



## Cinétique de polymérisation d'un phosphonate méthylique de sodium en milieu aqueux (Polymerization kinetics of a sodium methylphosphonate in an aqueous medium)

O. Senhaji <sup>1,2\*</sup>, M. Achchoubi <sup>1</sup>, M.K. Skalli <sup>3</sup>, E. Derwich <sup>4</sup>,  
R. Taouil <sup>1</sup>, M. Touzani <sup>1</sup>, J.J. Robin <sup>2</sup>

<sup>1</sup>Equipe de Chimie Physique Appliquée (ECPA), Faculté des Sciences et Techniques (FST), Errachidia, Maroc

<sup>2</sup>Laboratoire de Chimie Macromoléculaire (LCM), UMR 5076 – Hétérochimie Moléculaire et Macromoléculaire, USTL, ENSC., Montpellier cedex 5, France

<sup>3</sup>Laboratoire de Chimie Appliquée, Faculté des Sciences et Techniques (FST), Fès, Maroc

<sup>4</sup>Unité de GC/MS and GC, Centre Universitaire Régional d'Interface (CURI), Fès, Maroc

Received 3 Jan 2012, Revised 27 March 2012, accepted 27 March 2012

\* Correspondance : [ossenahaji@yahoo.fr](mailto:ossenahaji@yahoo.fr); Tél : +212 6 51 57 31 88

### Abstract

The aim of this work is to prepare polystyrene latex functionalized with phosphonate groups using the surfactant methacrylic monomer, Sodium methyl-11-methacryloyloxyundecylphosphonate (MP11). To assess the possibility of incorporation of the MP11 in polystyrene, we determined its report  $K_p^2/K_{Te}$ . The kinetics were performed under the same conditions as those with styrene that is to say, taking potassium persulfate ( $K_2S_2O_8$ ) as initiator and a temperature  $T = 70$  °C. The kinetics of disappearance of monomer MP11 was developed. The evolution of monomer concentration versus time allowed to access the value of  $K_p^2/K_{Te} = 0,261$  L. mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>. This value is quite comparable to those of similar structures monomers. Lauryl and cetylmethacrylate have values  $K_p^2/K_{Te}$  equal to 0,353 and 0,563 L. mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> respectively. The results show that our MP11 can be used for the preparation of latex of polystyrene functionalized with phosphonate groups.

**Keywords:** kinetics of polymerization, phosphonic surfactant, methacrylic monomer

### Résumé

Le but de ce travail est de préparer un latex de polystyrène fonctionnalisé par des groupements phosphonés à l'aide du monomère tensioactif (TA) méthacrylique, le 11-méthacryloyloxyundécylphosphonate méthylique de sodium (MP11). Pour évaluer la possibilité d'incorporation du TA. MP11 dans le polystyrène, nous avons déterminé son rapport  $K_p^2/K_{Te}$ . La cinétique a été réalisée dans les mêmes conditions que celles avec le styrène, c'est-à-dire en prenant le persulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ) comme amorceur et à une température  $T = 70$  °C. La cinétique de disparition du monomère TA. MP11 a été mise au point. L'évolution de la concentration en monomère en fonction du temps a permis d'accéder à la valeur de  $K_p^2/K_{Te} = 0,261$  L. mol<sup>-1</sup>. s<sup>-1</sup>. Cette valeur est tout à fait comparable à celles de monomères de structures semblables. Le lauryl et le cétylméthacrylate ont des valeurs de  $K_p^2/K_{Te}$  égales à 0,353 et 0,563 L. mol<sup>-1</sup>. s<sup>-1</sup> respectivement. Les résultats obtenus montrent que notre TA. MP11, pourra être utilisé pour la préparation d'un latex de polystyrène fonctionnalisé par des groupements phosphonés.

**Mots clés :** Cinétique de polymérisation, tensioactif phosphoné, monomère méthacrylique

## 1- Introduction

Les phosphonates fonctionnalisés en bout de chaîne hydrophobe par un groupe polymérisable (acrylique, vinylique, allylique ou maléique) peuvent être utilisés en polymérisation en émulsion [1]. Les plus réactifs présentent l'avantage d'être incorporés dans les chaînes des polymères lors de la polymérisation en émulsion. De ce fait, il ne reste pas de tensioactif résiduel libre en fin de réaction. Ils confèrent aux latex correspondants une stabilité remarquable vis-à-vis des électrolytes et des propriétés anticorrosion.

Les phosphonates méthacrylés [2], peuvent en particulier servir à la réalisation des dispersions aqueuses utiles comme liants de peintures pour métaux, ils peuvent aussi être utilisés pour préparer des polymères de faibles masses, comme dispersants de charge minérales. Ces phosphonates sous leur forme sel, participent à une auto association en formant des micelles, il en résulte qu'ils sont utilisés comme émulsifiants ou détergents [3, 4].

A l'heure actuelle, la polymérisation en émulsion est sans nul doute l'une des voies les plus utilisées pour la réalisation de latex. Dans un tel procédé, le tensioactif joue un rôle crucial tant dans la production que dans l'application des polymères dispersés obtenus. Judicieusement choisi, il peut à la fois stabiliser, contrôler les tailles de particules et permettre d'introduire à sa surface des fonctions réactives, en particulier phosphonées qui confèrent au polymère obtenu des propriétés adhésives. Cependant les TA conventionnels provoquent souvent dans les applications filmogènes, de graves inconvénients dus à leur migration vers la surface du film au cours du temps. Pour affranchir ce problème, notre choix s'est orienté vers l'utilisation de TA polymérisable (synthétisé dans notre Laboratoire), qui lié de manière covalente à la surface de la particule permet d'améliorer sa stabilité. Le TA phosphoné s'engage donc par son triple rôle : émulsifiant, stabilisant et fonctionnalisant.

## 2- Partie expérimentale :

Le styrène (Sty) fourni par Aldrich a été distillé avant utilisation et stocké à  $-20^{\circ}\text{C}$ . Le persulfate de potassium (KPS), fourni par prolabo a été utilisé comme amorceur anionique sans purification préalable. Le monomère MP11 a été recristallisé dans l'acétone, séché sur tamis moléculaire 4Å. L'eau a été purifiée par un appareil Q-TM millipore et désoxygénée par bullage d'azote pendant 2h, avant utilisation. Les spectres de RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}$  ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un appareil BRUKER AC 200 en utilisant principalement l'eau deutérée comme solvant. Les références pour les RMN  $^1\text{H}$  et RMN  $^{31}\text{P}$  sont respectivement, le tétraméthylsilane (TMS) et l'acide orthophosphorique ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm.

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) a été réalisée à l'aide d'un appareil Perkin Elmer, autosystem 9000, équipé d'un détecteur à ionisation de flamme, d'un programmeur de température (vitesse de montée  $15^{\circ}\text{C}/\text{mn}$ ). La colonne utilisée est du type méthylsilicone de 2 m de longueur.

Les micrographes de microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisés par un appareil Philips CM120 (LMEABG).

Les mesures par diffusion quasi-élastique de lumière (QELS) ont été réalisées par un appareil « Coultronics N4MD ».

### Préparation des latex de polystyrène par polymérisation en émulsion mode Batch :

Dans un réacteur de 250 ml, équipé d'un système d'agitation mécanique d'un réfrigérant, d'un thermocouple et d'un bulleur d'azote, on introduit 5 g ( $4,81 \cdot 10^{-2}$  mol) de styrène, de 0 à 0,25 g (0 à  $7 \cdot 10^{-4}$  mol) de MP11, on maintient un barbotage d'azote pendant 2h, on introduit en suite 0,1 g ( $3,7 \cdot 10^{-4}$  mol) de KPS dans 2 ml d'eau désoxygénée, puis on laisse le mélange sous agitation 300 tr/mn, à  $T = 70^{\circ}\text{C}$  pendant 18h. Les latex bruts obtenus avec un rendement moyen de 80 %, sont purifiés par centrifugation répétitive et redispersion.

Les quantités de réactifs mises en jeu sont reportées dans le tableau 1.

**Tableau 1** : Réactifs mis en jeu dans la préparation des latex

Réactifs	Quantités
Styrène	5 g ( $4,81 \cdot 10^{-2}$ mol)
KPS *	0,1 g ( $3,7 \cdot 10^{-4}$ mol)
MP11	variable de 0 à 0,25 g (0 à $7 \cdot 10^{-4}$ mol)
Quantité d'eau totale	200 g (200 ml)

\* Le KPS est préparé dans 2ml d'eau désoxygénée.

Pour les examens par MEB, les films ont été préparés par dépôt direct de la dispersion sur la surface d'aluminium suivi de leur séchage à la température ambiante. Les micrographes pris par microscope électronique à balayage (MEB) sont présentés sur la figure 2.

### 3- Résultats et discussions :

Dans nos travaux antérieurs [5], nous avons préparé et caractérisé le tensioactif MP11. Nous l'avons ensuite utilisé pour la préparation d'un latex de polystyrène fonctionnalisé par des groupements phosphonés. Le procédé utilisé est la polymérisation en émulsion en batch [6-9]. L'élaboration des particules de polystyrène en présence de notre TA (MP11) a pour objectif d'examiner son effet sur le pourcentage de conversion du styrène, la taille et morphologie des particules et les propriétés de surface.

Le pourcentage de conversion a été déterminé par analyse gravimétrique en fonction du temps, en mesurant la masse de polymère formée dans le latex (g/g de latex). La consommation du styrène en fonction du temps a été suivie par CPG. La fraction du polymère hydrosoluble formée (taux d'hydrosoluble) a été déterminée par gravimétrie et analysée par RMN <sup>31</sup>P. La taille des particules et la distribution de taille ont été déterminées par diffusion quasi-élastique de la lumière (QELS).

Les cinétiques de polymérisation ont été effectuées sans TA et en présence de TA. MP11 à différentes concentrations, par CPG et thermogravimétrie.

Les premiers résultats montrent dans un premier temps que notre TA. MP11 présente effectivement des propriétés émulsifiantes.

Dans un but d'évaluer la possibilité d'incorporation du TA. MP11 dans le polystyrène nous avons déterminé son rapport  $K_p^2/K_{Te}$ . La cinétique a été réalisée dans les mêmes conditions que celles avec le styrène c'est-à-dire en prenant le persulfate de potassium ( $K_2S_2O_8$ ), comme amorceur et à une température  $T = 70$  °C.

La disparition du MP11 a été suivie par RMN <sup>1</sup>H. Le rapport des intégrales des protons méthacryliques (5,7 et 6,05 ppm) et celle des protons en  $\alpha$  de l'ester ( $CH_2O$ ) à 4 ppm, permet de suivre la disparition des protons méthacryliques.

Les résultats de l'évolution de la concentration en monomère en fonction du temps sont donnés dans le tableau 2.

**Tableau 2 :** Evolution de la concentration du MP11 en fonction du temps

t (s)	$10^2 \cdot [M]$ (mol. L <sup>-1</sup> )	$\frac{[M]_0}{[M]}$	$1 - e^{-\frac{K_d t}{2}}$	$\text{Ln} \frac{[M]_0}{[M]}$
0	7,02	1	0	0
1020	5,83	0,2041	0029	0,186
1440	5,43	1,2928	0041	0,257
2760	4,07	1,7248	0077	0,545
8480	3,83	1,8329	0096	0,606
5582	3,19	2,2006	0149	0,789
6780	2,56	2,7422	0178	1,009
9600	1,92	3,6562	0426	1,296

D'autre part l'équation donnant la concentration du monomère en fonction du temps est la suivante :

$$\text{Ln} \frac{[M]_0}{[M]} = \frac{2K_p}{\sqrt{K_{Te}}} \sqrt{\frac{f \cdot [I_2]_0}{K_d}} (1 - e^{-\frac{K_d t}{2}})$$

avec

$[I_2]_0$  = concentration initiale en initiateur,  $K_d$  = constante de décomposition de l'amorceur

$K_p$  = constante de propagation,  $K_{Te}$  = constante de transfert

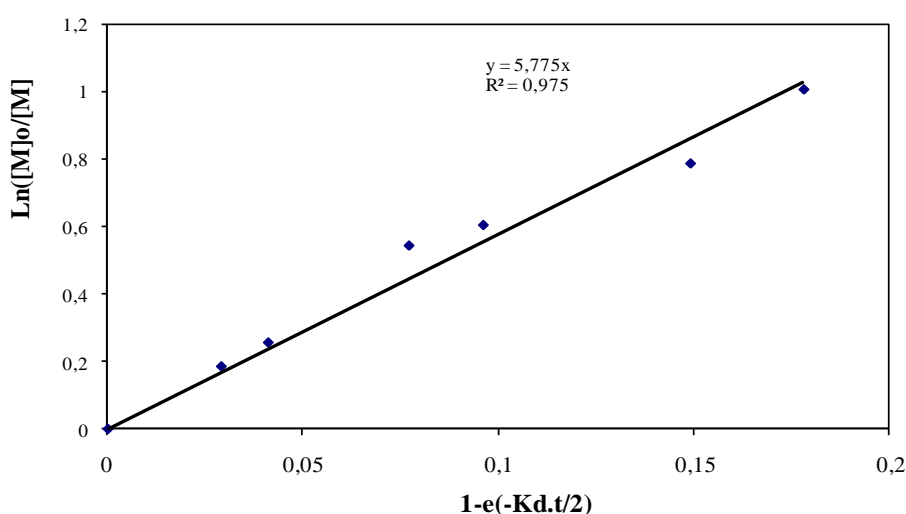
A partir des valeurs données dans le tableau 2, on peut tracer la droite suivante :

$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = f(1 - e^{-\frac{K_d t}{2}})$ . Le tracé de cette droite (Figure 1), permet de déterminer la valeur de la pente P. En

tenant compte de l'expression  $P = \frac{2K_p}{\sqrt{K_{T_e}}} \sqrt{\frac{f \cdot [I_2]_0}{K_d}}$ , on accède facilement à la valeur de  $\frac{K_p^2}{K_{T_e}}$ , en prenant  $f=1$ ,  $[I_2]_0=1,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$  et  $K_d = 5,78 \cdot 10^{-5} \text{ (s}^{-1}\text{)}$  à  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$ .

La pente obtenue ayant une valeur de 5,7753, permet donc d'accéder à la valeur de  $\frac{K_p^2}{K_{T_e}} = 0,261 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Cette valeur est tout à fait comparable à celles de monomères de structures semblables. Le lauryl et le cétyle méthacrylate ont des valeurs de  $\frac{K_p^2}{K_{T_e}}$  égales à 0,353 et 0,563  $\text{L. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  respectivement.



**Figure 1 :** variation de  $\ln \frac{[M]_0}{[M]}$  en fonction de  $(1 - e^{-\frac{K_d t}{2}})$ .

Après avoir évalué l'aptitude du TA MP11 à polymériser en milieu aqueux micellaire, nous avons comparé cette valeur à celles obtenues avec les acides acryliques (AA) et méthacryliques (AMA) vis-à-vis du styrène dont nous donnons les valeurs des coefficients de réactivité dans le tableau 3 suivant :

**Tableau 3 :** Coefficients de réactivité des acides (méth) acryliques avec le styrène et valeurs de  $\frac{K_p^2}{K_{T_e}}$  correspondants.

Monomère	r	$r_{\text{Sty}}$	$\frac{K_p^2}{K_{T_e}}$ ( $\text{L. mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ )	Références
AA	0,25	0,15	3,816	[10]
AMA	0,70	0,15	0,214	[10]
Sty	-		$1,464 \cdot 10^{-4}$	[11]

D'après les valeurs de  $\frac{K_p^2}{K_t}$ , de ces trois monomères, AA, AMA et Sty, valeurs représentatives de leurs faculté à homopolymériser, nous constatons la tendance du styrène à copolymériser avec l'acide méthacrylique, ainsi que sa faible tendance à homopolymériser de part sa faible valeur de  $\frac{K_p^2}{K_t}$ .

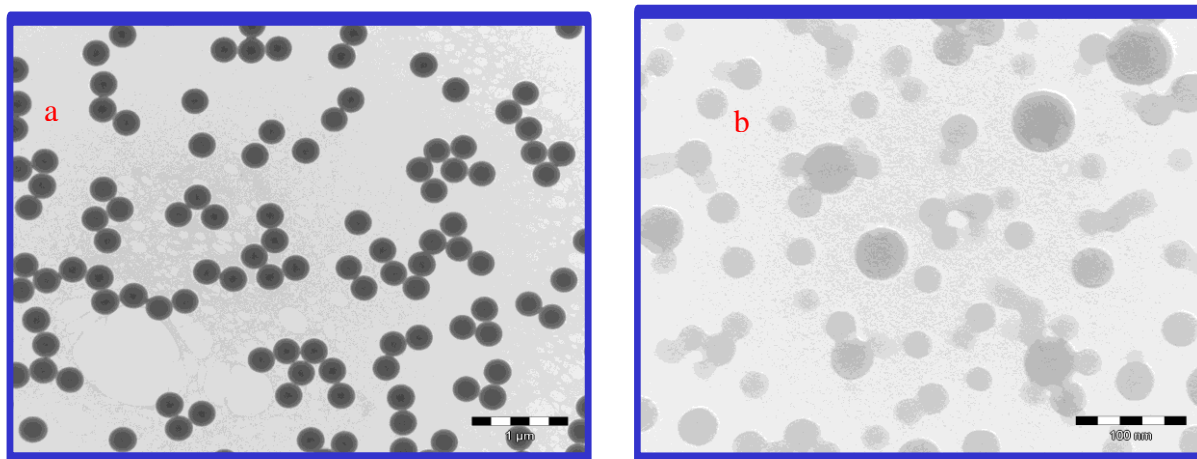
Nous avons ensuite copolymérisé notre TA. MP11 avec le styrène en émulsion. Son effet de concentration sur la taille finale des particules a été étudié.

L'étude de l'effet de concentration en TA. PM11 sur la taille finale des particules déterminée par microscope électronique à transmission (TEM), montre que celle-ci diminue, pour atteindre une valeur de 53 nm à un pourcentage de 2 % en TA. MP11, pour une conversion en styrène de l'ordre de 80 %. Ces résultats sont résumés dans le tableau 4 :

**Tableau 4** : Evolution de la taille des particules en fonction de la concentration en TA. MP11

MP11/Styrène (g/g)	% en PM11 en poids	% de conversion du styrène	D <sub>h</sub> (nm)
0 / 5	0	85	299
0,005 / 5	0,1	81	140
0,0138 / 5	0,27	74	115
0,035 / 5	0,70	80	92
0,053 / 5	1	79	70
0,1013 / 5	1,98	79	53

L'incorporation de notre TA. MP11 dans la structure du polymère a pu être confirmée par RMN <sup>31</sup>P. Les micrographes des latex obtenus, sans et avec 2% en masse de TA MP11 présentés sur la figure 2, font apparaître la présence des groupements phosphonés sur la surface des particules.



**Figure 2** : Polymérisation en émulsion du styrène, avec le KPS comme amorceur, à 70°C. **a** : sans TA., **b** : en présence de 2% du TA. MP11.

Nous pouvons ainsi montrer la fonctionnalisation de la surface des particules par de tels groupements et ce, de façon covalente. Ce qui présente l'avantage d'obtenir un revêtement de latex plus stable dans le temps, étant donné que les monomères TA liés de façon covalente, ne migrent pas à la surface du film, d'où l'avantage d'un TA., fonctionnel et polymérisable.

#### 4- Conclusion

Dans ce travail, nous avons pu mettre en évidence les propriétés émulsifiantes de notre TA. MP11. Après l'étude de sa vitesse de polymérisation nous l'avons copolymérisé avec du styrène en émulsion.

A l'aide de la RMN  $^{31}\text{P}$  et microscopie MEB, nous avons montré l'incorporation effective du MP11 respectivement dans la structure du polymère et sur la surface des particules. Enfin, nous avons montré que l'utilisation du MP11 à 2 % en masse permet l'obtention d'un latex avec un diamètre de particules de l'ordre de 53 nm. Valeur tout à fait comparable à celles obtenues dans des cas similaires.

#### Références :

1. Gaboyard, M., Jeanmaire, T., Pichot, C., Hervaud, Y., Boutevin, B. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 41 (2003) 2469.
2. Riondel, A., Pirri, R., Jeanmaire, T., (FR) 1201674, (2002), (*Atofina, Fr.*). CAN. 136 : 340832.
3. Mizutari, T., Tsuzuki, M., Komya, K., (JP) 07185290, (1995), (*Asahi Denka Kogyo KK., Japan*). CAN.123 : 344186.
4. Gauthier, F., Weinstein, B., Duccini, Y., Porter, R., Witiak, D., (ER) 877076, (1998), (*Eur. Pat. Appl. Rohm and Haas Company, USA.*). CAN. 129 : 344745.
5. Senhaji, O., Robin, J.J., Achchoubi, M., Boutevin, B. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 205 (2004) 1039.
6. Sayer, C., Lima, E.L., Pinto, J.C., Arzamendi, G., Asua, J.M. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 38 (2000) 367.
7. Gaboyard, M., Jeanmaire, T., Pichot, C., Hervaud, Y., Boutevin, B. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 41 (2003) 2469.
8. Starks, C.M. «*Free Radical Telomerization*», Ed. Academic Press, New York, USA., (1974) p.198.
9. Emmons, W.D., Finch, W.C., Morgan, M.A., (EP) 625541, (1994), (*Eur. Pat. Appl., Rohn and Hass Co. USA.*), CAN. 122 : 317007.
10. Karaputadze, T.M., Kurilova, A.I., Topchiev, D.A., Kabanov, V.A. *Vysokomolekulyarnye Soedineniya, Seriya B: Kratkie Soobshcheniya*, 14 (1972) 323.
11. Mahabadi, H.K., O'driscoll, K.F., *Journal of Macromolecular Science, Chemistry*, A11 (1977) 967.

(2012) <http://www.jmaterenvironsci.com>