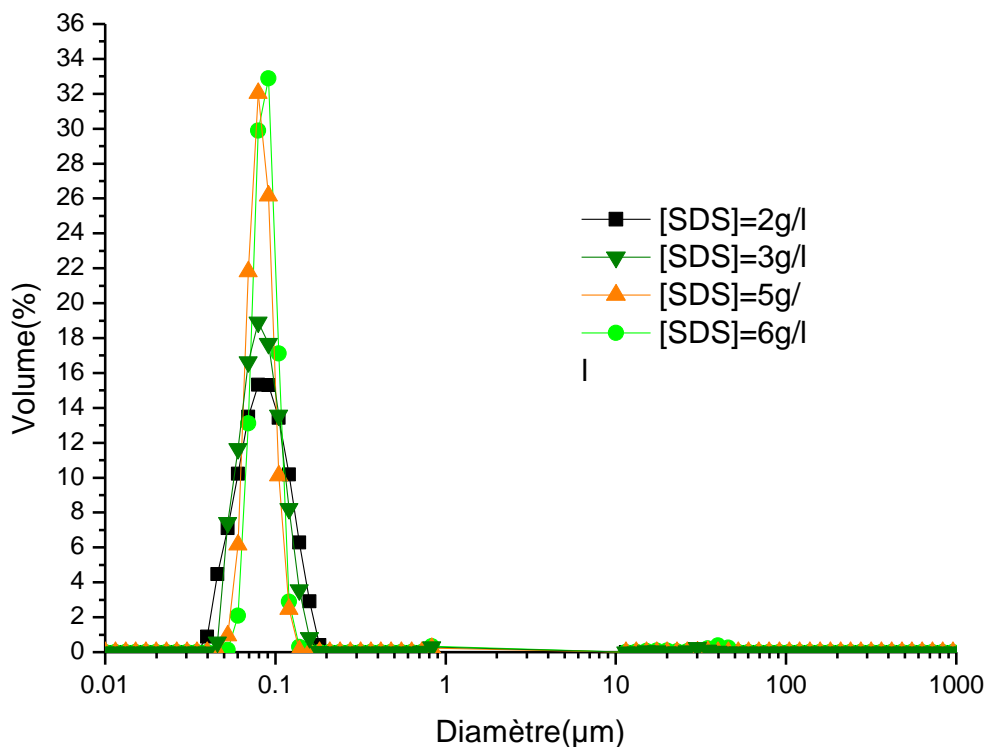


Figure 5.2 Distribution de tailles de particules de latex obtenus à la fin de la polymérisation en miniémulsion du styrène à différentes concentrations de SDS

## 5.2.2 Expériences réalisées avec des complexes PVA/SDS

### 5.2.2.1 Influence du taux d'hydrolyse de PVA

Trois expériences ont été conduites en mode batch, sous une vitesse d'agitation de 200 tours par minute avec les mêmes masses initiales de monomère, d'initiateur et d'eau mais avec différentes compositions du mélange stabilisant (PVA/SDS).

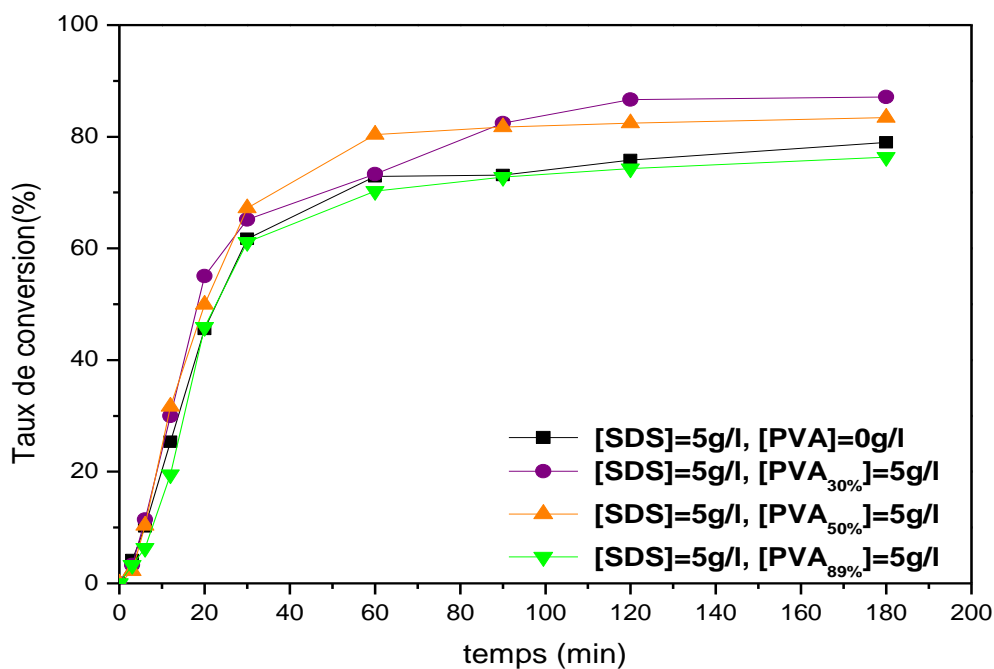
Les formulations utilisées dans ces expériences sont indiquées dans le Tableau 5. 2.

<i>N° expérience</i>	<i>Exp.5</i>	<i>Exp.6</i>	<i>Exp.7</i>
<i>DH(%)</i>	30	50	89

Tableau 5. 2 Formulations utilisées afin d'étudier l'influence de l'utilisation de PVA à différents taux d'hydrolyse sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules de latex obtenus lors de la polymérisation en miniémulsion du styrène  $m_{sty}=10g$ ,  $m_{Hex}=0.4g$ ,  $m_{H_2O}=90g$ ,  $m_{KPS}=0.1g$ ,  $[SDS]=5g/l$ ,  $[PVA]=5g/l$ ,  $temps_{sonification}=540s$

Nous avons suivi le mode opératoire expliqué dans le paragraphe 2.4.2, sauf que pour préparer la miniémulsion, le nombre de cycles actifs de l'ultrasonification est fixé à 70% d'amplitude et la puissance de sortie à 80% d'amplitude pendant 540 s.

En examinant la figure 5.3, nous trouvons qu'en cas d'utilisation de PVA en combinaison avec le SDS comme stabilisant de polymérisation en miniémulsion du styrène, la vitesse de réaction est environ indépendante du taux d'hydrolyse du PVA. Mais la conversion augmente légèrement lorsque le PVA est de moins en moins hydrolysé. Le SDS est anionique, le PVA est de plus en plus hydrophile quand son taux d'hydrolyse augmente. L'effet de complexation est vraisemblablement plus fort si le PVA est peu hydrolysé.



*Figure 5.3 Evolution de taux de conversion en fonction de temps de la polymérisation en miniémulsion du styrène pour différentes compositions de mélange stabilisant*

Le SDS interagit avec le PVA, ce qui change la solubilité de ce dernier dans le milieu réactionnel. L'analyse de la figure 5.4 montre que l'utilisation du PVA influence la stabilité colloïdale du latex obtenu. En considérant que la cinétique de réaction n'est pas influencée par le taux d'hydrolyse de PVA, nous concluons que les particules ont la même distribution de tailles pendant la polymérisation. Mais la capacité de PVA à entraver la coalescence entre les particules est influencée par le taux d'hydrolyse.

En polymérisation en miniémulsion, l'abstraction d'hydrogène pour former des radicaux de PVA, est faite des molécules de PVA qui adsorbent sur les gouttelettes de monomère. Ces radicaux peuvent facilement avoir un accès pour se greffer au monomère. Les grades de PVA qui sont moins hydrolysés favorisent la formation d'associats qui sont moins accessibles par les radicaux de sulfate ou par les oligoradicaux, ceci réduit la quantité de PVA greffée sur les particules.

L'utilisation de mélange stabilisant (PVA<sub>89%</sub>/SDS) donne des particules dont la distribution est légèrement supérieure à celle dans le cas du SDS seul. De plus elle est beaucoup plus large (50 à 400 nm).

L'utilisation de PVA<sub>50%</sub> en combinaison avec le SDS augmente légèrement la taille moyenne des particules et la distribution est beaucoup plus étroite que le cas précédent. Nous notons la présence d'autres populations de particules de diamètres supérieurs. Cependant, leur proportion en volume dans l'échantillon est nettement inférieure aux particules dont la taille avoisinée 100 nm. Par contre, la présence de PVA<sub>30%</sub> avec le SDS dans le mélange stabilisant donne une distribution multimodale des tailles des particules avec des diamètres beaucoup plus élevés (1-20 $\mu$ m). Cela peut être interprété par la tendance de PVA<sub>30%</sub> à former des complexes avec de SDS. Ces associats (SDS/ PVA<sub>30%</sub>) se mettent très proches de la surface des particules, ce qui réduit son efficacité pour comme stabilisant et modifie la stabilité colloïdale de latex final.

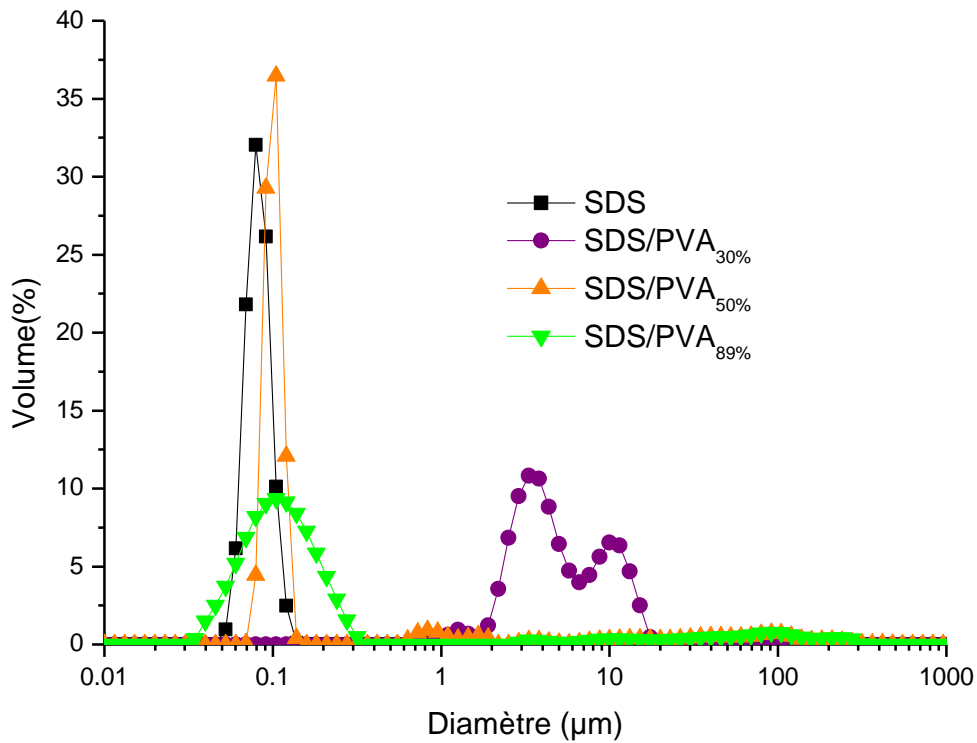


Figure 5.4 Distribution de tailles de particules de latex obtenus à la fin de la polymérisation en miniémulsion du styrène pour différentes compositions de mélange stabilisant  $[SDS]=5\text{g/l}$ ,  $[PVA]=5\text{g/l}$

### 5.2.2.2 Influence de la composition du mélange stabilisant (PVA<sub>89%</sub>/SDS)

Afin d'étudier l'influence de l'utilisation de PVA<sub>89%</sub> comme stabilisant de la polymérisation en miniémulsion du styrène, une série d'expériences a été réalisée dont les formulations sont indiquées dans Tableau 5. 3.

N° expérience	Exp.8	Exp.9	Exp.10	Exp.11	Exp.12
$[PVA_{89\%}] \text{ g/l}$	10	9	7	4	1
$[SDS] \text{ g/l}$	0	1	3	6	9

Tableau 5. 3 Formulations utilisées afin d'étudier l'influence de la composition de mélange stabilisant (PVA<sub>89%</sub>/SDS) sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules de latex obtenus lors de la polymérisation en miniémulsion de styrène  $m_{\text{sty}}=10\text{g}$ ,  $m_{\text{Hex}}=0.4\text{g}$ ,  $m_{\text{H}_2\text{O}}=90\text{g}$ ,  $m_{\text{KPS}}=0.1\text{g}$ ,  $\text{temps}_{\text{sonification}}=540\text{s}$

Les évolutions du taux de conversion en fonction du temps de réaction de polymérisation en miniémulsion à différentes compositions du mélange stabilisant ( $PVA_{89\%}/SDS$ ) sont présentées sur la figure 5.5 (a).

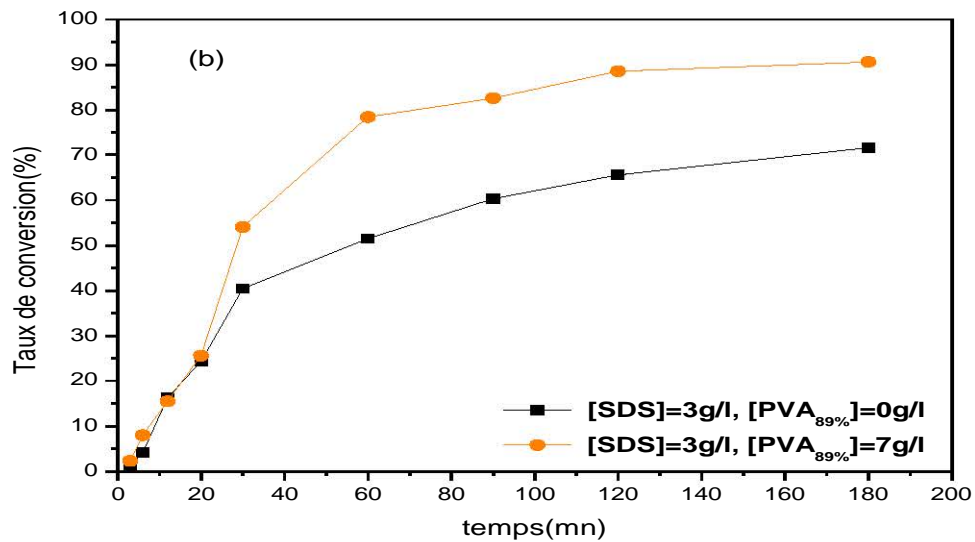
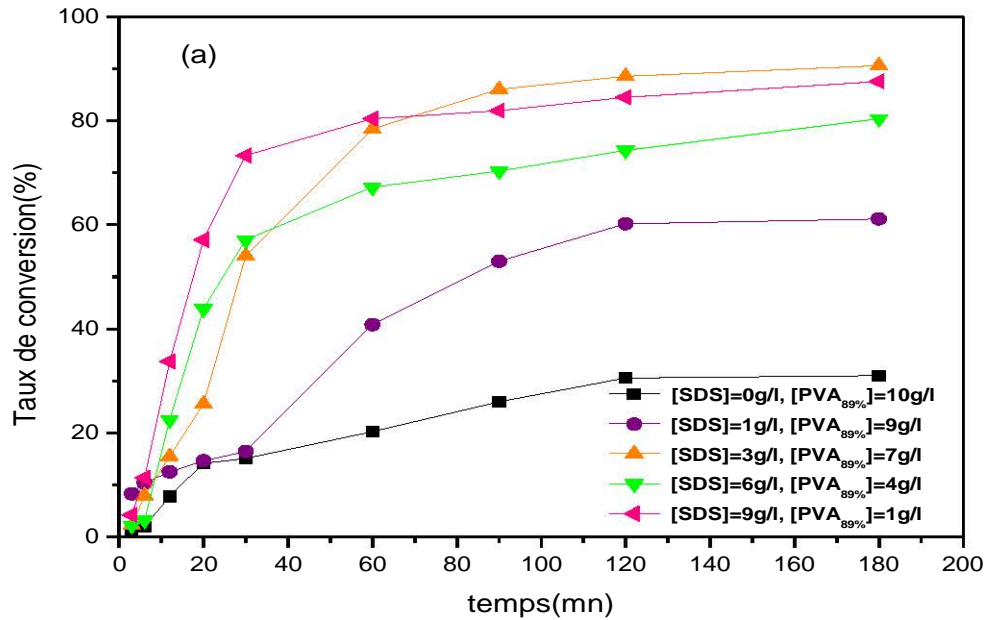


Figure 5.5 Evolution du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation en miniémulsion du styrène pour différentes compositions de mélange stabilisant ( $PVA_{89\%}/SDS$ )

La conversion finale et la vitesse de polymérisation sont dépendantes de la concentration de SDS dans le mélange stabilisant. La présence de SDS améliore la stabilité des particules générées. Ce qui augmente le nombre des particules nucléés et accélère la consommation de monomère (figure 5.5 (a)).

La figure 5.5 (b) montre une comparaison entre les évolutions du taux de conversion de deux expériences. Une qui est faite avec du SDS seul à une concentration égale à 3g/l (proche de la CMC) et une autre est réalisée après ajout de PVA<sub>89%</sub> (7g/l) au mélange stabilisant. A la différence de ce que nous avons vu dans le paragraphe 5.2.2.1, nous observons que l'ajout de PVA<sub>89%</sub> augmente la conversion finale et la vitesse de réaction. Cela indique que le PVA interagit avec le SDS et améliore la stabilité de la miniémulsion. La consommation de monomère est augmentée du fait que le nombre de lieux de polymérisation (les particules) accroit.

La figure 5.6 présente les distributions de tailles des particules des latex obtenus de différentes expériences réalisées à différentes compositions du mélange stabilisant (SDS/PVA<sub>89%</sub>). Nous constatons que la taille moyenne des particules diminue considérablement avec l'augmentation de la quantité de SDS dans ce mélange. En ajoutant le PVA<sub>89%</sub>, nous avons toujours eu une distribution des tailles des particules plus large par rapport à celle que nous avons obtenue dans le cas du SDS seul (§5.1).

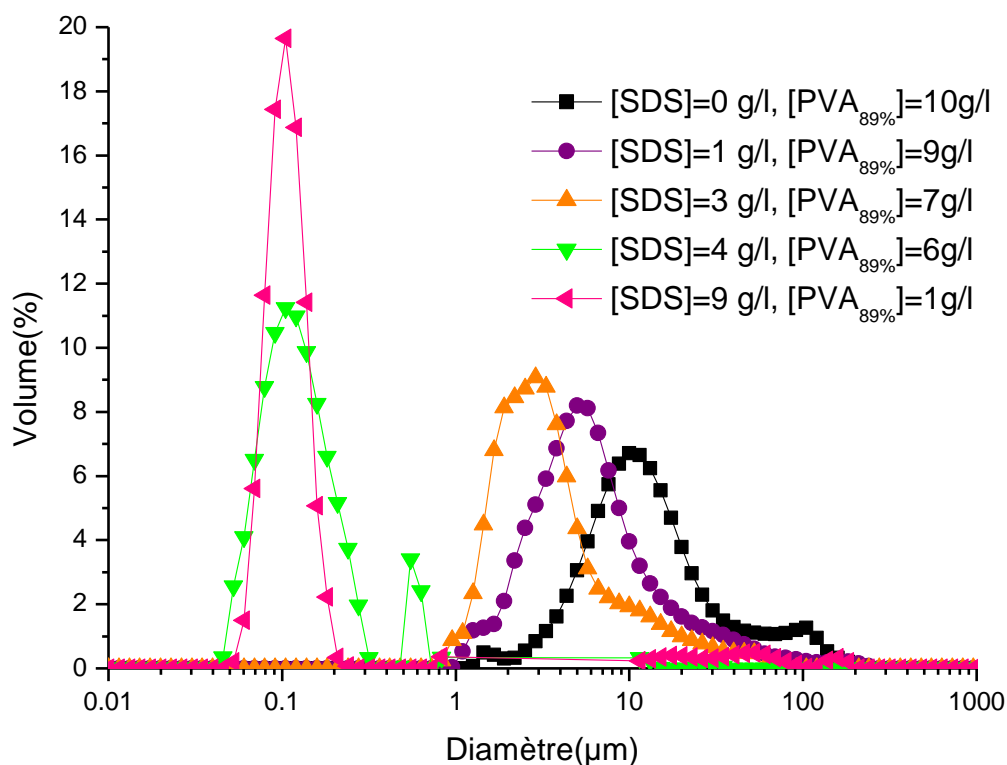


Figure 5.6 Distribution de tailles de particules de latex obtenus à la fin de la polymérisation en miniémulsion du styrène pour différentes compositions de mélange stabilisant (PVA<sub>89%</sub>/SDS)

### 5.2.2.3 Influence de la composition du mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/SDS)

Des expériences ont été faites en suivant le même mode opératoire décrit dans le paragraphe 5.2.2.1 mais en utilisant des mélanges stabilisants (PVA<sub>50%</sub>/SDS) à différentes compositions (les formulations sont indiquées dans le Tableau 5. 4).

N° expérience	Exp.13	Exp.14
[PVA <sub>50%</sub> ] g/l	7	4
[SDS] g/l	3	6

Tableau 5. 4 Formulations utilisées afin d'étudier l'influence de la composition de mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/SDS) sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules de latex obtenus lors de la polymérisation en miniémulsion du styrène  $m_{sty}=10g$ ,  $m_{Hex}=0.4g$ ,  $m_{H_2O}=90g$ ,  $m_{KPS}=0.1g$ ,  $temps_{sonification}=540s$

Les résultats sont comparés avec les résultats obtenus dans le cas du SDS seul (§5.1).

Nous voyons (sur la figure 5.7) que l'utilisation de mélange stabilisant ( $PVA_{50\%}/SDS$ ) accélère la polymérisation et donne un taux de conversion final plus élevé par rapport à celui obtenu dans le cas du SDS seul. Il est à noter qu'au-delà de la  $CMC_{SDS}$ , plus la concentration de SDS est élevée, plus l'influence de l'ajout de  $PVA_{50\%}$  sur la cinétique de réaction est faible. Le complexe SDS/  $PVA_{50\%}$  existe dans tous les cas mais le  $PVA_{50\%}$  monopolise plus le tensioactif quand la concentration de SDS est égale à 3g/l par rapport à 5g/l.

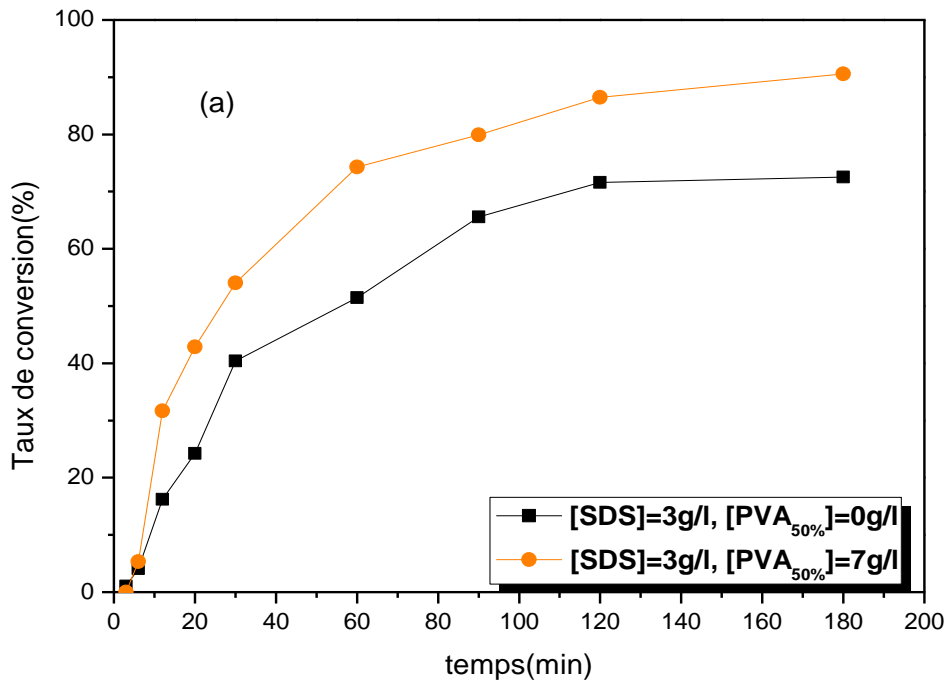


Figure 5.7 (a) Evolution du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation en miniémulsion du styrène stabilisée par (Noir : SDS seul, Orange : un mélange stabilisant ( $PVA_{50\%}/SDS$ ))



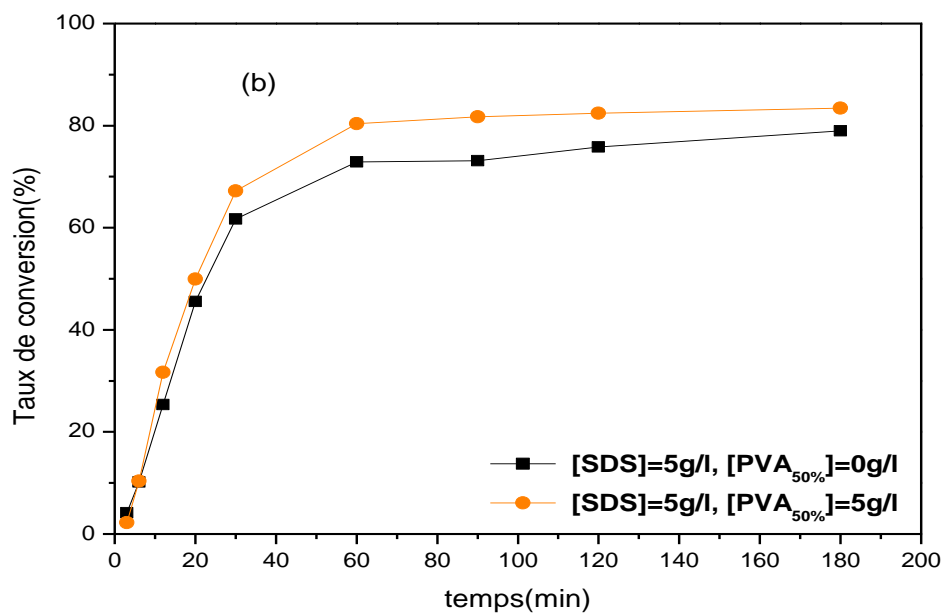


Figure 5.7 (b) Evolution du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation en miniémulsion du styrène stabilisée par (Noir : SDS seul, Orange : un mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/SDS))

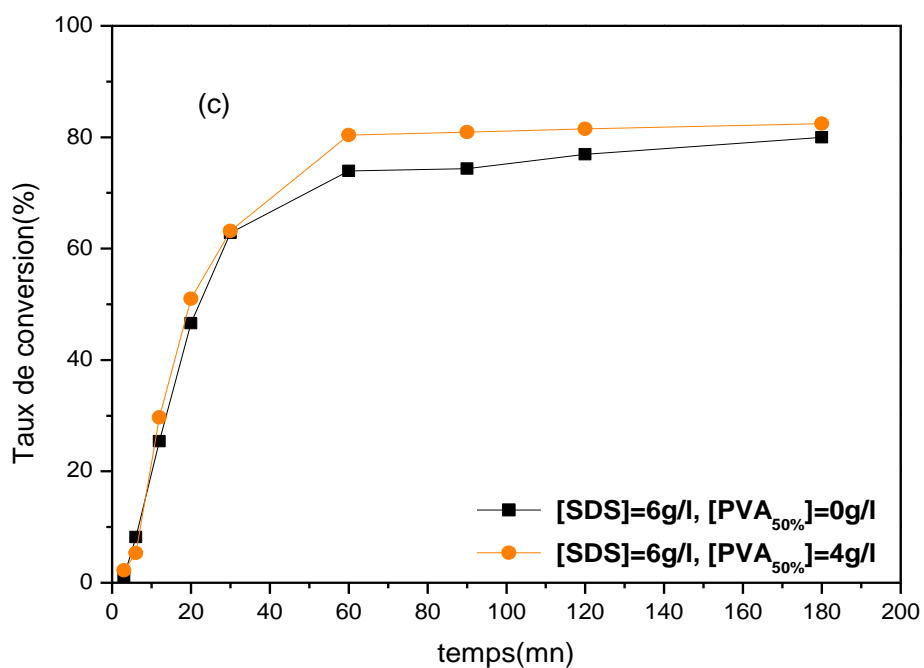


Figure 5.7 (c) Evolution du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation en miniémulsion du styrène stabilisée par (Noir : SDS seul, Orange : un mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/SDS))

Sur la figure 5.8. (a), nous constatons une distribution bimodale de tailles des particules et une taille moyenne beaucoup plus élevée que celle obtenue en utilisant le SDS seul (voir §5.2.1). Le complexe PVA<sub>50%</sub>/SDS est présent dans tous ces expériences. La quantité du SDS est insuffisante pour dissocier toutes les associats du PVA<sub>50%</sub>. Ceci réduit la quantité de PVA accessible par les radicaux de sulfate (ou des oligoradicaux) et cause un manque de macrochaînes qui peuvent être greffées à la surface des particules.

En examinant la figure 5.8 ((b) et (c)), nous trouvons que dans les deux cas, la quantité de complexe stabilisant qui couvrent la surface des particules est toujours suffisante pour entraver le phénomène de coalescence.

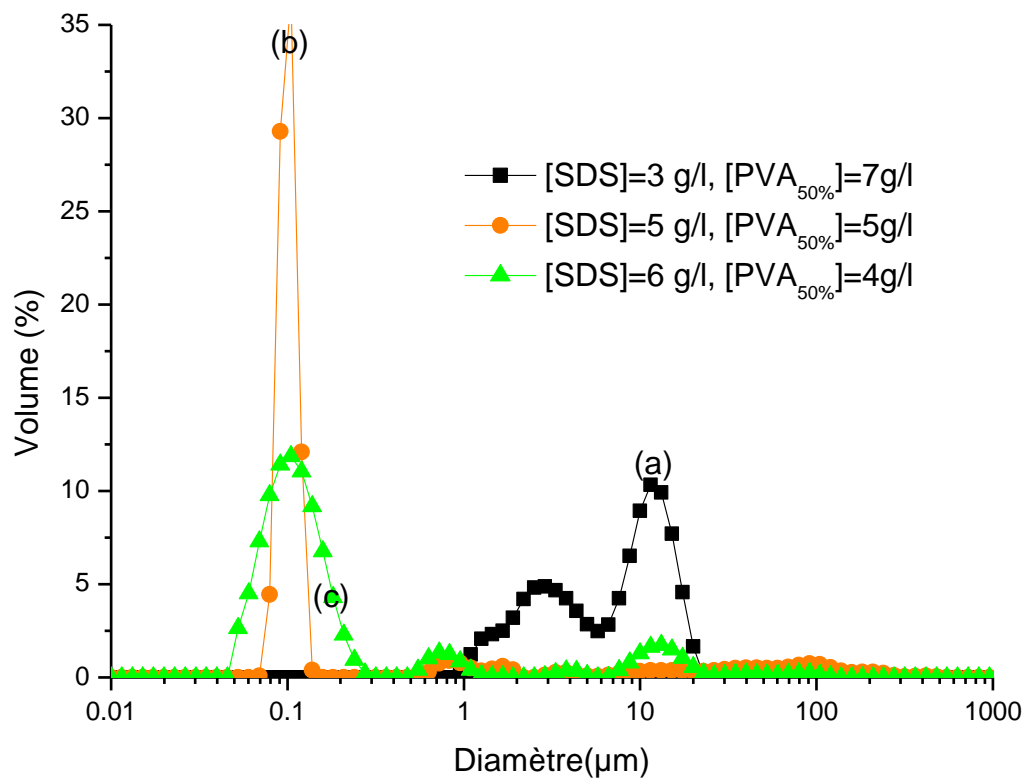


Figure 5.8 Distribution de tailles de particules de latex obtenus à la fin de la polymérisation en miniémulsion du styrène pour différentes compositions de mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/SDS)

D'autres expériences ont été faites en utilisant le mélange (PVA<sub>50%</sub>/SDS) comme stabilisant. Cette fois ci, la concentration de SDS reste toujours inférieure à la CMC. Les formulations utilisées sont présentées dans le Tableau 5. 5

N° expérience	Exp.15	Exp.16
[PVA <sub>50%</sub> ] g/l	2	5
[SDS] g/l	2	2

Tableau 5. 5 Formulations utilisées afin d'étudier l'influence de la composition de mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/SDS) sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules de latex obtenus lors de la polymérisation en miniémulsion du styrène

$$m_{sty}=10g, m_{Hex}=0.4g, m_{H2O}=90g, m_{KPS}=0.1g, temps_{sonification}=540s$$

A la différence de la polymérisation en émulsion, nous voyons que la polymérisation démarre à une concentration de SDS inférieure à la CMC. L'ajout de PVA<sub>50%</sub> à une concentration égale ou supérieure à la concentration de SDS, n'influence pas la cinétique de réaction (la figure 5.9). Par contre, il modifie la stabilité du latex final. Plus la quantité de PVA<sub>50%</sub> ajoutée est élevée, plus la distribution de tailles de particules est décalée vers les valeurs plus faibles.

Le complexe PVA<sub>50%</sub>/SDS n'est pas un bon stabilisant. C'est impliqué dans la stabilité colloïdale de la miniémulsion finale.

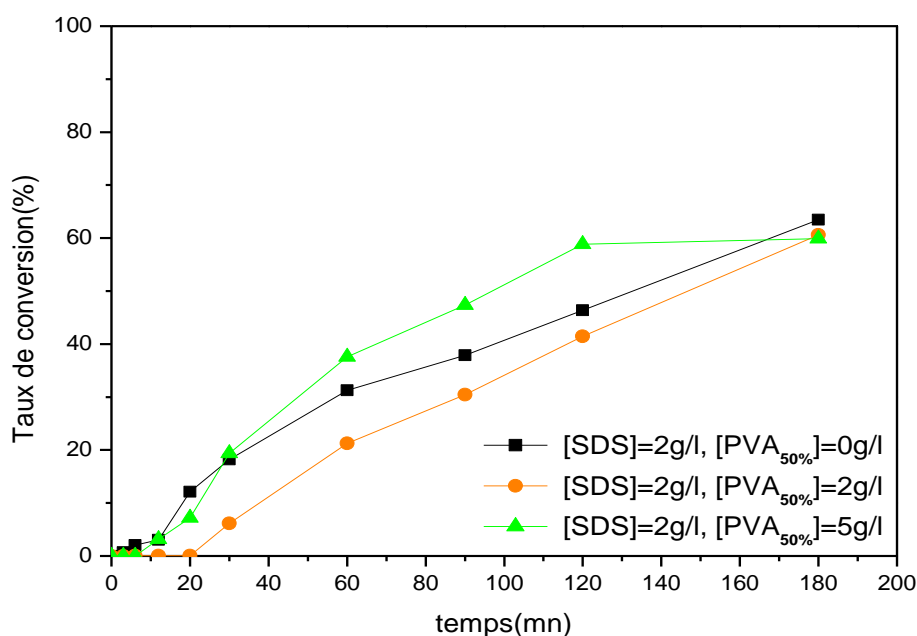


Figure 5.9 Evolution du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation en miniémulsion du styrène pour différentes compositions de mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/SDS)

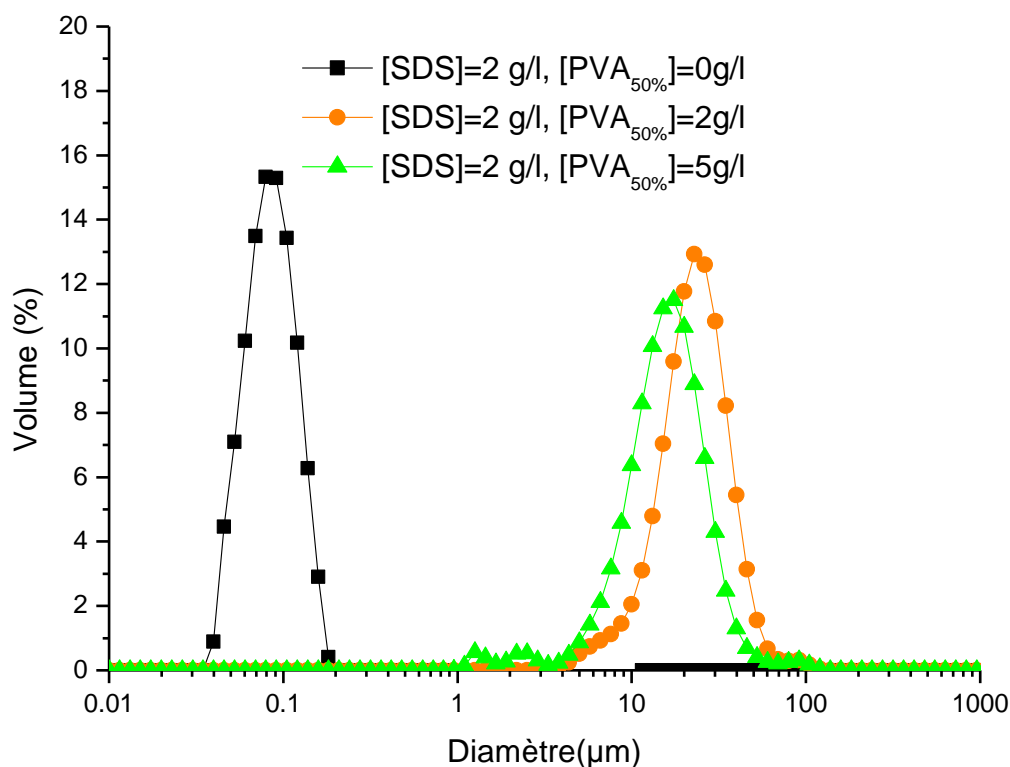


Figure 5.10 Distribution de tailles de particules de latex obtenus à la fin de la polymérisation en miniémulsion du styrène pour différentes compositions de mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/SDS)

#### 5.2.2.4 Influence de la composition du mélange stabilisant (PVA<sub>30%</sub>/SDS)

Une expérience a été faite en suivant le même mode opératoire décrit dans le paragraphe 5.2.2.1 mais en utilisant un mélange stabilisant (PVA<sub>30%</sub>/SDS) selon la formulation décrite dans le Tableau 5. 6. Les résultats obtenus sont comparés à ceux présentés dans le paragraphe 5.2.1.1.

<i>N° expérience</i>	<i>Exp.17</i>
<i>[PVA<sub>30%</sub>] g/l</i>	1
<i>[SDS] g/l</i>	9

Tableau 5. 6 Formulations utilisées afin d'étudier l'influence de la composition de mélange stabilisant (PVA<sub>30%</sub>/SDS) sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules de latex obtenus lors de la polymérisation en miniémulsion du styrène

$$m_{sty}=10g, m_{Hex}=0.4g, m_{H2O}=90g, m_{KPS}=0.1g, temps_{sonification}=540s$$

Nous voyons que l'utilisation de mélange stabilisant ( $PVA_{30\%}/SDS$ ) à différentes compositions ne change pas l'évolution de la polymérisation en miniémulsion du styrène. Par contre, sa présence dans le mélange stabilisant influence clairement la distribution de tailles de particules (figure 5.12). Comme il est noté précédemment, plus la proportion de SDS dans ce mélange est élevée, plus la distribution de tailles des particules est étroite et leur taille moyenne est décalée vers les petites valeurs. Une agrégation de particules est présente pendant la polymérisation, mais en gardant leur individualité. Vers la fin de la réaction les particules s'agrègent et donnent des particules de tailles plus élevées.

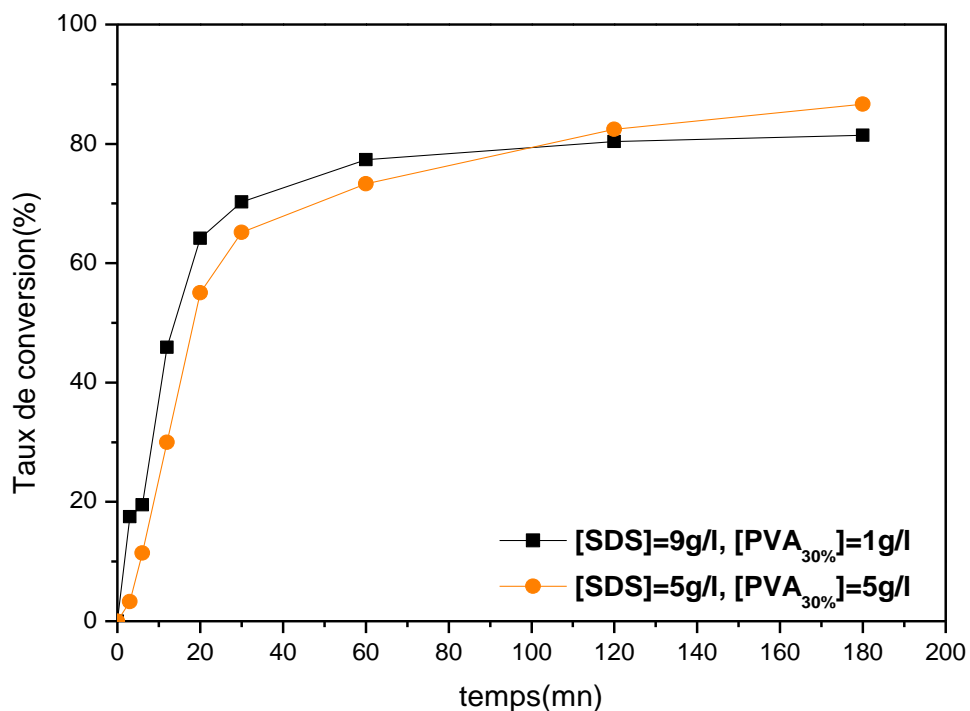


Figure 5.11 Evolution du taux de conversion en fonction du temps de polymérisations en miniémulsion du styrène pour différentes compositions de mélange stabilisant ( $PVA_{30\%}/SDS$ )

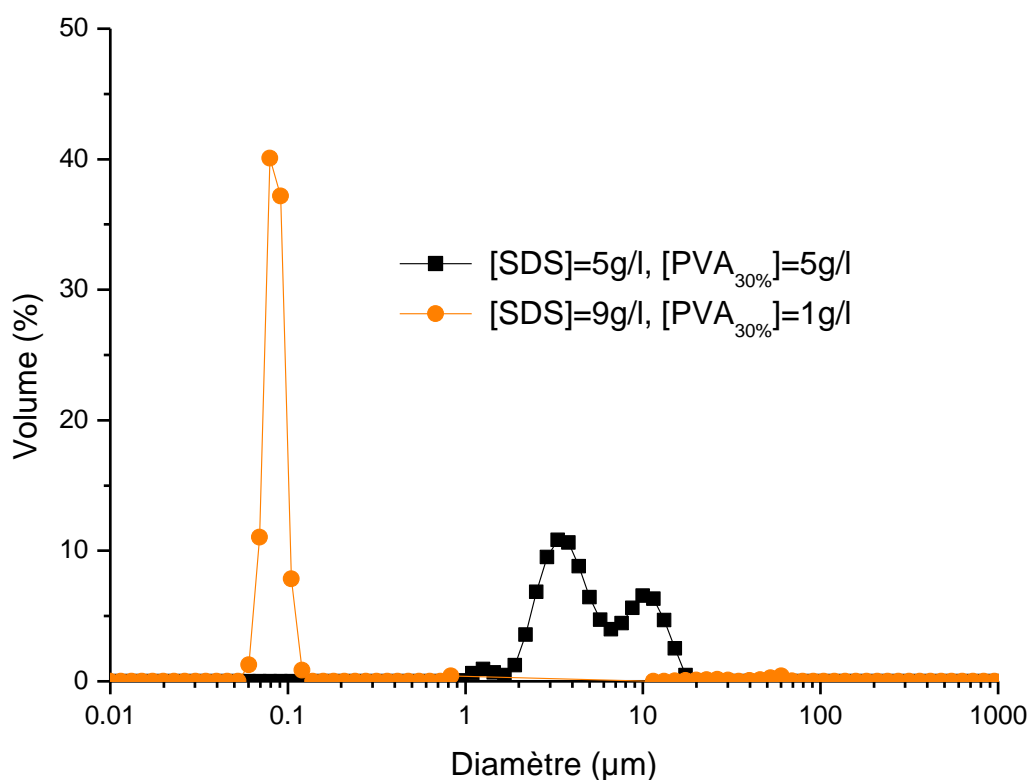


Figure 5.12 Distribution de tailles de particules de latex obtenus à la fin de la polymérisation en miniémulsion du styrène pour différentes compositions de mélange stabilisant (PVA<sub>30%</sub>/SDS)

### 5.3 Polymérisation en miniémulsion d'Acrylate du butyle

#### 5.3.1 Expériences réalisées sans PVA : Influence de la concentration de SDS

Les procédés étudiés sont des procédés en batch. La cinétique est suivie par gravimétrie. Les tailles des particules formées et leur distribution dans le latex final est suivie par granulométrie.

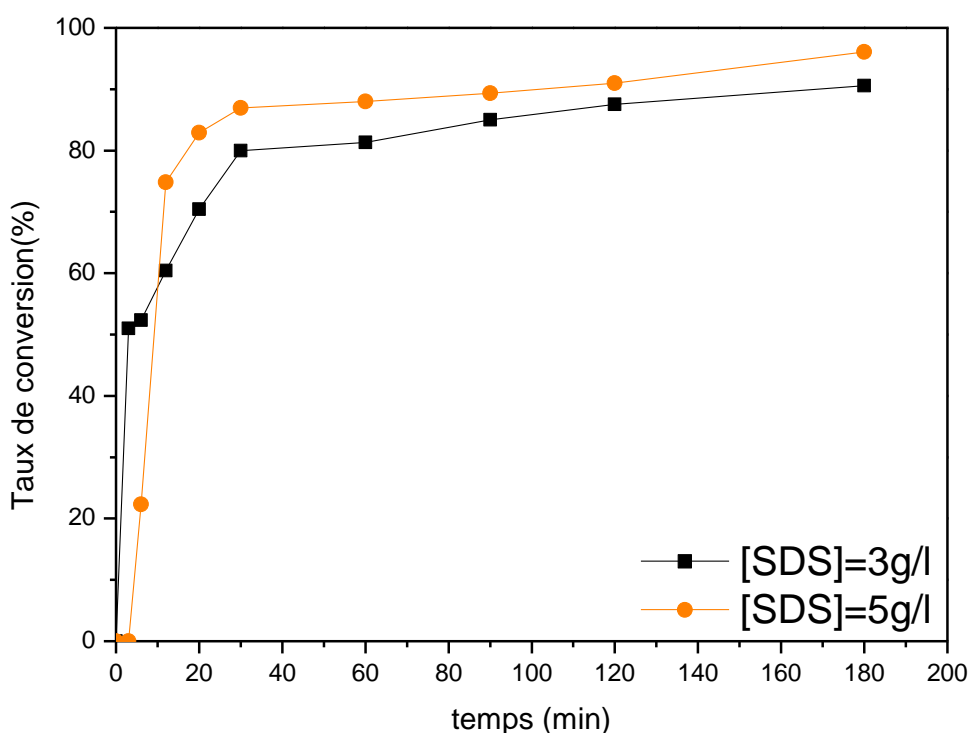
Cette étude vise à analyser l'influence de la concentration de SDS sur la cinétique de polymérisation et sur la distribution de tailles de particules du latex obtenu par polymérisation en miniémulsion de l'acrylate de butyle. A cette fin, deux expériences ont été conduites en mode batch, sous une vitesse d'agitation de 200 tours par minute, avec les mêmes masses initiales de monomère, d'amorceur et d'eau, mais avec différentes masses initiales de SDS. Le Tableau 5. 7 montre les formulations utilisées dans ces expériences qui ont été réalisées selon le mode opératoire présenté dans les paragraphes 2.4.2 et 5.2.1.

<i>N° expérience</i>	<i>Exp.18</i>	<i>Exp.19</i>
<i>SDS (g/l)</i>	3	5

*Tableau 5. 7 Formulations utilisées pour l'étude de l'influence de la concentration de SDS sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules de latex obtenus lors de la polymérisation en miniémulsion de l'acrylate de butyle*

$$m_{ABu}=10g, m_{Hex}=0.4g, m_{H_2O}=90g, m_{KPS}=0.1g, temps_{sonification}=240s$$

La figure 5.13 présente l'évolution du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation. Nous observons qu'avec l'augmentation de la concentration de SDS dans le milieu réactionnel, nous obtenons une valeur plus importante du taux de conversion. Ceci est toujours lié au nombre plus élevé de particules nucléées, le fait qui augmente la consommation de monomère.



*Figure 5.13 Evolution du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation en miniémulsion d'acrylate de butyle pour différentes concentrations de SDS*

Les taux de conversion sont toujours plus élevés dans le cas de la polymérisation d'acrylate de butyle que ceux pour le styrène. Cela peut être interprété par le caractère plus hydrophile de l'acrylate de butyle. Ce qui donne la possibilité d'une nucléation homogène.

La taille moyenne des particules de latex final est toujours proche de 100 nm (figure 5.14).

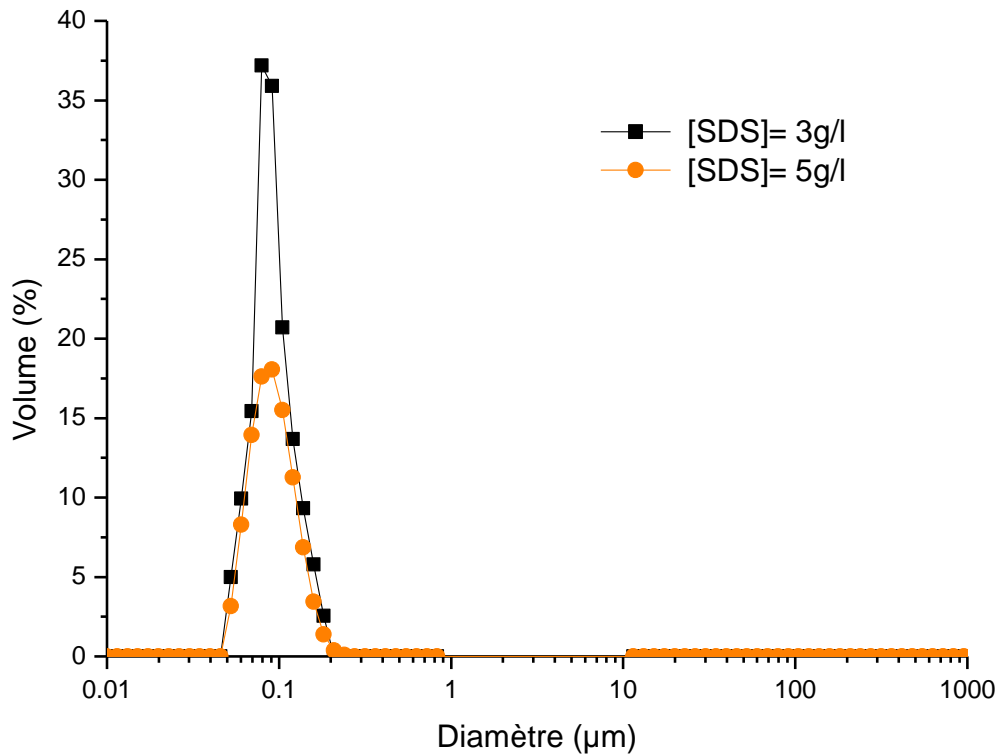


Figure 5.14 Distribution de tailles de particules de latex obtenus à la fin de la polymérisation en miniémulsion d'acrylate de butyle pour différentes concentrations de SDS

### 5.3.2 Expériences réalisées avec des complexes PVA/SDS

#### 5.3.2.1 Influence du taux d'hydrolyse de PVA

Deux expériences ont été conduites en mode discontinu, sous une vitesse d'agitation de 200 tours par minute, avec les mêmes masses initiales de monomère, d'initiateur et d'eau mais avec différentes compositions de mélange stabilisant (PVA/SDS).

Les formulations utilisées dans ces expériences sont indiquées dans le Tableau 5. 8.



N° expérience	Exp.20	Exp.21
DH (%)	50	89

Tableau 5. 8 Formulations utilisées afin d'étudier l'influence de l'utilisation de PVA à différents taux d'hydrolyse sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules de latex obtenus lors de la polymérisation en miniémulsion de l'acrylate de butyle  $m_{ABu}=10g$ ,  $m_{Hex}=0.4g$ ,  $m_{H_2O}=90g$ ,  $m_{KPS}=0.1g$ ,  $[SDS]=5g/l$ ,  $[PVA]=5g/l$ ,  $temps_{sonification}=540 s$

En examinant la figure 5.15, nous trouvons que l'addition de PVA (50 ou 89%) au mélange stabilisant d'une polymérisation en miniémulsion de l'acrylate de butyle n'influence ni la conversion finale ni la vitesse de la réaction.

Par contre, l'utilisation d'un complexe PVA/SDS comme stabilisant donne une distribution des tailles des particules plus large et une taille moyenne décalée vers les valeurs plus hautes (voir figure 5.16). Ces modifications de stabilité des latex obtenus résultent de la coalescence des particules.

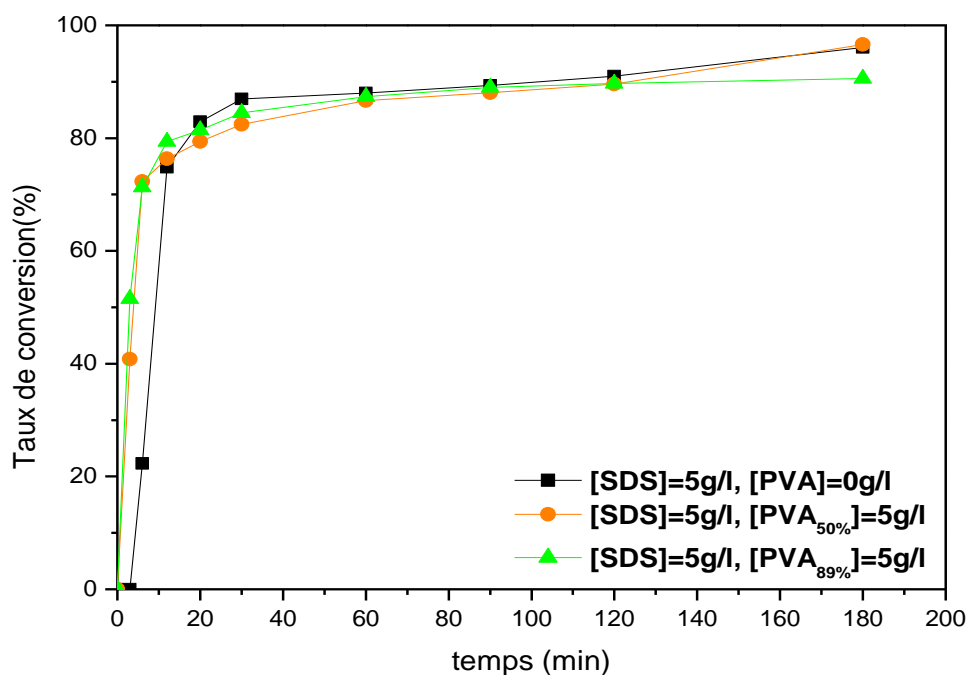


Figure 5.15 Evolution du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation en miniémulsion d'acrylate de butyle pour différentes compositions de mélange stabilisant

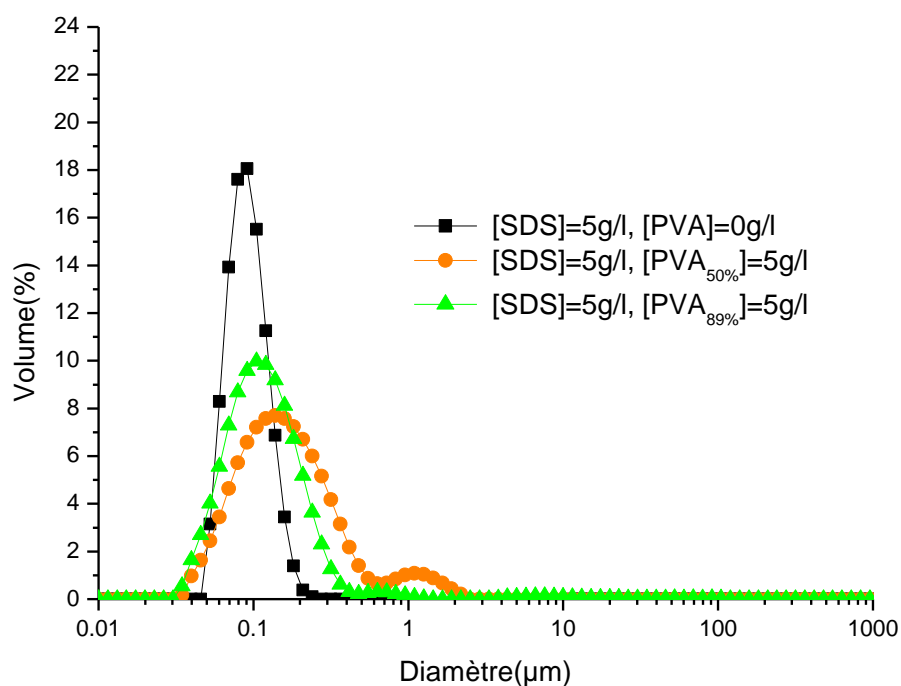


Figure 5.16 Distribution de tailles de particules de latex obtenus à la fin de la polymérisation en miniémulsion de l'acrylate de butyle pour différentes compositions de mélange stabilisant  
 $[SDS]=5\text{g/l}$   $[PVA]=5\text{g/l}$

### 5.3.2.2 Influence de la composition du mélange stabilisant (PVA<sub>89%</sub>/SDS)

En suivant la même méthode de travail décrite dans le paragraphe précédent, une manipulation a été faite en utilisant un mélange stabilisant (PVA<sub>89%</sub>/SDS). Le résultat de cette expérience est comparé avec celui obtenu dans le cas du SDS seul à une concentration proche de la CMC.

$N^{\circ}$ expérience	Exp.22
$[PVA_{89\%}]$ g/l	7
$[SDS]$ g/l	3

Tableau 5. 9 Formulations utilisées afin d'étudier l'influence de la composition de mélange stabilisant (PVA<sub>89%</sub>/SDS) sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules de latex obtenus lors de la polymérisation en miniémulsion de l'acrylate de butyle

$$m_{ABu}=10\text{g}, m_{Hex}=0.4\text{g}, m_{H_2O}=90\text{g}, m_{KPS}=0.1\text{g}, t_{\text{sonification}}=540\text{ s}$$

Nous Notons sur la figure 5.17 que l'ajout de PVA<sub>89%</sub> accélère la polymérisation. Ceci est lié à la concentration de SDS proche de la CMC. Donc, il est moins disponible et le PVA se situe à la surface des particules. Ce qui modifie la stabilité de la miniémulsion et augmente le nombre de particules nucléées. Vers la fin de la réaction, des agrégats se forment à cause de la réaction de transfert avec le monomère dans la phase aqueuse (voir la figure 5.18).

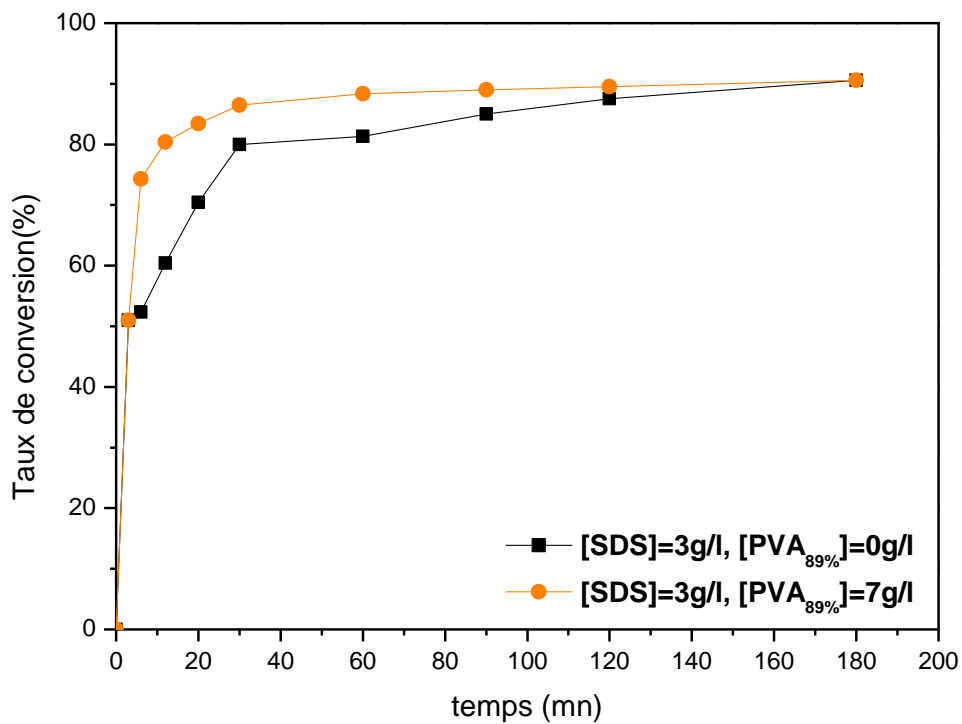


Figure 5.17 Evolution du taux de conversion en fonction du temps de polymérisation en miniémulsion de l'acrylate de butyle pour différentes compositions de mélange stabilisant (PVA<sub>89%</sub>/SDS)

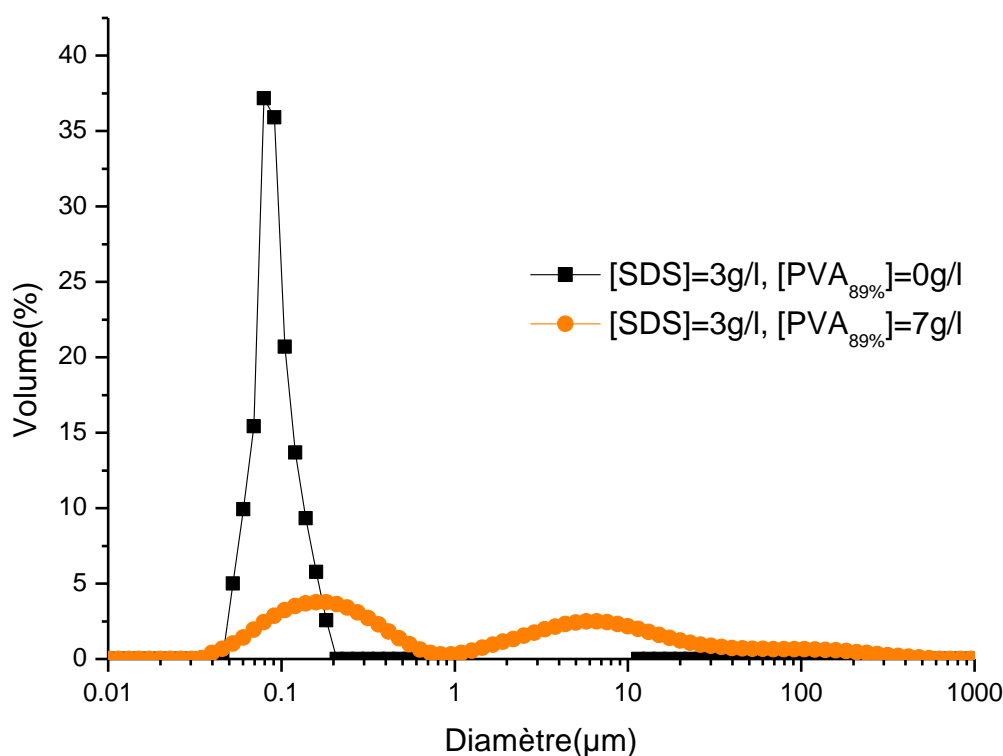


Figure 5.18 Distribution de tailles de particules de latex obtenus à la fin de la polymérisation en miniémulsion de l'acrylate de butyle pour différentes compositions de mélange stabilisant ( $PVA_{89\%}/SDS$ )

### 5.3.2.3 Influence de la composition du mélange stabilisant ( $PVA_{50\%}/SDS$ )

Trois expériences ont été faites en utilisant de différents mélanges ( $PVA_{50\%}/SDS$ ) comme stabilisant. La concentration totale du stabilisant égale à 5g/l en changeant les proportions de SDS et de  $PVA_{50\%}$  (Tableau 5. 10).

N° expérience	Exp.23	Exp.24	Exp.25
$[PVA_{50\%}]$ g/l	1.25	2.5	3.75
$[SDS]$ g/l	3.75	2.5	1.25

Tableau 5. 10 Formulations utilisées afin d'étudier l'influence de la composition de mélange stabilisant ( $PVA_{50\%}/SDS$ ) sur la cinétique de réaction et la distribution de tailles de particules de latex obtenus lors de la polymérisation en miniémulsion de l'acrylate de butyle

$$m_{ABu}=10g, m_{Hex}=0.4g, m_{H_2O}=90g, m_{KPS}=0.1g, \text{ temps}_{sonification}=540s$$

La cinétique réactionnelle est influencée légèrement par l'augmentation de la proportion de PVA<sub>50%</sub> dans le mélange stabilisant.

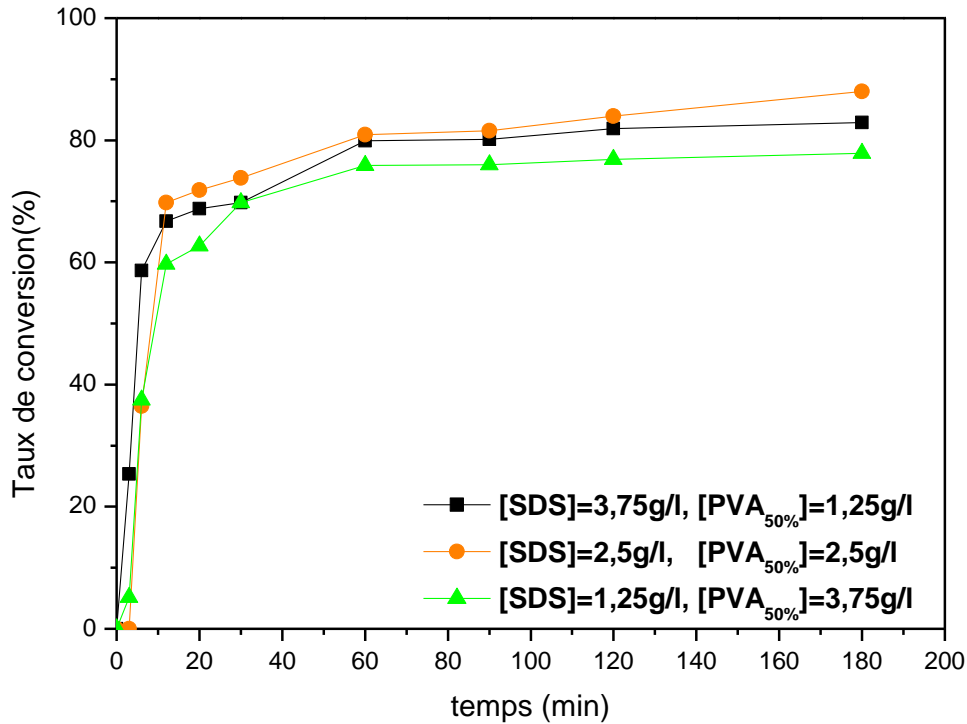


Figure 5.19 Evolution de taux de conversion en fonction de temps de polymérisations en miniémulsion d'acrylate de butyle pour de différentes compositions de mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/SDS)

Par contre, la modification de la composition du mélange modifie clairement la distribution de tailles de particules de latex final. Dans le cas où la concentration en SDS est inférieure à la CMC (figure 5.20 (c)), celui-ci devient moins libre pour stabiliser et le PVA<sub>50%</sub> se met à la surface des particules formées. Les agrégations se forment vers la fin de réaction à cause des réactions de transfert avec le monomère dans la phase aqueuse, mais pour confirmer cette hypothèse, il faut suivre l'évolution de tailles de particules au cours de réaction.

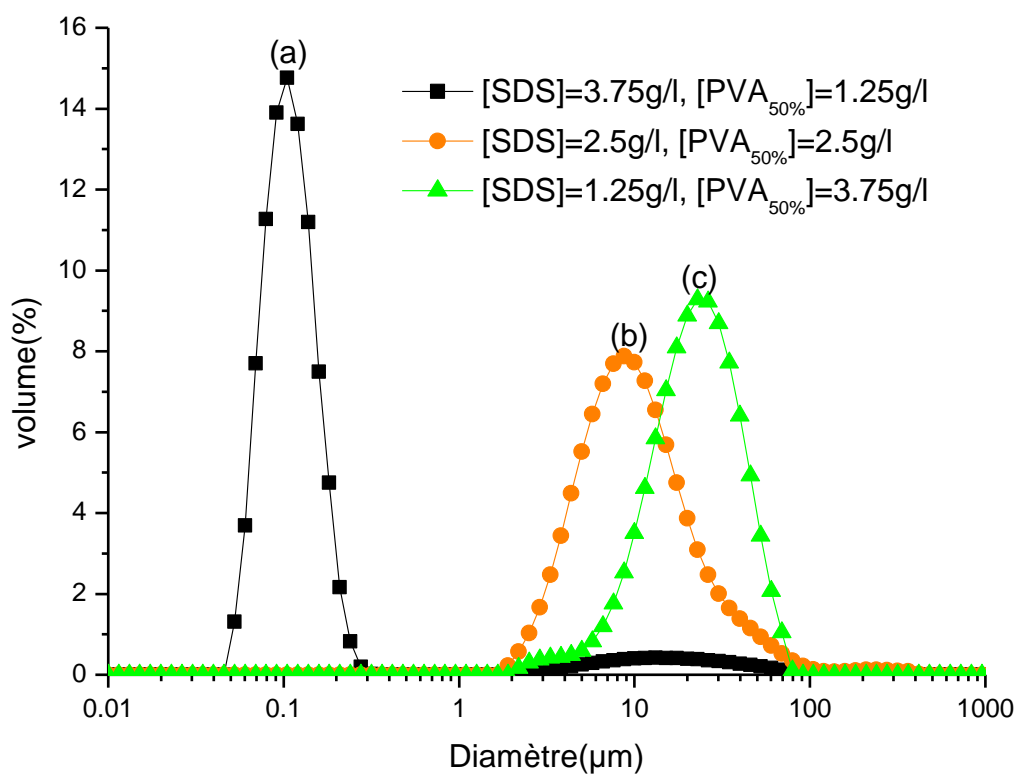


Figure 5.20 Distribution de tailles de particules de latex obtenus à la fin de la polymérisation en miniémulsion de l'acrylate de butyle pour différentes compositions de mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/SDS)

## 5.4 Copolymérisation en miniémulsion du système styrène et acrylate de butyle en utilisant un mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/SDS)

Afin d'étudier l'influence de la composition du mélange initiale des monomère sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles de particules du latex final, trois expériences ont été réalisées. Les formulations sont indiquées dans le Tableau 5. 11

<i>N° expérience</i>	<i>Exp.26</i>	<i>Exp.27</i>	<i>Exp.28</i>
<i>m<sub>Sty</sub> (g)</i>	2.5	5	7.5
<i>m<sub>ABu</sub> (g)</i>	7.5	5	2.5

*Tableau 5. 11 Formulations utilisées afin d'étudier l'influence de la composition de mélange stabilisant (SDS/PVA<sub>50%</sub>) sur la cinétique de réaction et la distribution de tailles de particules de latex obtenus lors de la copolymérisation en miniémulsion du styrène et de l'acrylate de butyle*

$$m_{Hex}=0.4g, m_{H_2O}=90g, m_{KPS}=0.1g, [SDS]=5g/l, [PVA_{50\%}]=5g/l, temps_{sonification}=540s$$

Les résultats obtenus sont comparés avec ceux trouvés dans les cas de l'homopolymérisation du styrène ou de l'acrylate de butyle. En polymérisation en miniémulsion, la plupart de stabilisant adsorbe sur l'interface eau-monomère. Le changement de la composition du mélange des monomères modifie les caractéristiques de la surface des gouttelettes, par conséquent, il influence la quantité de PVA greffée sur les particules (Kim, 2003).

Nous notons que la vitesse de réaction et le taux de conversion de la copolymérisation sont très proches de ceux de la homopolymérisation du styrène (voir figure 5.21).

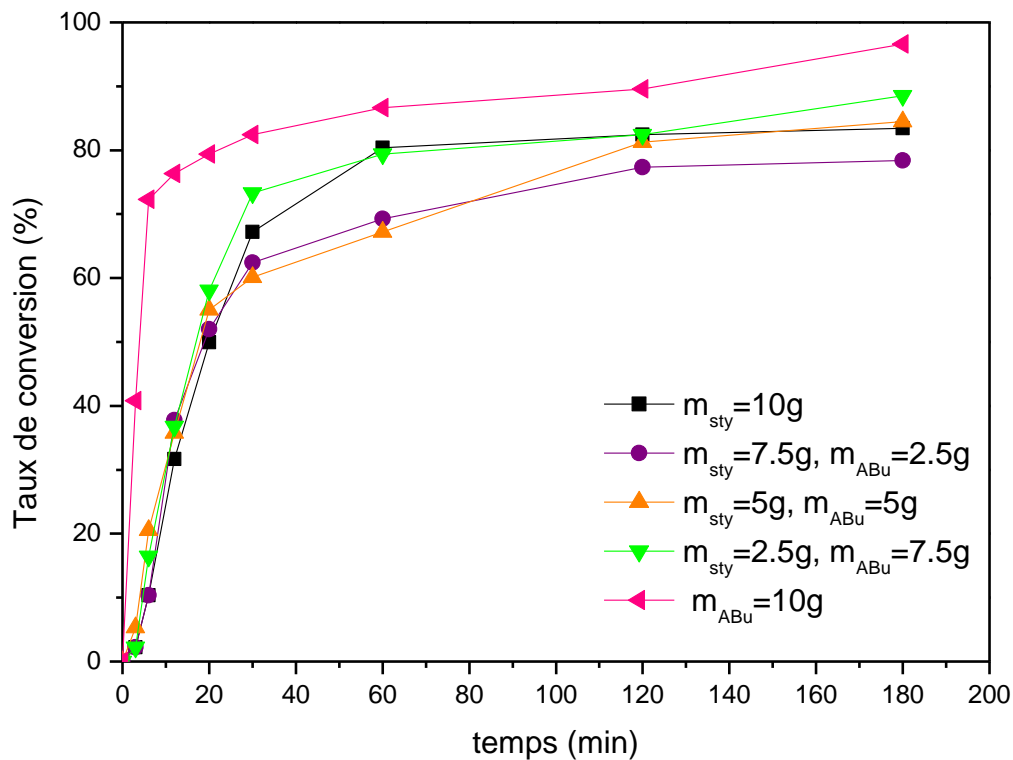


Figure 5.21 Evolution du taux de conversion en fonction du temps de copolymérisation en miniémulsion du styrène et de l'acrylate de butyle stabilisée par un complexe ( $PVA_{50\%}/SDS(5g.l^{-1}/5g.l^{-1})$ ) pour différentes compositions initiales du mélange des monomères

La figure 5.22 montre les distributions de tailles de particules des latex obtenus à la fin des expériences décrites ci-dessus. En présence d'acrylate de butyle dans le mélange des monomères (25%), nous obtenons une distribution de particules multimodale (b). Cette distribution est de plus en plus proche de celle du latex obtenu des homopolymérisations avec l'augmentation de la proportion d'acrylate de butyle (c) et (d).



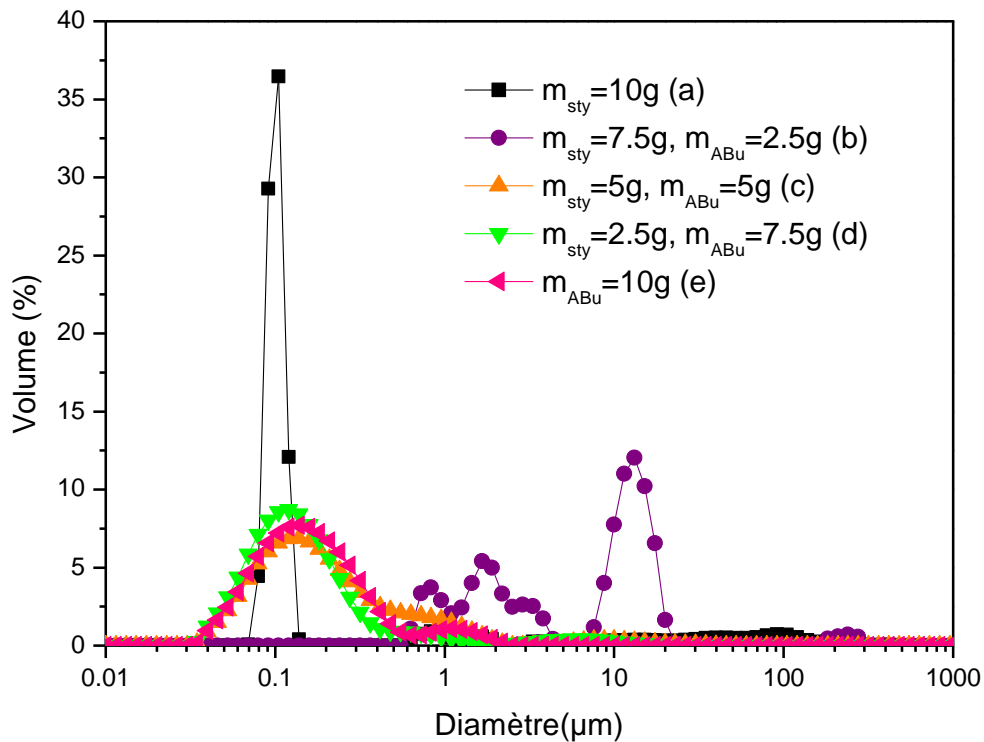


Figure 5.22 Distribution de tailles de particules de latex obtenus à la fin de la copolymérisation en miniémulsion dustyrène et de l'acrylate de butyle stabilisée par un complexe (PVA<sub>50%</sub>/SDS(5g.l-1/5g l-1)) pour différentes compositions du mélange des monomères

(a)  $m_{sty}=10g$ , (b)  $m_{sty}=7.5g$  et  $m_{ABu}=2.5g$ , (c)  $m_{sty}=5g$  et  $m_{ABu}=5g$ , (d)  $m_{sty}=2.5g$  et  $m_{ABu}=7.5g$ , (e)  $m_{ABu}=10g$

## 5.5 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié l'utilisation des complexes [copolymères poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA)/dodécylsulfate de sodium (SDS)] comme stabilisant en polymérisation en miniémulsion. L'influence du taux d'hydrolyse du PVA sur le taux de conversion et la distribution de tailles de particules ont été examinés. Les résultats ont montré que la vitesse de réaction ne dépend pas ou presque du taux d'hydrolyse du PVA. Par contre la conversion augmente légèrement lorsque le PVA est de moins en moins hydrolysé.

Le taux d'hydrolyse du PVA a une influence majeure sur la stabilité colloïdale des latex préparés. La coalescence entre les particules augmente lorsque le taux d'hydrolyse diminue.

La conversion finale et la vitesse de polymérisation augmentent avec la proportion de SDS dans le mélange stabilisant (PVA<sub>89%</sub>/SDS). La présence de SDS améliore la stabilité des particules générées. L'ajout de PVA<sub>89%</sub> à une solution de SDS dont la concentration est 3g/l (proche de la CMC) augmente la conversion finale et la vitesse de réaction.

L'utilisation de mélange stabilisant (PVA<sub>50%</sub>/SDS) accélère la polymérisation et donne un taux de conversion final plus élevé par rapport de celui obtenu dans le cas du SDS seul. Il est à noter qu'au-delà de la CMC<sub>SDS</sub>, une augmentation de la concentration de SDS rend l'influence de l'ajout de PVA<sub>50%</sub> sur la cinétique de réaction plus faible. Dans le cas où la concentration de SDS est proche de la CMC, nous obtenons un latex dont la distribution de tailles de particules est bimodale et se situe dans la zone de tailles les plus élevées.

La modification de la composition du mélange stabilisant (PVA<sub>30%</sub>/SDS) n'influence pas l'évolution de la polymérisation en miniémulsion. Par contre, sa présence influence clairement la distribution de tailles de particules. Plus la proportion de SDS dans ce mélange est élevée, plus la distribution de tailles de particules est étroite et leur taille moyenne est décalée vers les petits diamètres.

Des copolymérisations en miniémulsion de styrène et d'acrylate de butyle à différentes compositions ont été réalisées en utilisant un complexe (PVA<sub>50%</sub>/SDS). Nous avons trouvé que la vitesse de réaction et le taux de conversion sont très proches de ceux de l'homopolymérisation du styrène.

La copolymérisation de styrène et d'acrylate de butyle (75/25%) entraîne une distribution de particules multimodale par rapport aux homopolymérisations. Une augmentation de la proportion d'acrylate de butyle donne une distribution de plus en plus proche de celle des latex obtenus à partir des homopolymérisations.

*Chapitre 6 : Suivi in situ de la  
polymérisation de Styrène en émulsion et en  
miniémulsion*



## 6.1 Introduction

A notre connaissance, un seul article a été publié en 2002 sur l'utilisation de la spectroscopie Raman pour suivre in situ une réaction de polymérisation en miniémulsion alors que le cas de la polymérisation en émulsion a été davantage étudié (voir §1.5.3.4). Dans ce chapitre, nous étudierons l'évolution du spectre Raman lors des réactions de polymérisation en émulsion et en miniémulsion du styrène. Nous comparerons nos résultats avec ceux obtenus lors de la polymérisation en masse, un procédé dans lequel le milieu réactionnel demeure homogène pendant toute la durée de la réaction. Ce type de suivi en ligne a fait l'objet de plusieurs travaux dans la littérature (Chu, 1981), (Sears, 1981), (Erdogan Gulari, 1984). Ils serviront comme éléments comparatifs de nos résultats. Ces chercheurs ont principalement suivi l'évolution de l'intensité de la liaison vinyle pendant la réaction afin de suivre la consommation de monomère. Ils ont conclu que les changements dans les liaisons chimiques peuvent généralement être observés par le spectre Raman. D'ailleurs, cette technique devrait être applicable à n'importe quelle polymérisation.

Cette partie du travail s'est déroulée dans le cadre d'une collaboration avec le Laboratoire Matériaux Optiques Photoniques et Systèmes de l'Université de Lorraine (LMOPS, P. Bourson, D. Chapron et N. Brun). Les chercheurs de ce laboratoire nous ont apporté leurs compétences en spectroscopie Raman et ont réalisé les expériences de polymérisation en masse du styrène.

## 6.2 Transitions moléculaires qui accompagnent la polymérisation du styrène

### 6.2.1 Généralités

Comme le montre la figure 6.1, les atomes d'un groupe  $\text{CH}_2$ , que l'on trouve communément dans les composés organiques, peuvent vibrer de six manières différentes : étirements (*stretching*) symétriques et antisymétriques, cisaillement (*scissoring*), bascule (*rocking*), agitation hors du plan (*wagging*), déformation (*bending*) et torsion (*twisting*). Ceci nous montre que les informations disponibles dans un spectre Raman concernent d'une part tous les types de « groupements d'atomes » présents au sein des (macro)molécules et d'autre part, pour chacun d'eux, tous les types de mouvements possibles selon les conditions chimiques et physico-chimiques. Comme il ne sera pas

possible d'analyser la totalité de ces informations, c'est sur une partie seulement des liaisons et de leurs modes de vibration que nous concentrerons notre travail.

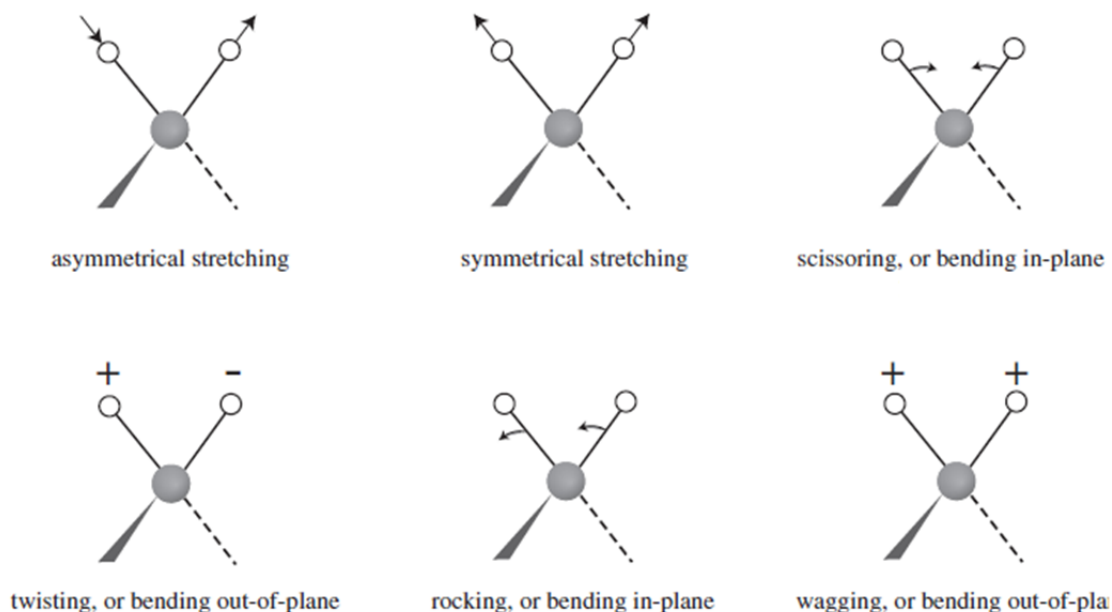


Figure 6.1 Modes de vibration du groupe  $CH_2$

### 6.2.2 Analyse des spectres de monomère et de polymère: Attribution de pics

Le styrène ( $C_6H_5-CH=CH_2$ ) est un système conjugué de  $\pi$ -électron (Head-Gordon, 1993), (Granadino-Roldan, 2003), (Sears, 1981) qui a été relativement bien étudié. Les attributions des pics Raman du styrène et du polystyrène sont bien connues (Jasse B. Monnerie, 1975), (Keller, 1996), (Hong, 1991)(Venkatachalam, 1988). La figure 6.2 et le tableau 6.1 illustrent les pics Raman qui se réfèrent au monomère et au polymère. De nombreux auteurs (Hicks, 2007), (Jasse B, 1978), (Nyquist, 1992), (Aroca, 2006) ont attribué les vibrations des bandes du spectre Raman du polystyrène, en utilisant la notation de Wilson (Clark, 1988), (Wilson, 1934), (Wright, 2011).

Dans la grande majorité de la littérature disponible, seules les bandes correspondant aux atomes du vinyle ont été étudiées. En outre, un petit nombre de liaisons dans le cycle aromatique a été examiné. Le tableau 1.6 résume l'ensemble des bandes.

Le choix de la bande vinyle peut être expliqué par la modification des angles dans le monomère. La molécule de styrène a deux atomes de carbone  $sp^2$  avec un angle égal à  $120^\circ$ . Lors de la polymérisation, la liaison vinyle s'ouvre, le carbone  $sp^2$  devient  $sp^3$  et les angles de carbones dans le vinyle deviennent égales à  $109^\circ 28'$ .

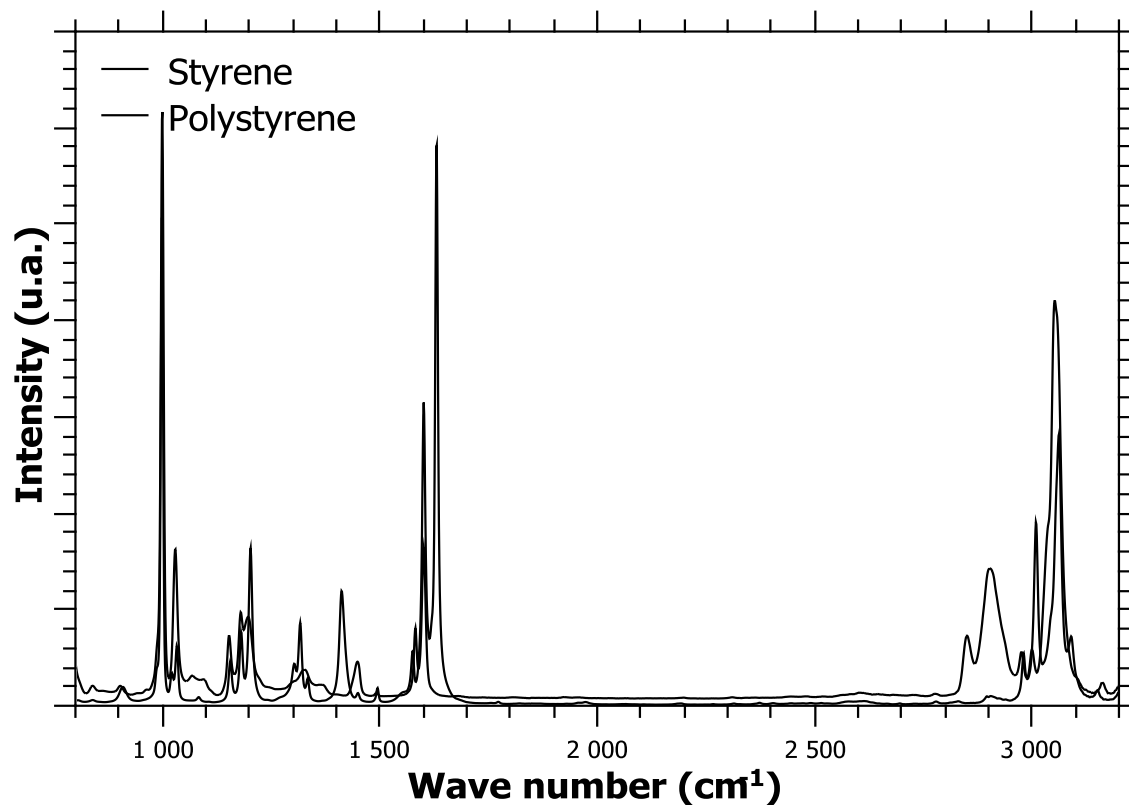


Figure 6. 1 Le spectre ordinaire du styrène (ligne continue) et du polystyrène (ligne pointillée). Nombre d'onde entre 800 et 3200  $\text{cm}^{-1}$

<i>Position Raman (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</i>	<i>Attributions Raman</i>	
	<i>Styrène</i>	<i>Polystyrène</i>
1000	Cycle benzénique	Cycle benzénique
1317	$\text{C}_6\text{H}$ -étirement	-
1334	$\text{C}_6\text{H}$ -étirement	$\text{CH}_2$ -agitation hors plan
1412	$\text{C}_6\text{H}$ -étirement	-
1450	$\text{C}_6\text{H}$ -étirement (position <i>ortho</i> )	$\text{CH}_2$ -déformation
1580	$\text{C}_6\text{H}$ -étirement (position <i>para</i> )	Cycle benzénique -étirement
1630	vinyle-étirement	-
2850	-	$\text{CH}_2$ étirement symétrique
2900	-	CH tertiaire-étirement

Tableau 6. 1 Attributions Raman ordinaires du styrène et du polystyrène. L'indice (**b**) désigne des atomes dans le cycle aromatique, et l'indice (**e**) pour les atomes du vinyle.

### 6.2.3 Suivi de la polymérisation du styrène par une sonde Raman

#### 6.2.3.1 Description des expériences

Les procédés étudiés sont des procédés en batch.

En polymérisation en masse, il n'y a pas de solvants (seulement le monomère liquide).

Le procédé étudié dans ce chapitre correspond à une polymérisation radicalaire du styrène avec amorçage thermique, en faisant varier la température de 25 à 140°C (expériences faites par les chercheurs du LMOPS).

En polymérisation en émulsion, le mode opératoire est expliqué dans le paragraphe 4.2.1

Dans le cas de la polymérisation en miniémulsion, le mode opératoire est détaillé dans le paragraphe 2.4.2.

Le tableau 6.2 montre les formulations utilisées dans les deux types de polymérisation en phases dispersées. Nous avons utilisé le laurylsulfate de sodium (SDS) comme tensioactif et le persulfate de potassium (KPS) comme amorceur.

Ingrédient	Hexadécane (g)	Temps de sonification (sec)
Réaction		
<i>Polymérisation en émulsion</i>	0	0
<i>Polymérisation en miniémulsion</i>	0.4	240

Tableau 6. 2 Formulations utilisées afin de suivre en ligne par spectroscopie Raman des réactions de polymérisation en émulsion et en miniémulsion de styrène

$$m_{\text{sty}}=10\text{g}, m_{\text{H}_2\text{O}}=90\text{g}, [\text{SDS}]=5\text{g/l}, m_{\text{KPS}}=0.2\text{g}$$



### 6.2.3.2 Suivi de la variation d'intensité et du décalage de nombre d'onde en fonction de la conversion du monomère

Sur la figure 6.3, nous montrons une représentation en 3D (nombre d'onde, intensité, temps) de l'évolution de la partie spectrale Raman dans le domaine 3425 à 100  $\text{cm}^{-1}$  lors de la polymérisation du styrène.

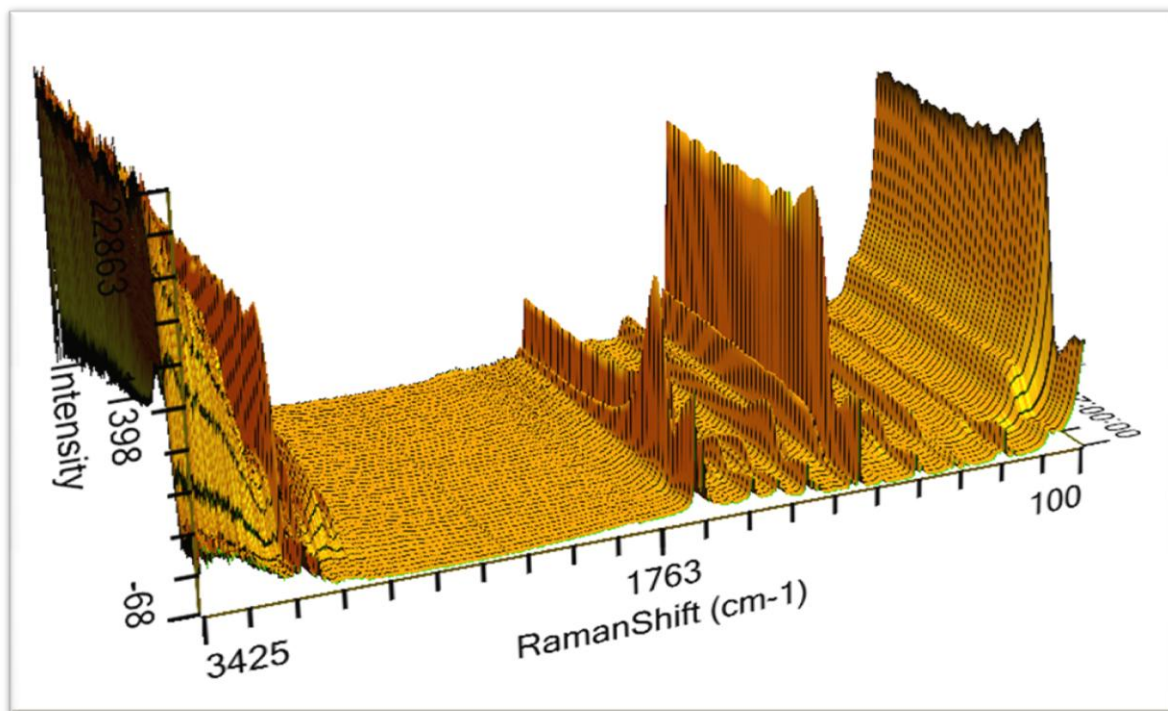


Figure 6.3 Evolution du spectre 3D au cours de la polymérisation en émulsion du styrène

Afin de simplifier notre étude de l'attribution des pics Raman du styrène et du polystyrène, nous avons rassemblé les bandes étudiées et leur nombre d'onde dans le tableau 6.3.

Schéma de styrène	numérotation	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Schéma de polystyrène	numérotation	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )
	1	1630		1'	1097
	2	1317		2'	1450
		1334		2850	
	3	1412		3'	2900
	4	3009		4'	841
5	1000	5'	1000		

Tableau 6. 3 Coordonnées internes de la molécule de styrène et de polystyrène, numérotation et attributions de spectres Raman

La bande numérotée 1 correspond à la liaison vinylique, qui est dissociée durant la polymérisation. Celle-ci est utilisée pour établir une corrélation avec la mesure de conversion par gravimétrie. La bande numérotée 5 correspond au cycle aromatique qui n'est pas impliqué dans des processus chimiques. Nous l'examinerons afin de mettre en évidence l'influence de la température sur le cycle benzénique. Les autres bandes mentionnées dans le tableau 6.3 seront utilisées pour analyser les liens entre déroulement de la polymérisation et modifications structurales à l'échelle des (macro)molécules.

#### **A- Influence de la température sur l'intensité de la bande du cycle benzénique**

Dans le système de polymérisation en masse, la bande à  $1000\text{ cm}^{-1}$ , correspondant au cycle benzénique, diminue significativement lorsque la température varie de 25 à  $140^\circ\text{C}$  lors de la polymérisation. Une fois la température stabilisée à  $140^\circ\text{C}$  et malgré le déroulement de la polymérisation, l'intensité ne varie pas significativement.

Dans le cas de la polymérisation en émulsion et en miniémulsion, une diminution légère du pic est observée en début de réaction (variation de la température de 25 à  $60^\circ\text{C}$ ). De façon similaire à la polymérisation en masse, nous n'avons pas observé de variation significative durant le déroulement de la réaction à une température fixée à  $60^\circ\text{C}$ . Aucune publication ne donne d'informations sur ce phénomène et en particulier le lien entre l'intensité du pic et la température. Or, le cycle aromatique n'est pas consommé lors de la polymérisation et le seul effet constaté est celui de la température. On constate une relation linéaire de la variation de l'intensité du pic en fonction de la température (figure 6.4).

Dans la suite de ce chapitre, pour étudier les transitions moléculaires lors de la polymérisation, les intensités des différentes bandes Raman ont été normées par celle de cette bande à  $1000\text{ cm}^{-1}$ .

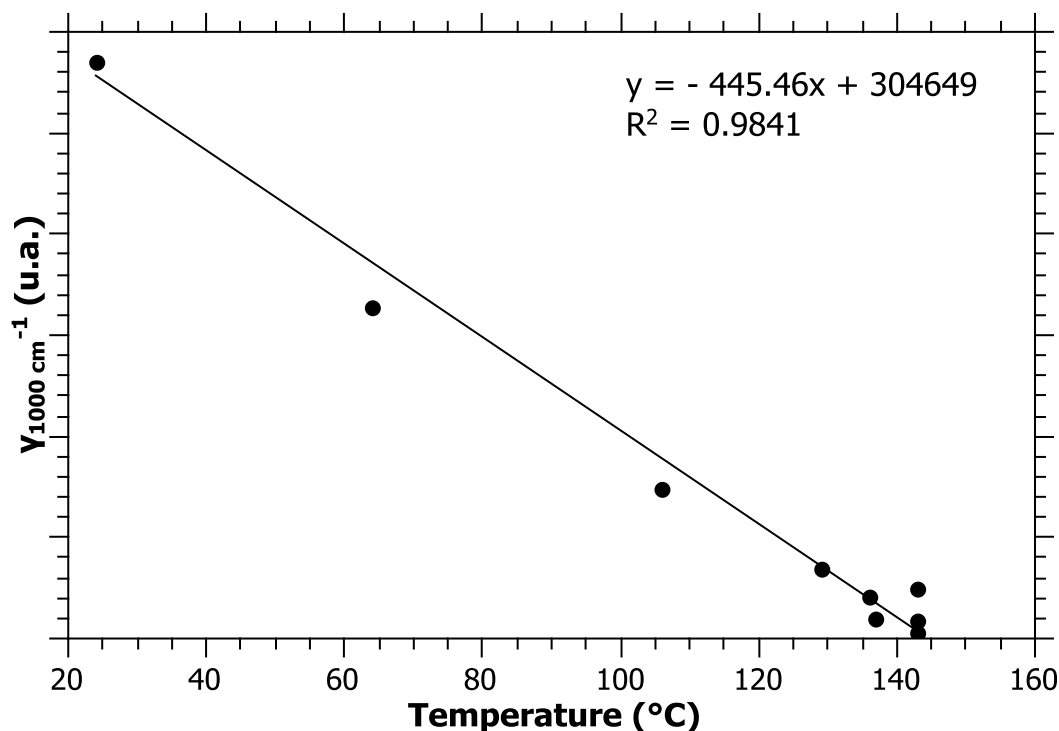


Figure 6.4 Variation de l'intensité du signal Raman du cycle aromatique en fonction de la température lors de la polymérisation en masse du styrène

### B- Evolution de la position du pic correspondant au cycle benzénique

La position de pic est une information précieuse en spectroscopie Raman. En effet, le changement de fréquence d'un pic de Raman est provoqué par des contraintes dans le milieu. Ainsi, un décalage vers des fréquences plus élevées signifie une compression de la liaison alors qu'un déplacement vers les basses fréquences vient d'une élongation de la liaison. La figure 6.5 donne des informations sur la compression du cycle benzénique. Nous constatons un décalage de fréquence du pic (de 998.5 à 1002 cm<sup>-1</sup>). Ce phénomène peut être expliqué par un encombrement stérique du cycle benzénique dans la chaîne de polymères par rapport à celui de monomère. L'incorporation des monomères au sein des chaînes macromoléculaires génère des gênes stériques sur les cycles aromatiques, ce que traduit le déplacement du signal Raman. Ceci est observé pour les trois procédés, émulsion, miniémulsion et masse.

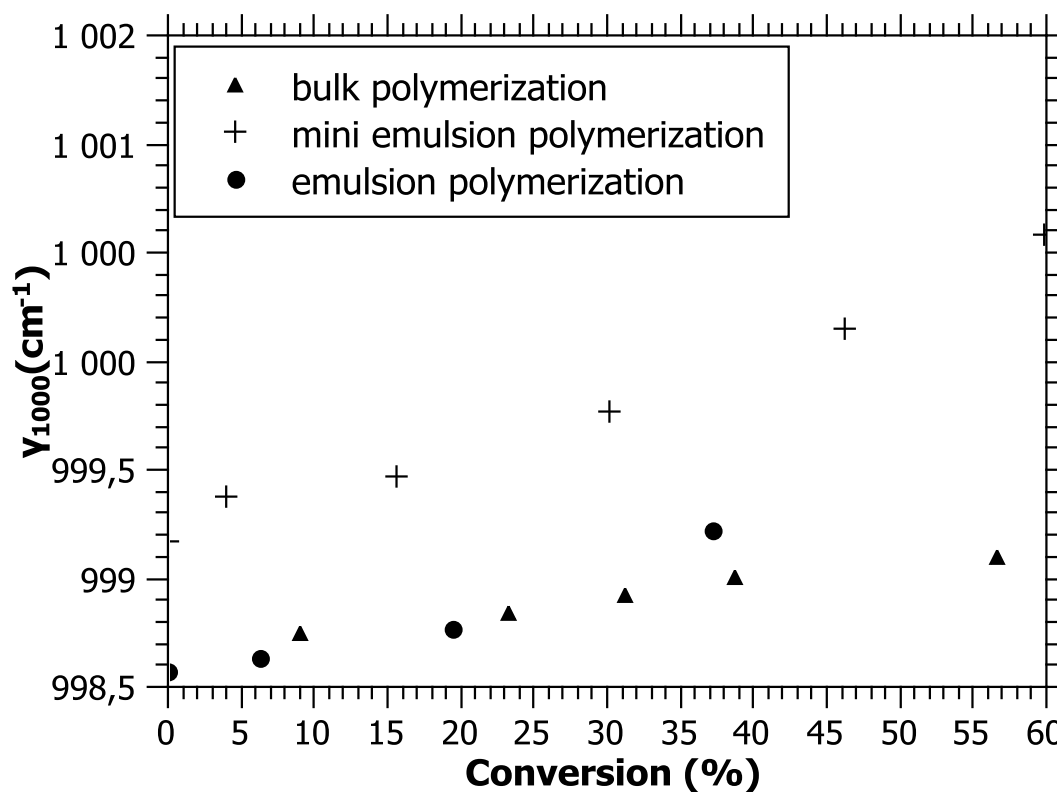


Figure 6.5 Décalage de la position du signal Raman de cycle aromatique dans les trois types de polymérisation. (Triangle: en masse; Croix: miniémulsion; cercle : émulsion).

### C-Evolution du pic correspondant à la liaison vinyle

Le signal de la liaison vinylique a été le plus étudié car il est évidemment le plus directement lié au déroulement de la réaction. Nous avons choisi ce signal pour vérifier la cohérence des informations tirées des spectres Raman avec celles obtenues par une technique plus « macroscopique » telle que la gravimétrie. La variation de l'intensité de la bande Raman localisée à  $1630\text{ cm}^{-1}$  a été comparée avec les analyses gravimétriques pour les trois procédés de polymérisation.

La figure 6.6 montre l'évolution de l'intensité normalisée de cette bande ( $R_{1630}$ ) avec la conversion (mesurée par gravimétrie) pour les trois types de polymérisation. La double liaison disparaît pour donner une simple liaison. Donc, le pic qui réfère à cette bande diminue fortement pendant la polymérisation. Nous constatons des évolutions différentes à des taux de conversion inférieures à 20%, puis grossièrement identiques (surtout entre émulsion et miniémulsion). Ce phénomène peut être expliqué par un environnement chimique différent en début de la réaction, pour chaque polymérisation.

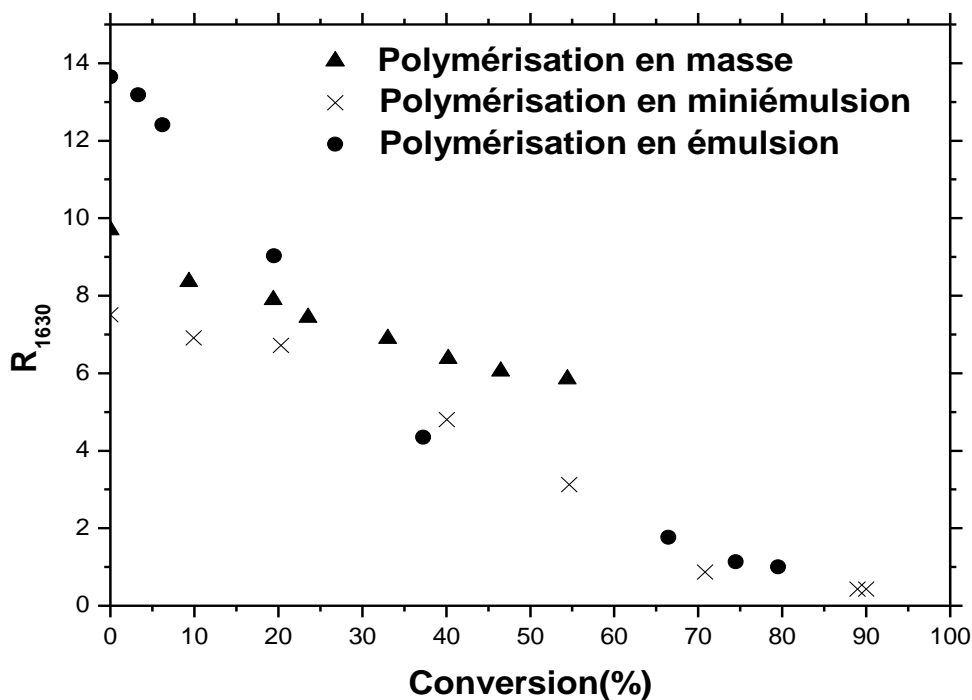


Figure 6. 6 Évolution de l'intensité normalisée de la liaison C=C avec la conversion pour les trois types de polymérisation. (Triangle: en masse; Croix: mini émulsion; cercle: émulsion).

Dans la figure 6.7, nous comparons l'évolution du taux de conversion du styrène déterminée par spectroscopie Raman et celle déduite des analyses gravimétriques, pour les trois types de polymérisation.

Nous trouvons une bonne corrélation entre la spectroscopie Raman et la gravimétrie. Ceci nous montre la cohérence des observations faites par des mesures macroscopiques avec celles issues d'observations plus locales à l'échelle des (macro)molécules.

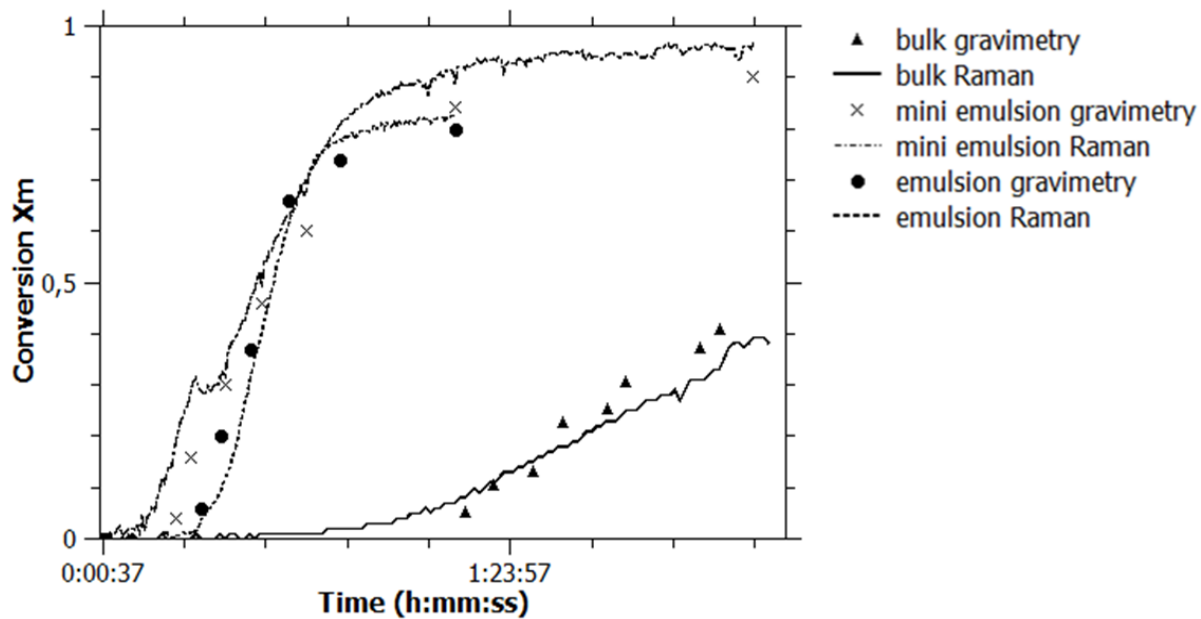


Figure 6.7 Comparaison des taux de conversion déterminés par gravimétrie et par spectroscopie Raman pour une polymérisation en masse (triangles), en miniémulsion (croix) et en émulsion (ronds)

## D- Evolution d'autres pics du spectre Raman

Notre but est de suivre par spectroscopie Raman d'autres bandes significatives afin de relier le déroulement de la réaction à des phénomènes chimiques et physico-chimiques se produisant à l'échelle des (macros) molécules.

Une de ces bandes est celle correspondant à l'étirement du CH attaché à la liaison vinylique (à  $1412\text{ cm}^{-1}$ ). La figure 6.8 illustre l'évolution de l'intensité normalisée de cette bande ( $R_{1412}$ ) en fonction de la conversion du styrène. Ce graphique montre la disparition de cette bande pendant la polymérisation, quel que soit le procédé utilisé. La même observation peut être faite pour les pics Raman à  $1317\text{ cm}^{-1}$  et à  $1334\text{ cm}^{-1}$ . Ces trois pics correspondent à des vibrations d'étirement. La diminution de ce type de vibrations pourrait s'expliquer par l'ouverture de la liaison vinylique, qui modifie l'angle de CH dans la liaison (voir §6.2.2). De ce fait, les modes de déformation précédents ne sont plus possibles et sont remplacés par d'autres qui doivent générer des bandes dans d'autres parties du spectre.

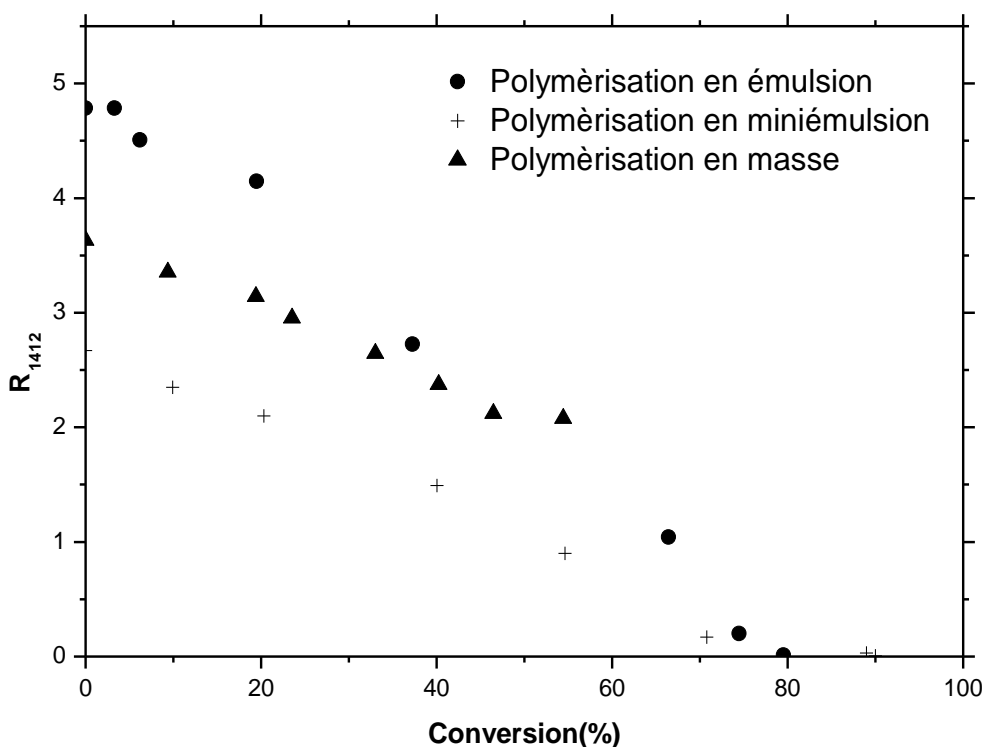


Figure 6. 8 Evolution de l'intensité normalisée de CH dans la liaison vinyle avec la conversion pour les trois types de polymérisation. (Triangle: en masse; Croix: mini émulsion; cercle: émulsion).

D'un point de vue plus quantitatif, les variations des intensités normées avec le taux de conversion du styrène apparaissent très proches pour les trois procédés de polymérisation (figure 6.8).

Ainsi, avec le déroulement de la réaction de polymérisation, le spectre Raman se modifie d'une part du fait de la dissociation et de la formation de liaisons covalentes et d'autre part du fait des modifications dans l'organisation et dans l'environnement immédiat des (macro)molécules qui influencent les modes de vibrations possibles de leurs structures.

Nous citerons ici un exemple de bande Raman commune au spectre du monomère consommé et à celui du polymère produit durant la réaction de polymérisation. Il s'agit de la bande de vibration située à  $1450\text{ cm}^{-1}$  (figure 6.9). Dans la molécule de monomère, cette bande provient de l'étirement de la liaison CH en position ortho dans le cycle aromatique. Dans les macromolécules de polystyrène, cette même bande correspond à la déformation (bending) d'une des liaisons C<sub>e</sub>H du CH<sub>2</sub>. La déformation de cette liaison dépend de l'encombrement différent entre le monomère et le polymère.

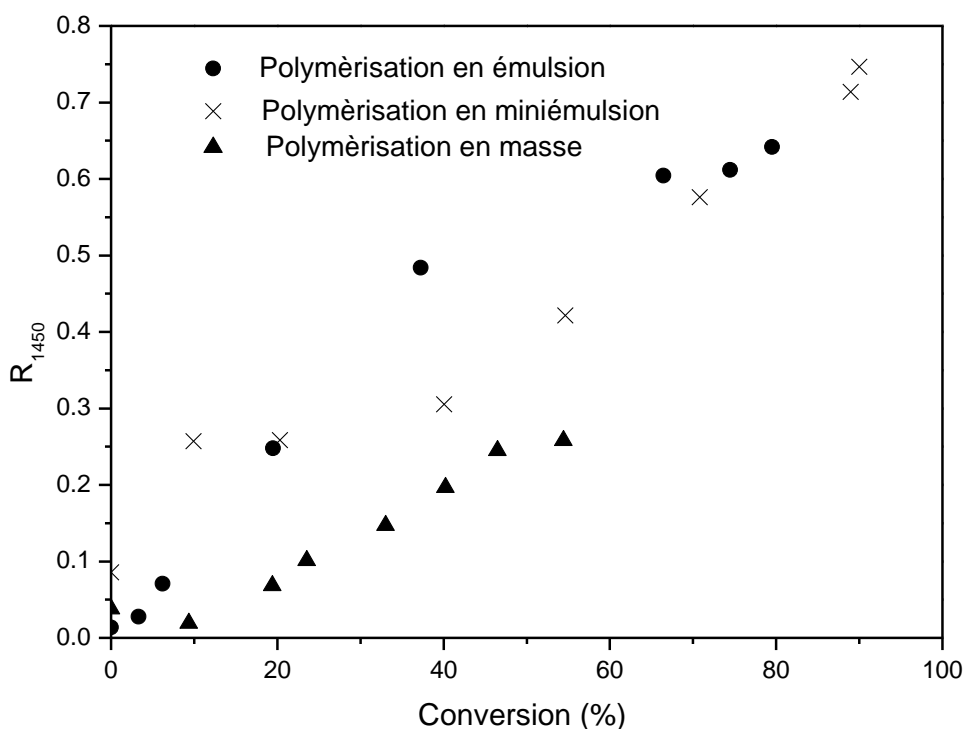


Figure 6. 9 Évolution de l'intensité normalisée de la bande Raman à  $1450\text{ cm}^{-1}$  pour les trois types de polymérisation (Triangle: en masse; Croix: miniémulsion, cercle: émulsion)



Au début de la réaction, la zone intégrée de bandes à  $1450\text{ cm}^{-1}$  est différente de zéro, ce qui provient de la contribution des molécules de styrène. Avec la formation du polymère, l'intensité de la bande augmente dans les trois procédés de polymérisation, en suivant des évolutions assez proches.

La figure 6.10 montre l'évolution de la partie spectrale dans le domaine  $3160$  à  $2760\text{ cm}^{-1}$ . Nous voyons que deux pics apparaissent à  $2900$  et à  $2850\text{ cm}^{-1}$ . Ils sont attribués au  $\text{C}_e\text{H}$  tertiaire et à l'étirement symétrique de  $\text{CH}_2$ , respectivement. Ces bandes sont spécifiques au polymère.

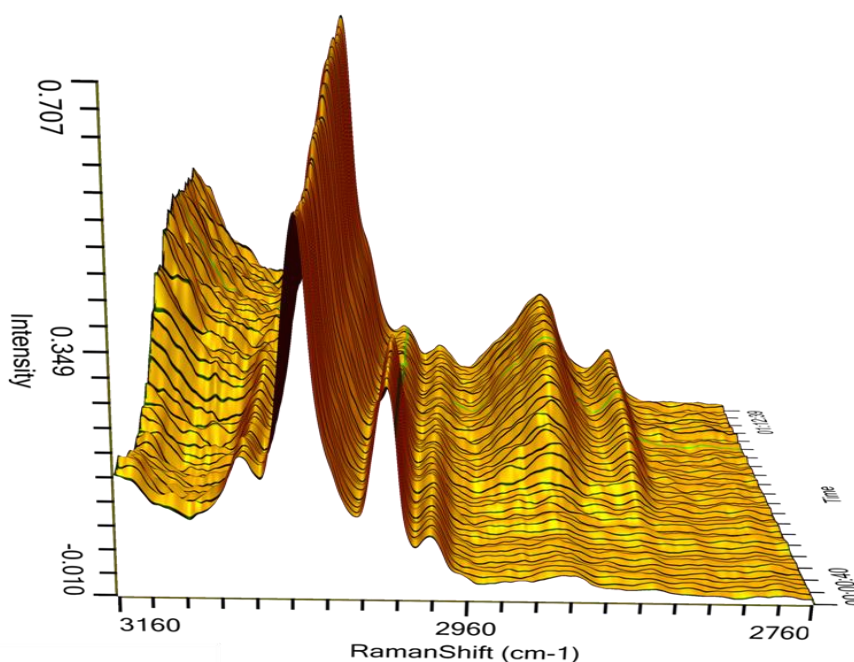


Figure 6. 10 Graphique 3D de la région spectrale de  $3100$  à  $2700\text{ cm}^{-1}$ ; (Intensité, nombre d'onde et temps)  
(Pour la polymérisation en émulsion)

Un pic dans le cycle aromatique semble important est celui à  $1574\text{ cm}^{-1}$ . Dans la molécule de styrène, ce nombre d'onde est attribuée au  $\text{C}_b\text{H}$  en position para tandis que dans le polystyrène, il se réfère à l'étirement du cycle aromatique (Wright, 2011). Le décalage de la position de ce pic avec la conversion est indiqué dans la figure 6.11. Un décalage à  $1584\text{ cm}^{-1}$  est observé. Mais, il est difficile de déterminer si ce changement correspond à une bande qui disparaît et une autre apparition ou à un stress (compression) sur la bande  $\text{C}_b\text{H}$  dans le cycle aromatique.

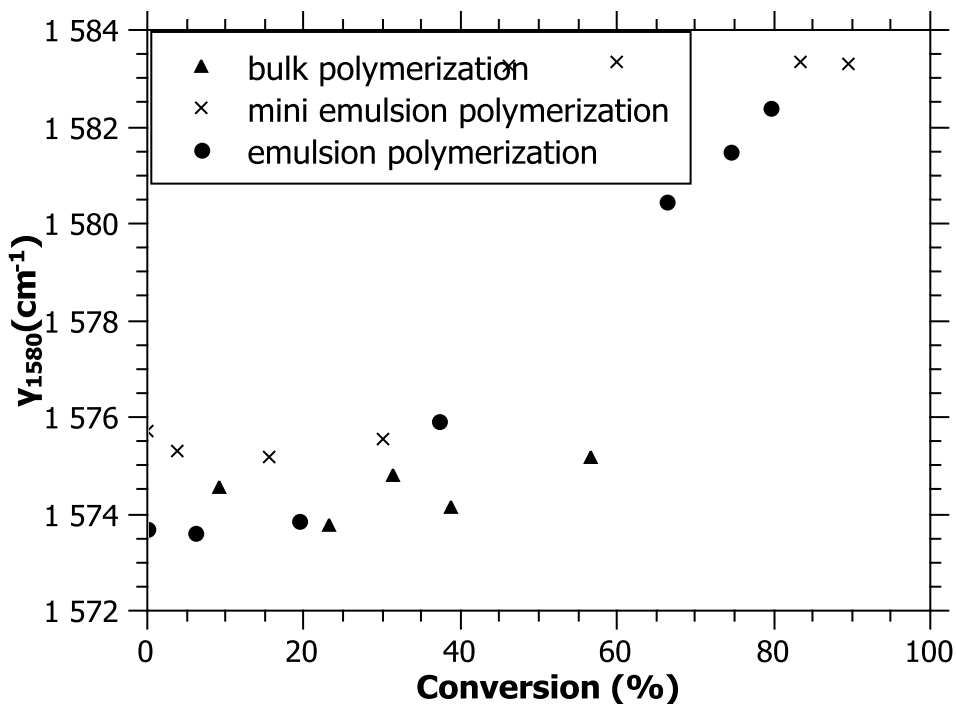


Figure 6. 11 Décalage de la position de la bande Raman à  $1574\text{ cm}^{-1}$  pour les trois types de polymérisation. (Triangle: en masse; Croix: miniémulsion; cercle: émulsion).

### 6.3 Conclusion

Le suivi en ligne des 3 types de polymérisation (émulsion, miniémulsion et masse) a montré un très bon accord entre les mesures de cinétique obtenues par gravimétrie et celles obtenues par spectroscopie Raman, avec plusieurs avantages pour ce dernier. En premier lieu, la gravimétrie donne des résultats discrets sur une conversion globale alors que le Raman donne en continu un spectre complet tout au long de la polymérisation puisque les temps d'acquisition des spectres sont très inférieurs aux temps caractéristiques des polymérisations étudiées. Ensuite la spectroscopie Raman rend possible l'accès à des taux de conversion très faibles alors que la gravimétrie ne le permet pas.

Nous avons suivi l'évolution des pics correspondants à différentes liaisons et déformations lors de la polymérisation. Le pic à  $1000\text{ cm}^{-1}$ , correspondant au cycle benzénique, diminue légèrement avec l'élévation de la température et sa position se décale vers des fréquences plus élevées. L'intensité de cette bande qui est indépendante de la réaction a été utilisée pour normaliser les intensités des autres liaisons étudiées.

La double liaison disparaît pour donner une simple liaison. Donc, le pic ( $1630\text{ cm}^{-1}$ ) qui réfère à cette bande diminue fortement pendant la polymérisation. L'évolution de Cette bande é été utilisée afin de suivre la cinétique de la polymérisation.

Les évolutions avec la conversion d'autres liaisons qui disparaissent (à  $1412$ ,  $1317$  et à  $1334\text{ cm}^{-1}$ ) ou apparaissent (à  $1450$ ,  $2850$  et à  $2900\text{ cm}^{-1}$ ) lors de la polymérisation du styrène ont été étudiées.

Le suivi par spectroscopie Raman est facile et automatisé. En plus du taux de conversion, la spectroscopie Raman est capable d'apporter des informations sur la conformation des chaînes de polymère ou de copolymère au cours de leurs polymérisations.

L'analyse globale de l'évolution du spectre Raman durant la réaction de polymérisation donne donc accès à beaucoup d'informations sur la dynamique locale des molécules et macromolécules en présence. Un traitement de ces informations via une approche du type « modélisation moléculaire » offrirait certainement la possibilité d'une modélisation multi-échelle d'un procédé de polymérisation, allant de l'échelle des liaisons covalentes à celle des phénomènes macroscopiques (hydrodynamique, transfert de chaleur par exemple).

Si le styrène doit être avant tout considéré comme un exemple simple permettant de démontrer les possibilités, il nous semble clair que le suivi Raman in situ des réactions de polymérisation peut apporter des informations précieuses sur les processus chimiques qui se déroulent, à condition d'analyser les spectres de façon détaillée, et ceci en lien avec la conception des réacteurs. Par ailleurs, une autre piste prometteuse est le couplage de sonde Raman avec d'autres techniques d'analyse telles que la rhéologie en volume ou interfaciale.



## *Conclusions et perspectives*

Au cours de ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés à la polymérisation en émulsion et en miniémulsion à l'aide de tensioactifs macromoléculaires et plus particulièrement les copolymères poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) désignés par PVA dans ce manuscrit. Ce sont des copolymères obtenus par hydrolyse partielle de poly(acétate de vinyle) (PVAc). Ces polymères ont connu un essor majeur comme émulsifiants et stabilisants dans les procédés de polymérisation en émulsion et en suspension.

Tout d'abord, l'objectif était de synthétiser une famille de poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) avec des taux d'hydrolyse (DH) compris entre 30 et 89 %. Nous avons choisi la saponification de polyacétate de vinyle en présence de NaOH comme une méthode de synthèse. En exploitant les spectres RMN  $^1\text{H}$  des différents grades de PVA, nous avons calculé le taux d'hydrolyse. Nous avons trouvé une bonne correspondance entre le taux d'hydrolyse calculé et celui attendu d'après le mode de synthèse employé.

Les grades de PVA à 30% et 50% hydrolysé, ne sont pas solubles dans l'eau. L'ajout de tensioactif moléculaire comme le dodécylsulfate de sodium (SDS) aide à les solubiliser en formant un complexe entre le PVA et le SDS.

Ensuite, ces grades de PVA ont été employés seuls ou en présence de tensioactif anionique (PVA/SDS) comme des stabilisants de polymérisations en émulsion et en miniémulsion du styrène et de l'acrylate de butyle. Le but est d'étudier l'influence de la nature du stabilisant et surtout le taux d'hydrolyse de PVA sur la cinétique de réaction et la distribution de tailles de particules de latex.

Nous avons constaté qu'en général, la cinétique de réaction est légèrement influencée par le taux d'hydrolyse de PVA employé dans le mélange stabilisant (PVA/SDS). Par contre le pourcentage de SDS dans ce mélange a un effet majeur sur la conversion et sur la vitesse de réaction. Ceci pourrait s'expliquer par les petites tailles de micelles ou particules formées avec le SDS par rapport à celles obtenues avec un tensioactif macromoléculaire, d'où un nombre plus important de particules qui augmente la consommation de monomère.

La stabilité colloïdale des latex obtenus dépend de la composition du mélange stabilisant et surtout du taux d'hydrolyse du PVA. Le PVA à différents taux d'hydrolyse interagit

avec le SDS. Ceci modifie la quantité d'émulsifiant disponible pour stabiliser les gouttelettes de monomères ou les particules de polymères. En considérant que la cinétique de réaction est presque indépendante de la nature de PVA, nous pouvons conclure ce changement de tailles de particules dû à une agrégation qui intervient à la fin de réaction. Les grades de PVA riches en acétate (moins hydrolysés) forment préférentiellement des complexes avec le SDS.

La polymérisation en miniémulsion est moins sensible que celle en émulsion à ces modifications de stabilisant.

La dernière partie de notre travail a été consacrée au suivi en ligne de polymérisation du styrène en masse, émulsion et miniémulsion par spectroscopie Raman. Cette étude nous a permis de suivre la consommation de monomère et l'apparition du polymère en temps réel. Nous avons analysé l'évolution des pics correspondants à différentes liaisons et déformations lors de ces polymérisations.

Plusieurs perspectives peuvent être proposées sur la base de notre travail :

- Le suivi de la distribution de tailles des particules au cours de la polymérisation nous permettrait de confirmer ou pas l'hypothèse selon laquelle l'agrégation se fait principalement en fin de réaction. Sur ce point, la spectrométrie Raman recèle des potentialités encore peu explorées. Ainsi des travaux ont montré qu'il était possible d'obtenir des informations in situ sur la distribution de tailles.
- Il serait intéressant de conduire ces polymérisations en réacteur semi-fermé, afin de mieux contrôler la cinétique de polymérisation et les propriétés du polymère produit.
- L'étude de la copolymérisation du styrène et d'acrylate de butyle pourrait être complétée par des choix de différentes compositions du mélange stabilisant.
- Le suivi en ligne par spectroscopie Raman pourrait être appliqué à la polymérisation d'acrylate de butyle, ainsi qu'à d'autres monomères. Nous avons déjà réalisé des expériences de couplage du spectromètre Raman avec un rhéomètre pour un suivi in situ de polymérisation en masse ou en solution. D'autres essais sont prévus afin de perfectionner cette technique qui est susceptible de fournir des informations précieuses et inédites. Par ailleurs, nous souhaiterions aussi pouvoir étudier in situ l'évolution des propriétés de rhéologie interfaciale

avec l'avancement de la réaction. Ces questions sont au cœur du déroulement des réactions en émulsion et miniémulsion.

- Selon les évolutions des spectres de Raman de 2 monomères telles que le styrène et l'acrylate de butyle, faire le suivi en copolymérisation pour étudier l'évolution du copolymère formé.
  
- Une autre étude pourrait porter sur les comportements spécifiques de poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) dans une solution aqueuse. L'étude de la désagrégation des associés de PVA par formation de complexes avec des tensioactifs anioniques comme le SDS, contribue à la connaissance des caractéristiques moléculaires et colloïdales des PVA qui peuvent être utilisés comme stabilisants des émulsions ou des miniémulsions.





## *Bibliographie*



**Abad Carlos de la Cal Jose C., Asua Josh M.** Start-up procedures in the emulsion copolymerization of vinyl esters in a continuous loop reactor [Journal] // Polymer. - 1995. - 22 : Vol. 36. - pp. 4293-4299.

'**Aladjoff I. Nilsson H. , Silvegren C.,Tornell B.** Poly (vinyl alcohol) polymers with a low degree of hydrolysis. II. Complex formation with ammonium laurate and sodium lauryl sulfate [Journal] // Acta. Chem. Scand.. - 1982. - Vol. 36. - pp. 267-272.

**Aladjoff I. Nilsson H.,Silvegren C., B. Tornell** Poly (vinyl alcohol) polymers with a low degree of hydrolysis. I. Formation and dissociation of multimers in aqueous solution [Journal] // Acta Chem Scand. - 1982. - Vol. 36. - pp. 259-266.

**Alain Durand Emmanuelle Marie** Macromolecular surfactants for miniemulsion polymerization [Journal] // Advances in Colloid and Interface Science. - 2009. - Vol. 150. - pp. 90–105.

**Arai H.a Horin S.** Interaction between polymer and detergent in aqueous solution. [Journal] // Journal of colloid and interface science. - 1969. - Vol. 30. - pp. 372-377.

**Aroca R.** Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy, P.24 [Book]. - [s.l.] : John Wiley & Sons Chichester, 2006.

**Asua J.M. Zubitur M.** Factors affecting kinetics and coagulum formation during the emulsion copolymerization of Styrene/Butyle Acrylate [Journal] // Polymer. - 2001. - Vol. 42. - pp. 5979-5985.

**ATANASE Leonard-Ionut BOSCHER Virginie , LASUYE Thierry, STASIK Bernard, RIESS Gérard** Colloidal characteristics of vinyl alcohol-vinyl acetate copolymers by complex formation with sodium dodecyl sulphate [Journal] // Revue Roumaine de Chimie. - 2009. - Vol. 54(7). - pp. 577–581.

**Atsushi Suzuki Arisa Nakajima, Kenji Kikuchi,Takuji Okaya** Role of the degree of hydrolysis and blockiness of poly(vinyl alcohol)(PVA) in the initial stage of emulsion polymerization of methyl methacrylate (MMA) using PVA as a protective colloid [Journal] // Polymer Preprints. - 2006. - pp. 926-927.

**Barraza Harry J. Pompeo Francisco ,O'Rear Edgar A. , Resasco Daniel E.** SWNT-Filled Thermoplastic and Elastomeric Composites Prepared by Miniemulsion Polymerization [Journal] // American Chemical Society, NANO LETTERS. - 2002. - Vol. 2. - pp. 797-802.

**Barudio I. Guillot J., Fevotte G.** Efficiency of mercaptan chain transfer agents in emulsion copolymerizations. I. Influence on kinetics and microstructure. Modeling of

radical desorption [Journal] // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. - 1998. - Vol. 36. - pp. 157–168.

**Bechthold N. Tiarks F., Willert M., Landfester K., Antonietti M.** Miniemulsion polymerization: Applications and New Materials [Journal] // Macromol. Symp. - 2000. - Vol. 151. - pp. 549-555.

**Bernd Henning Peter-Christoph Daur , Stefan Prange , Karsten Dierks, Peter Hauptmann** In-line concentration measurement in complex liquids using ultrasonic sensors [Journal] // Ultrasonics. - 2000. - Vol. 38 . - pp. 799–803.

**Bohorquez Silfredo J. Asua José M.** Poly(vinyl alcohol) Grafting in Miniemulsion Polymerization [Journal] // Macromolecules. - 2008. - Vol. 41. - pp. 8597-8602.

**Boomgaard Th. Van Den King T. A. , Tadros Th. F. , Tang H. ,Vincent B.** The Influence of Temperature on the Adsorption and Adsorbed Layer Thickness of Various Molecular Weight Fractions of Poly(vinyl alcohol) on Polystyrene Latex Particles [Journal] // Journal of Colloid and Interface Science. - 1978. - Vol. 66. - pp. 68-76.

**Boscher Virginie Helleboid Renaud , Lasuye Thierry , Stasik Bernard ,Riess Gérard** On-line acoustic attenuation spectroscopy of emulsions stabilized by vinyl alcohol–vinyl acetate copolymers: a model system for the suspension polymerization of vinyl chloride [Journal] // Polym Int, SCI. - 2009. - Vol. 58. - pp. 1209–1216.

**Bowley H. J, Biggin, I. S., Gerrard, D. L.** In situ Raman Studies of homopolymerization and copolymerization reactions [Journal] // Springer Proceedings in Physics. - 1985. - Time-Resolved Vib. Spectrosc. : Vol. 4. - p. 194.

**Brink Mark van den Pepers Michel , Van Herk Alex M., German Anton L.** Emulsion (co) Polymerization of styrene and Butyl Acrylate Monitored by On-line Raman Spectroscopy [Journal] // Macromol. Symp.. - 2000. - Vol. 150. - pp. 121-126.

**Brink Mark van den Pepers Michel , Van Herk Alex M., German Anton L.** Emulsion (co)polymerization of styrene and butyl acrylate monitored by on-line Raman spectroscopy [Journal] // Macromolecular Symposia. - 2000. - Vol. 150. - pp. 121-126.

**Briscoe B. Luckham P. , Zhu S.** The effects of hydrogen bonding upon the viscosity of aqueous poly (vinyl alcohol) solutions [Journal] // Polymer. - 2000. - Vol. 41. - pp. 3851-3860.

**Brookes A. Dyke J.M., Hendra P.J., Strawn A.** “The investigation of polymerization reaction in-situ using FT Raman spectroscopy [Journal] // Spectrochimica Acta. - 1997. - Vol. 53 A. - pp. 2303-2311.

**Budhlal B.M Landfester K., Nagy D., Sudol E.D ,Dimonie V.L., Klein A., El-Aasser M.S.** Characterization of partially hydrolyzed poly (vinyl alcohol). I.Sequence distribution via <sup>1</sup>H and <sup>13</sup> C-NMR and a reserved-phased gradient elution HPLC technique [Journal] // Macromol. Symp. - 2000. - Vol. 155. - pp. 63-84.

**Budhlall B. M. Sudol E. D., Dimonie V.L., Klein A., El-aasser M. S.** Role of Grafting in the Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate with Poly(vinyl alcohol) as an Emulsifier. I. Effect of the Degree of Blockiness on the Kinetics and Mechanism of Grafting [Journal] // Journal of Polymer Science: Part A : Polymer Chemistry. - 2001. - Vol. 39. - pp. 3633-3654.

**Bugada D.C. Rudin A.** Characterization of poly(vinyl alcohol-acetate) by <sup>13</sup>C N.M.R. And thermal analyses [Journal] // polymer. - 1984. - Vol. 25. - p. 1759.

**Chai X.S. Schork F. J. , Oliver E. M.** ATR-UV Monitoring of Methyl Methacrylate Miniemulsion Polymerization for Determination of Monomer Conversion [Journal] // Journal of Applied Polymer Science. - 2006. - Vol. 99. - pp. 1471–1475.

**Chao Wang Thomas j. Vickers, Charles k. Mann** Use of Water as an Internal Standard in the Direct Monitoring of Emulsion Polymerization by Fiber-Optic Raman Spectroscopy [Journal] // APPLIED SPECTROSCOPY. - 1993. - 7 : Vol. 47. - pp. 928-932.

**Chao Wang Vickers Thomas j., Schlenoff Joseph B., Mann** In Situ Monitoring of Emulsion Polymerization Using Fiber-Optic Raman Spectroscopy [Journal] // APPLIED SPECTROSCOPY. - 1992. - 11 : Vol. 46. - pp. 1729-1731.

**Chern C.S.** Emulsion polymerization mechanisms and kinetics [Journal] // Polym. Sci. - 2006. - Vol. 31. - pp. 443-486.

**Chong-Shyan Chem Chih-Hung Lin** Using a water-insoluble dye to probe the particle nucleation loci in styrene emulsion polymerization [Journal] // Polymer . - 1998. - Vol. 40. - pp. 139-147.

**Chu B. Fytas G., Zalczer G.** Study of Thermal Polymerization of Styrene by Raman Scattering [Journal] // Macromolecules. - 1981. - Vol. 14. - pp. 395-397.

**Clark R.J.H. Hester R.E** Advances in Spectroscopy, Spectroscopy of Surfaces P.37-89 [Book]. - [s.l.] : John Wiley & Sons Inc, 1988. - Vol. 16.

**Clarkson J. Mason S. M., Williams K. P. J.** Bulk radical homo-polymerization studies of commercial acrylate monomers using near infrared Fourier transform Raman spectroscopy [Journal] // Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy. - 1991. - 9-10 : Vol. 47A. - p. 1345.

**Croot R.A Goodal A.R. 1 , Lubetkin S.D.** Solution and adsorption properties of vinyl alcohol/vinyl acetate copolymers [Journal] // Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects. - 1995. - Vol. 98 . - pp. 137-145.

**Croot R.A. Goodall A.R., Lubetkin S.D.** Adsorption Properties of Vinyl Alcohol/Vinyl Acetate Copolymers [Journal] // Colloids and Surfaces. - 1990. - Vol. 49 . - pp. 351-362.

**Crowley Timothy J. Meadows Edward S. , Kostoulas Evangelos, Doyle Francis J.** Control of particle size distribution described by a population balance model of semibatch emulsion polymerization [Journal] // Journal of Process Control. - 2000. - Vol. 10. - pp. 419-432.

**Dorit Suss Yachin Cohen, Yeshayahu Talmon** The microstructure of the poly(ethylene oxide)/dodecyl sulfate system studied by cryogenic-temperature transmission electron microscopy and small-angle X-ray scattering [Journal] // Polymer. - 1995. - 9 : Vol. 36. - pp. 1809-1815.

**Edwards H. G. M., Johnson, A. F., Lewis, I. R.** Applications of Raman spectroscopy to the study of polymers and polymerization processes [Journal] // Journal of Raman Spectroscopy. - 1993. - 8 : Vol. 24. - p. 475.

**Edwards H.G.M. Johal K.S. , Johnson A.F.** FT-Raman spectroscopic monitoring of the group-transfer polymerisation of methyl methacrylate [Journal] // Vibrational Spectroscopy. - 2006. - Vol. 41. - pp. 160–169.

**Egret Helene L.Dimonie Victoria, Sudol E.David, Klein Andrew, El-aasser Mohamed S.** Characterization of Grafting in the Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate Using Poly(vinyl Alcohol) as Stabilizer [Journal] // Journal of Applied Polymer Science. - 2001. - Vol. 82. - pp. 1739-1747.

**El-Aasser Mohamed S. Sudol E. David** Miniemulsions: Overview of Research and Applications [Journal] // JCT Research. - 2004. - Vol. 1. - pp. 21-31.

**El-jaby Ula Cunningham Michael, EnrightTom, MckennaTimothy F.L.** Polymerisable Miniemulsions Using Rotor-Stator Homogenisers [Journal] // Macromolecular Reaction Engineering. - 2008. - Vol. 2. - pp. 350-360.

**Endo Kiyoshi** Synthesis and structure of poly(vinyl chloride) [Journal] // progress in polymer science. - 2002. - Vol. 27. - pp. 2021–2054.

**Erdogan G. McKeigue K., Ng K. Y. S.** Raman and FTIR Spectroscopy of Polymerization: Bulk Polymerization of Methyl Methacrylate and Styrene [Journal] // Macromolecules. - 1984. - Vol. 17. - pp. 1822-1825.

**Ewart Wendell V. Smith and Roswell H.** Kinetics of Emulsion Polymerization [Journal] // J. Chem. Phys. - 1948. - Vol. 16. - pp. 592-599.

**Fujiwara Tohei Moritani, Yuzuru** <sup>13</sup>C- and <sup>1</sup>H-NMR Investigations of Sequence Distribution in Vinyl Alcohol-Vinyl Acetate Copolymers [Journal] // Macromolecules. - 1977. - Vol. 10. - pp. 532–535.

**Gilbert R.G. Napper D.H.** Emulsion Polymerization: Mechanisms of latex particle formation and growth [Book]. - Scientific methods for the study of polymer colloids and their applications. - p. 159.

**Giuseppe Maschio Isabella Ferrara, Carlo Bassani and Hans Nieman** An integrated calorimetric approach for the scale-up of polymerization reactors [Journal] // Chemical Engineering Science. - 1999. - Vol. 54 . - pp. 3273-3282.

**Goikoetxea Monika Beristain Itxaso, Minari Roque J. , Paulis María , Barandiar María J., Asua José M.** Continuous miniemulsification for the industrialization of miniemulsion polymerization [Journal] // Chemical Engineering Journal. - 2011. - Vol. 170. - pp. 114–119.

**Graillat C. Guyot A.** High solids vinyl acetate polymers from miniemulsion polymerization [Journal] // Macromolecules. - 2003. - Vol. 36. - pp. 6371-6377 .

**Granadino-Roldan J.M. Fernandez-Gomez M. , Navarro A.** The vibrational analysis of styrene, revisited [Journal] // Chemical Physics Letters. - 2003. - Vol. 372. - pp. 255–262.

**Guangwei J. Yongshen X., Xiumin T., Na Cai** Monomer Emulsification and Polymerization Kinetics in Styrene Miniemulsion [Journal] // Iranian Polymer Journal. - 2006. - Vol. 15. - pp. 979-987.

**Gulari E. McKeigne K., Ng K.Y.S.** Raman and FTIR spectroscopy of polymerization: bulk polymerization of methyl methacrylate and styrene [Journal] // Macromolecules. - 1984. - Vol. 17. - pp. 1822-1825.

**Guyot Alain** Polymeric surfactants in emulsion polymerization [Journal] // Recent Research Developments in Polymer Science. - 2004. - Vol. 8. - pp. 207-223.

**Harkins W. D.** Theory of the mechanism of emulsion polymerization [Journal] // Journal of the American Chemical Society. - 1947. - Vol. 69. - pp. 1428-1444.

**He Huang Hongtao Zhang, Fang Hu, Zhaoquan Ai, Bien Tan, Shiyuan Cheng, Jianzong Li** Miniemulsion Copolymerization of Styrene and Butyl Acrylate Initiated by Redox System at Lower Temperature: Reaction Kinetics and Evolution of Particle-Size

Distribution [Journal] // Journal of Applied Polymer Science. - 1999. - Vol. 73. - pp. 315–322.

**Head-Gordon M. Pople John A.** Internal rotation in conjugated molecules: substituted ethylenes and benzenes [Journal] // J. Phys. Chem. - 1993. - Vol. 97. - pp. 1147–1151.

**Hicks E.M. Lyandres O., Hall W.P., Zou S., Glucksberg M.R., VanDuyne R.P.** Plasmonic Properties of Anchored Nanoparticles Fabricated by Reactive Ion Etching and Nanosphere Lithography [Journal] // J.Phys.Chem.C111. - 2007. - Vol. 11. - pp. 4116-4124.

**Hong P.P. Boerio F.J., Clarson S.J., Smith S.D.** An Investigation of the Interdiffusion of Polystyrene and Deuterated Polystyrene Using Surface-Enhanced Raman Scattering [Journal] // Macromolecules. - 1991. - 24. - pp. 4770-4776.

**Hong Satha Albu Roxana , Labbe Clorinthe , Lasuye Thierry , Stasik Bernard , Riess Gérard** Preparation and characterization of colloidal dispersions of vinyl alcohol– vinyl acetate copolymers: application as stabilizers for vinyl chloride suspension polymerization [Journal] // Polymer International. - 2006. - Vol. 55. - pp. 1426–1434.

**Jasminder Chana Ben Forbes, Stuart Allen Jones** The Synthesis of High Molecular Weight Partially Hydrolysed Poly(vinyl alcohol) Grades Suitable for Nanoparticle Fabrication [Journal] // Journal of Nanoscience and Nanotechnology. - 2008. - Vol. 8. - pp. 5739-5747.

**Jasse B. Chao R.S., Koenig J.L.** Laser Raman Scattering in Uniaxially Oriented Atactic Polystyrene [Journal] // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.. - 1978. - Vol. 16. - pp. 2157-2169.

**Jasse B. Monnerie L.** Far-infrared and Raman spectra of polystyrene model molecules [Journal] // J. Phys. D: Appl. Phys.. - 1975. - Vol. 8. - pp. 863-871.

**Jinn-Luh Ou Min-Shyan Lim and Hui Chen** A polyampholyte triblock copolymer synthesized for using as the surfactant of miniemulsion polymerization and production of highly uniform microspheres [Journal] // Journal of Applied Polymer Science. - 2003. - Vol. 87. - pp. 2230–2237.

**John Philip G. Gnana Prakash, T. Jaykumar, P. Kalyanasundaram, O. Mondain-Monval and Baldev Raj** Interaction between Emulsion Droplets in the Presence of Polymer-Surfactant Complexes [Journal] // Langmuir. - 2002. - Vol. 18. - pp. 4625-4631.



**Keller E.J.C. Galiotis C., Andrews E.H.** Raman Vibrational Studies of Syndiotactic Polystyrene. 1. Assignments in a Conformational/Crystallinity Sensitive Spectral Region [Journal] // *Macromolecules*. - 1996. - Vol. 29. - pp. 3515-3520.

**Ken Yuki Masato Nakamae, Toshiaki Sato, Hitoshi Maruyama, Takuji Okaya** Physical properties of acrylic copolymer emulsions using poly(vinyl alcohol) as a protective colloid in comparison with those using surfactants [Journal] // *Polymer International*. - 2000. - 12 : Vol. 49. - pp. 1629-1635.

**Ken Yuki Toshiaki Sato, Hitoshi Maruyama, Junnosuke Yamauchi and Takuji Okaya** The role of polyvinyl alcohol in emulsion polymerization [Journal] // *Polymer International*. - 1993. - Vol. 30. - pp. 513–517.

**Kim N. Sudol E.D. Dimonie V.L., El-Aasser M.S.** Comparison of Conventional and Miniemulsion Copolymerizations of Acrylic Monomers Using Poly(vinyl alcohol) as the Sole Stabilizer [Journal] // *Macromolecules*. - 2004. - Vol. 37. - pp. 2427-2433.

**Kim Noma David Sudol E. , Dimonie Victoria L., El-Aasser Mohamed S.** Poly(vinyl alcohol) Stabilization of Acrylic Emulsion Polymers Using the Miniemulsion Approach [Journal] // *Macromolecules*. - 2003. - Vol. 36. - pp. 5573-5579.

**Kim Noma Sudol E. David , Dimonie Victoria L., El-Aasser Mohamed S.** Grafting of PVA in Miniemulsion Copolymerizations of n-Butyl Acrylate and Methyl Methacrylate Using Water-Soluble, Partially Water-Soluble and Oil-Soluble Initiators [Journal] // *Macromolecules*. - 2004. - Vol. 37. - pp. 3180-3187.

**Landfester K. Montenegro R., Scherf U., Guntner R., Asawapirom U., Patil S., Neher D., Kietzke T** Semiconducting polymer nanospheres in aqueous dispersion prepared by a miniemulsion process [Journal] // *Adv, Mater.* - 2002. - Vol. 14. - pp. 651-655.

**Landfester K. Rothe R., Antonietti M.** Convenient synthesis of fluorinated latexes and core-shell structures by miniemulsion polymerization [Journal] // *Macromolecules*. - 2002. - Vol. 35. - pp. 1658-1662.

**Landfester K.** Synthesis of colloidal particles in miniemulsions [Journal] // *Annual Review of Materials Research*. - 2006. - Vol. 36. - pp. 231-279.

**Landfester Katharina Bechthold Nina , Tiarks Franca , Antonietti Markus** Miniemulsion Polymerization with Cationic and Nonionic Surfactants: A Very Efficient Use of Surfactants for Heterophase Polymerization [Journal] // *Macromolecules*. - 1999. - Vol. 32. - pp. 2679-2683.

- Landfester Katharina Eisenblätter Jördis, Rothe Regina** Preparation of Polymerizable Miniemulsions by Ultrasonication [Journal] // JCT Research. - 2004. - Vol. 1. - pp. 65-68.
- Landfester Katharina** Polyreaction in miniemulsions [Journal] // Macromolecular Rapid Communications. - 2001. - 22. - pp. 896-936.
- Landfester Katharina Schork Joseph F., Kusuma Victor A.** Particle size distribution in mini-emulsion polymerization [Journal] // C.R. Chimie. - 2003. - Vol. 6. - pp. 1337-1342.
- Li M. Daniels E.S., Dimonie V., David S.E., El-Aasser M.S.** Preparation of polyurethane/acrylic hybrid nanoparticles via a miniemulsion polymerization process [Journal] // Macromolecules. - 2005. - Vol. 38. - pp. 4183-4192.
- Li W. Gersappe D., Ko G. H., Asahi M., Takashima Y., Morimoto T.** Protection of Colloidal Suspensions with Random Poly(vinyl acetate) Copolymers [Journal] // Langmuir. - 2001. - Vol. 17. - pp. 3871-3876.
- Lizhong Feng K.Y. Simon Ng** Characterization of styrene polymerization in microemulsions by Raman spectroscopy [Journal] // Colloids and Surfaces. - 1991. - Vol. 53. - pp. 349-361.
- LOVELL Peter A. EL-AASSER Mohamed S.** Emulsion polymerization and emulsion polymers [Book]. - 1998.
- Markus Antonietti Katharina Landfaster** Polyreactions in miniemulsions [Journal] // Progress in polymer science. - 2002. - Vol. 27. - pp. 689-757.
- Marlon M. Reis Pedro H. H. Araujo, Claudia Sayer, Reinaldo Giudici** Development of Calibration Models for Estimation of Monomer Concentration by Raman Spectroscopy During Emulsion Polymerization: Facing the Medium Heterogeneity [Journal] // Journal of Applied Polymer Science. - 2004. - Vol. 93. - pp. 1136-1150.
- McCaffery R. Timothy, Durant Yvon G.** Application of Low-Resolution Raman Spectroscopy to Online Monitoring of Miniemulsion Polymerization [Journal] // Journal of Applied Polymer Science. - 2002. - Vol. 86. - pp. 1507-1515.
- McCaffery R. Timothy Durant Yvon G.** Application of Low-Resolution Raman Spectroscopy to Online Monitoring of Miniemulsion Polymerization [Journal] // Journal of Applied Polymer Science. - 2002. - Vol. 86. - pp. 1507-1515.
- Meehan E., F.P. Warner, S.P. Ried, M. Patterson and J.V. Dawkin** Characterization of poly(vinyl alcohol) by liquid chromatographic techniques [Journal] // International Journal of Polymer Analysis and Characterization. - 1996. - Vol. 2. - pp. 71-82.

**Miller C.M. Sudol E.D., Silebi C.A., El-Aasser M.S** Capillary Hydrodynamic Fractionation (CHDF) as tool for monitoring the evolution of the particle size distribution during miniemulsion polymerization [Journal] // Journal of colloid and interface science. - 1995. - Vol. 172. - pp. 249-256.

**Minsk L. M. Priest W. J., Kenyon W.O.** The Alcoholysis of Polyvinyl Acetate [Journal] // Comunication No.779 from the Kodak Research Laboratories. - 1941. - pp. 2715-2721.

**NINOMIYA Masayuki NAKAGAKI and Yukiko** Colloid Chemical Studies of Starching Materials. VI. Viscometric Studies of the Interaction between Polyvinyl Alcohol and Sodium Dodecyl Sulfate [Journal] // Bull.Chrm. Soc. Jap. - 1964. - Vol. 37. - pp. 817-821.

**Nishibayashi H. Nakagaki M.** Colloid chemical studies on starching materials.II.Instrinsic viscosity of polyvinyl alcohol in soap solutions. [Journal] // Bull. Chem. Soc. Jpn. - 1958. - Vol. 31. - pp. 477-481.

**Noda L.K. Sala O.** A resonance Raman investigation on the interaction of styrene and 4-methyl styrene oligomers on sulphated titanium oxide [Journal] // Spectrochimica Acta Part A. - 1999. - Vol. 56 . - pp. 145–155.

**Nomura M. Suzuki H., Tokunaga H., Fujita K.** Mass transfer effects in emulsion polymerization systems. I. Diffusional behavior of chain transfer agents in the emulsion polymerization of styrene [Journal] // Journal of Applied Polymer Science. - 1994. - Vol. 51. - pp. 21–31.

**Nomura Mamoru Minamino Yasunobu , Fujita Kazumi ,Makoto Harada** The role of chain transfer agents in the emulsion polymerization of styrene [Journal] // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. - 1982. - Vol. 20. - pp. 1261–1270.

**Norwood David P. Minatti Edson, Reed Wayne F.** Surfactant/Polymer Assemblies. 1. Surfactant Binding Properties [Journal] // Macromolecules. - 1998. - Vol. 31. - pp. 2957-2965.

**Nyquist R.A. Putzig C.L., Leugers M.A., McLachlan R.D., Thill B.** Comparison of the Vibrational Spectra and Assignments for  $\alpha$ -Syndiotactic,  $\beta$ -Syndiotactic, Isotactic, and Atactic Polystyrene and Toluene [Journal] // Appl. Spectrosc.. - 1992. - Vol. 46. - pp. 981-987.

**P. Sladky I. Pelant, L. Parma** Ultrasonic monitoring of suspension polymerization of vinyl chloride [Journal]. - 1979. - Vol. 17. - pp. 32-36.

**Philip John Gnanaprakash G., Jayakumar T., Kalyanasundaram P., DPEND B. Raj** Three Distinct Scenarios under Polymer, Surfactant, and Colloidal Interaction [Journal] // India Macromolecules. - 2003. - Vol. 36. - pp. 9230–9236.

**Philip John Prakash G. Gnana, Jaykumar T., Kalyanasundaram P., Mondain-Monval O. Baldev Raj** Interaction between Emulsion Droplets in the Presence of Polymer-Surfactant Complexes [Journal] // Langmuir. - 2002. - Vol. 18. - pp. 4625-4631.

**Piirma I.** Polymeric surfactants in emulsion polymerization [Journal] // Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia. - 1990. - Vols. 35-36. - pp. 467–475.

**Prasad M. Palepu R., Moulik S. P.** Interaction between sodium dodecyl sulfate (SDS) and polyvinylpyrrolidone (PVP) investigated with forward and reverse component addition protocols employing tensiometric, conductometric microcalorimetric, electrokinetic, and DLS techniques [Journal] // Colloid Polym Sci. - 2006. - Vol. 284. - pp. 871–878.

**Pritchard I. Ahmed and J.G.** Partly alcoholized poly(vinyl acetate) polymer: properties of polymers hydrolysed by different routes [Journal] // POLYMER. - 1979. - Vol. 20. - pp. 1492-1496.

**Qi D.M. Bao Y.Z., Weng Z.X., Huang Z.M.** Preparation of acrylate polymer/silica nanocomposite particles with high silica encapsulation efficiency via miniemulsion polymerization [Journal] // Polymer. - 2006. - Vol. 47. - pp. 4622-4629.

**Ramirez Jorge C. Herrera-Ordonez Jorge** Kinetic aspects of styrene miniquppension polymerization using a mixture PVA-SDS as stabilizer: Effect of the time of addition of SDS [Journal] // European Polymer Journal. - 2007. - Vol. 43. - pp. 3819-3825.

**Ramirez Jorge. C. Herrera-Ordonez Jorge, Gonzalez Virgilo A.** Kinetics of styrene minisuspension polymerisation using a mixture PVA-SDS as stabilizer [Journal] // Polymer. - 2006. - Vol. 47. - pp. 3336-3343.

**Riess Gérard Labbe Clorinthe** Block Copolymers in Emulsion and Dispersion Polymerization [Journal] // Macromolecular Rapid Communications. - 2004. - Vol. 25. - pp. 401–435.

**Robert K. Tubbs E.I.** Sequence Distribution of Partially Hydrolyzed Poly(vinyl Acetate) [Journal] // Journal of Polymer Science : Part A-1. - 1966. - Vol. 4. - pp. 623-629.

**Saeki Y. Emura T.** Technical progresses for PVC production [Journal] // Progress in Polymer Science. - 2002. - pp. 2055–2131.

- Santos A. F. Lima E. L. , Pinto J. C.** In-line evaluation of average particle size in styrene suspension polymerizations using near-infrared spectroscopy [Journal] // Journal of Applied Polymer Science. - 1998. - Vol. 70. - pp. 1737–1745.
- Santos J. C. Lopes C. N., Reis M. M., Giudic R. i, SayerC., Machado R. A. F., Araújo P. H. H.** Comparison of techniques for the determination of conversion during suspension polymerization reactions [Journal] // Brazilian Journal of Chemical Engineering. - 2008. - Vol. 25. - pp. 399 - 407.
- Sanz M. A. Granizo N., Gradzielsk iM., Rodrigo M. M., Valiente M.** Mixed micellar systems of octyl b,D-glucoopyranoside with a nonionic surfactant and a water-soluble polymer [Journal] // Colloid Polym Sci. - 2005. - Vol. 283. - pp. 646–652.
- Schork F. Joseph Luo Yingwu , Smulders Wilfred, Russum James P., Butté Alessandro, Fontenot Kevin** Miniemulsion Polymerization [Journal] // Advances in Polymer Science. - 2005. - Vol. 175. - pp. 129–255.
- Schork F.J. Poehlein G.W.,S.Wang,Reimers J., Rodrigues J. , Samer C.** Miniemulsion polymerization [Journal] // Colloids and Surfaces;A:Physiochemical and Engineering Aspects. - 1999. - Vol. 153. - pp. 39-45.
- Sears W. M. Hunt J. L., Stevens J. R.** Raman scattering from polymerizing styrene. II. Intensity changes as a function of conversion [Journal] // J. Chern. Phys. - 1981. - Vol. 75. - pp. 1599-1602.
- Sears W.M. Hunt J.L, Stevens J. R.** Raman scattering from polymerizing styrene. I. Vibrational mode analysis [Journal] // J. Chem. Phys. - 1981. - Vol. 75. - pp. 1589-1598.
- Sladky P. Pelant I., Parma L.** Ultrasonic monitoring of suspension polymerization of vinyl chloride [Journal]. - 1979. - Vol. 17. - pp. 32-36.
- Smith Wendell V.** Chain Initiation in Styrene Emulsion Polymerization [Journal] // J. Am. Chem. Soc. . - 1949. - Vol. 71. - pp. 4077–4082.
- Soltani Sedigheh Asempou Homar, Jamshidi Hajar** Investigation of Reaierction Conditions for Preparation of Medium Molecular Weight Poly(vinyl alcohol) as Emulsif [Journal] // Iranian Polymer Journal. - 2007. - Vol. 7. - pp. 439-447.
- Staniseaw Chibowski** Dependence of the Adsorption Behavior of Polyvinyl Alcohol at the Polystyrene Latex-Solution Interface on the Molecular Weight [Journal] // Journal of Colloid and Interface Science. - 1990. - Vol. 137. - pp. 174-180.

**Unzueta Elias Forcada Jacqueline** Semicontinuous emulsion copolymerization of methyl methacrylate and n-butyl acrylate:1. Effect of mixed emulsifiers in seeded polymerization [Journal] // Polyme. - 1995. - 5 : Vol. 36. - pp. 1045-1052.

**Van der Velden G. Beulen J.** 300-MHz Proton NMR and 25-MHz carbon-13 NMR investigations of sequence distributions in vinyl alcohol-vinyl acetate copolymers [Journal] // Macromolecules. - 1982. - Vol. 15. - pp. 1071-1075.

**Venkatachalam R.S. Boerio F.J., Carnevale M.R., Roth P.G.** Degradation of Polystyrene on Silver Substrates During Surface-Enhanced Raman Scattering [Journal] // Appl. Spectrosc.. - 1988. - Vol. 42. - pp. 1207-1213.

**Wilson jr E.B.** The Normal Modes and Frequencies of Vibration of the Regular Plane Hexagon Model of the Benzene Molecule [Journal] // Phys. Rev.. - 1934. - Vol. 45. - pp. 706-714.

**Wright Adrian M. Gardner Timothy G.** Consistent assignment of the vibrations of monosubstituted benzenes [Journal] // THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS. - 2011. - Vol. 135.

**XUE GI** Fourier transform Raman spectroscopy and its application for the analysis of polymeric materials [Journal] // Prog. Polym. Sci.. - 1997. - Vol. 22. - pp. 313-406.

**Yildiz Ufuk Landfester Katharina** Miniemulsion polymerization of styrene in the presence of macromonomeric initiators [Journal] // Polymer. - 2008. - Vol. 49 . - pp. 4930–4934.

**Yoshikiyo Mokoi Hideo Akisada, Masahiko Saito, Ryohei Matuura** Interaction between Ionic Surfactants and Polyethylene Oxide in Relation to Mixed Micelle Formation in Aqueous Solution [Journal] // Journal of Colloid and Interface Science. - 1977. - 2 : Vol. 61. - pp. 233-238.

## **Résumé**

Cette thèse a pour objet la comparaison des procédés de polymérisation en émulsion et en miniémulsion. L'influence de la combinaison de stabilisants moléculaires et macromoléculaires sur la cinétique réactionnelle et la distribution de tailles de particules sont les critères pertinents dans notre étude.

Un stabilisant polymère, le poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA), a été synthétisé avec différents taux d'hydrolyse par saponification directe du polyacétate de vinyle. Le taux d'hydrolyse de ce copolymère a été caractérisé par la Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN  $^1\text{H}$ ).

Puis, nous avons étudié l'influence de la composition d'un mélange stabilisant [copolymères poly (alcool vinylique-co-acétate de vinyle) (PVA)/laurylsulfate de sodium (SDS)] et en particulier le taux d'hydrolyse du PVA. La présence de complexe (PVA/SDS) influence légèrement la cinétique de polymérisation. Par contre la capacité des complexes à stabiliser les particules de latex final dépend du taux d'hydrolyse du PVA, plus ce dernier est faible, plus l'agrégation est importante.

Enfin, nous avons suivi en ligne par spectroscopie Raman des polymérisations en émulsion et en miniémulsion du styrène. Une exploitation du spectre a été réalisée et a permis d'attribuer les différents pics aux vibrations de certaines liaisons. La consommation du monomère et l'apparition du polymère a pu être suivi tout au long de la polymérisation.

**Mots-clés** : polymérisation en émulsion, polymérisation en miniémulsion, complexe (PVA/SDS), cinétique, distribution de tailles de particules, spectroscopie Raman, styrène, acrylate de butyle

**Titre** : Polymérisation en émulsion et en miniémulsion. Influence de la combinaison de stabilisants moléculaires et macromoléculaires et suivi in situ par spectroscopie Raman

## **Abstract**

The aim of this work is to compare processes of emulsion and miniemulsion polymerization. The influence of the combination of molecular and macromolecular stabilizers on the reaction kinetics and particle size distribution are relevant factors in our study.

A stabilizer polymer, poly (vinyl alcohol-co-vinyl acetate) (PVA), was synthesized with different degrees of hydrolysis by a direct saponification of polyvinyl acetate. The degree of hydrolysis of this copolymer was characterized by Nuclear Magnetic Resonance ( $^1\text{H}$  NMR).

Then, we studied the influence of the composition of a mixture stabilizer [poly (vinyl alcohol-co-vinyl acetate) (PVA)/sodium lauryl sulfate (SDS)], and particularly the degree of hydrolysis of PVA. The presence of complex (PVA/SDS) influences slightly the kinetic of polymerization. The ability of the complexes to stabilize the particles of latex depends on the degree of hydrolysis of PVA, the lower it is, the more the aggregation is important.

Finally, we followed in situ emulsion and miniemulsion polymerizations of styrene by Raman spectroscopy. The exploitation of the spectrum allowed us to assign the different peaks to vibrations of certain bands. The consumption of the monomer and the appearance of the polymer could be followed throughout the polymerization.

**Keywords** : emulsion polymerization, miniemulsion polymerization, complex (PVA/SDS), kinetics, particle size distribution, Raman spectroscopy, styrene, butyle acrylate

**Title**: Emulsion and miniemulsion polymerization. Influence of the combination of molecular and macromolecular stabilizers and in situ monitoring by Raman spectroscopy