

Les polymères utilisés pour traiter les pigments

Chapitre III

Les polymères utilisés pour traiter les pigments

III.1 – Choix des polymères et données fournisseurs

Rappelons qu'il existe trois grandes familles de traitements de surface par des macromolécules : les traitements hydrophobes (silicones, silanes), les traitements hydrophiles, celluloses, et ceux qui sont à la fois hydrophobes et lipophobes, perfluoro alkyl silanes. En théorie, rien ne s'oppose à toute combinaison pertinente dans le but d'obtenir certaines propriétés particulières. Mais dans la majorité des cas, aucun traitement n'est applicable à tous les pigments, puisque la nature de la surface de ceux-ci change. Par exemple la macromolécule qui réagit avec le bleu de Prusse ne traitera pas l'alumine.

Notre objectif est de trouver un traitement unique permettant de rendre moins hydrophile un grand nombre, si ce n'est l'ensemble des pigments autorisés. Il faut donc choisir une macromolécule possédant les groupements fonctionnels susceptibles de réagir à la fois avec les divers types de sites réactionnels potentiellement présents sur les surfaces de pigments, et de se comporter comme moins hydrophile envers le milieu dispersant.

Les polymères retenus dans cette étude sont deux copolymères produits par la société Sensient comportant des fonctions acide carboxylique, et esters méthylique et éthylique (Tableau III.1). Le choix s'est porté plus particulièrement sur deux d'entre eux, les polymères A et B, dénommés ainsi pour raison de confidentialité. Nous avons reporté, dans le tableau III.1, la masse atomique ainsi que les rapports molaires de l'oxygène par rapport au carbone qui serviront pour les analyses de surface, par spectrométrie de photoélectrons (XPS) et par spectrométrie de masse. La liste des monomères présents n'a été fournie que dans le cas du polymère A, pour le polymère B l'information est manquante.

nom	abréviation	formule	masse	O/C
Acide méthacrylique	MAA	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COOH}$	86	0,5
Méthacrylate de méthyle	MMA	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{COO} - \text{CH}_3$	100	0,4
Acrylate d'éthyle	EA	$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{COO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	100	0,4

Tableau III.1 – Les trois monomères à partir desquels est polymérisé le polymère A.

Les masses molaires ainsi que les principales propriétés physiques des émulsions sont issues des données du producteur de ces polymères (tableau III.2) et nous avons mesuré le pH de la solution.

Polymère	aspect visuel	pH	viscosité (m Pa.s/25°C)	masse molaire (g/mol)	solubilité dans l'huile	solubilité dans l'eau
A	liquide visqueux semi-transparent	7,3	15 000-35 000	24 000	insoluble	bonne
B	liquide blanc cassé	7,6	10-40	17 000	insoluble	bonne

Tableau III.2 – Données physico chimiques relatives aux polymères A et B.

Les deux polymères ont des masses molaires très proches et sont fournis sous la forme d'émulsion dans l'eau avec une concentration massique nominale de 30%. Les émulsions ne comportent pas de tensio-actifs, point qui est essentiel pour la suite de l'étude, mais certainement une base pour atteindre un pH légèrement basique alors que les molécules comportent des fonctions acide. L'aspect semble directement lié à la formation d'une émulsion qui provoque une diffusion de la lumière. Si les masses molaires sont très proches, avec la même concentration, la viscosité est très différente. Ce comportement est paradoxal et nécessite de vérifier les données fournies.

III.2 – Caractérisation des polymères

La composition et la structure chimique des émulsions ont été étudiées pour approfondir la parenté des deux émulsions et détecter des différences expliquant cette forte variation de viscosité.

III.2.1 – Concentration des émulsions

D'abord, nous avons vérifié la concentration massique des émulsions, par suivi de la masse de chacune des émulsions au cours d'un étuvage de longue durée à 75°C, dans une étuve ventilée. Nous avons déposé une masse connue d'émulsion dans une boîte de Pétri en verre, sans couvercle, et mesuré la perte de masse en fonction du temps (fig. III.1).

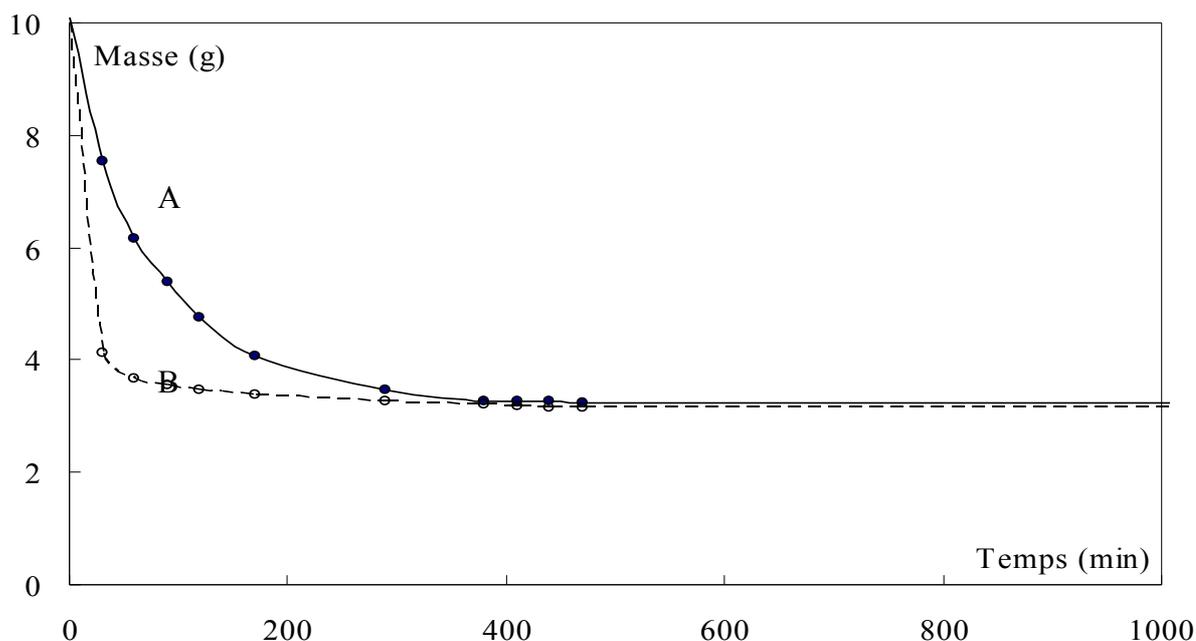


Figure III.1 – Evolution de la masse des émulsions de polymères A et B en fonction du temps dans une étuve à 75°C.

Pour des temps longs, de 6 heures jusqu'à 100 heures, les masses ne diminuent plus, les polymères sont apparemment déshydratés ce qui permet de vérifier que les concentrations massiques mesurées correspondent bien aux valeurs nominales. Elles sont bien de 30% massique pour les deux polymères. Par contre la vitesse de déshydratation est beaucoup plus rapide pour le polymère B que pour le polymère A (fig. III.1). Ceci pourrait provenir d'une différence de coefficient de diffusion de l'eau qui après s'évapore, mais il n'en est rien semble-t-il.

En effet, au cours de la déshydratation, l'émulsion se transforme progressivement en un film solide et cassant qui dépend de la nature du polymère. Le polymère B forme un film homogène de faible épaisseur (100 μm à partir d'une émulsion d'épaisseur 300 μm) alors que le polymère A se présente sous la forme d'un agglomérat d'épaisseur 400 μm , correspondant à l'épaisseur initiale. Un calcul de coefficient de diffusion, en appliquant la deuxième loi de Fick, ne donne pas de différence significative pour le coefficient de diffusion apparent. La principale cause sur la vitesse d'évaporation de l'eau est la différence de viscosité des émulsions. Si les différences de viscosité ne sont pas dues à une différence significative de masse molaire ou de concentration, elle devrait donc être due à une différence de structure chimique.

III.2.2 – Analyse RMN en solution

Ces polymères ont un comportement ressemblant beaucoup à celui des polymères associatifs, mais dans un domaine concentré (30% en poids), alors que les polymères associatifs sont généralement décrits dans le domaine dilué (1 à 5 %). Ces polymères sont souvent constitués de monomères acryliques (acide acrylique et acrylates de méthyle ou d'éthyle), comme les polymères que nous étudions ici.

Pour confirmer la nature des monomères, leur proportion et leur distribution le long de la chaîne on a fait appel à la RMN du proton (^1H) et du carbone 13 (^{13}C). Ces analyses ont été réalisées au service central d'analyse du CNRS à Vernaison avec un spectromètre Bruker Avance 400. Les enregistrements ont été effectués dans de l'acétone deutérée. Le polymère B a été concentré afin de pouvoir enregistrer un spectre. Les résultats sont les suivants : la nature des monomères est la même, mais seuls l'acrylate d'éthyle et le méthacrylate de méthyle ont pu être détectés, les bandes de résonance de l'acide méthacrylique se superposant malheureusement à celles du solvant (acétone) (1,8-1,9 ppm en ^1H et 16,8-20 ppm en ^{13}C). Les intensités des bandes de résonance de l'acrylate d'éthyle (EA) et du méthacrylate de méthyle (MMA) ont permis de déterminer leur fraction relative, sachant qu'un aromatique monosubstitué est également présent dans le mélange (tableau III.3).

%molaire	Acrylate d'éthyle	Méthacrylate de méthyle	Aromatique monosubstitué	% acrylate d'éthyle	% méthacrylate de méthyle
A	62	33	5	65	35
B	51	41	8	55	45

Tableau III.3 – Pourcentages molaires dans les polymères A et B issus de l'analyse RMN et pourcentage molaire relatif des monomères (dans les deux dernières colonnes).

L'acrylate d'éthyle est majoritaire, surtout dans le polymère A. Comme l'émulsion de polymère B a dû être concentrée, cela signifie que les acrylates dans l'émulsion d'origine sont moins nombreux dans le B que dans le A. Par conséquent, le complément constitué par l'acide méthacrylique doit être plus important dans le polymère B que dans le polymère A. Si l'analyse bibliographique des polymères associatifs était directement applicable à ces solutions concentrées, le polymère contenant la plus grande fraction de groupements acide devrait présenter une plus forte viscosité. Nous observons l'inverse. Nous ne pouvons quantifier la fraction d'acide dans les deux polymères car les évolutions de viscosité décrites en fonction de la fraction d'acide méthacrylique sont décrites pour des concentrations

inférieures à 5%, donc dans le domaine dilué et elles ne sont pas transposables à notre domaine expérimental.

III.2.3 – Caractérisation par spectrométrie infrarouge

Nous avons vu que la spectroscopie infrarouge est une méthode classique pour caractériser, les fonctions chimiques présentes dans les matériaux organiques et les traitements des pigments (Annexe 6). Les deux polymères ont été caractérisés à l'état solide, sous forme de film, par spectrométrie infrarouge. Un spectromètre Nicolet 510P, avec un détecteur DTGS, a été utilisé principalement en transmission classique et dans quelques cas avec le dispositif thunderdome pour des mesures en mode ATR.

Les échantillons sont préparés par dépôt des deux émulsions, sous la forme de films liquides minces, sur des lames de verre. L'eau est éliminée par un chauffage à 75°C pendant une heure dans une étuve. Cette durée est suffisante en film mince alors qu'une durée plus importante était indispensable pour l'analyse de perte de poids en plus forte épaisseur. Ensuite ces deux échantillons sont analysés en utilisant le système thunderdome, en réflexion. Cette configuration a été préférée pour enregistrer les fonctions à l'état initial (fig. III.2).

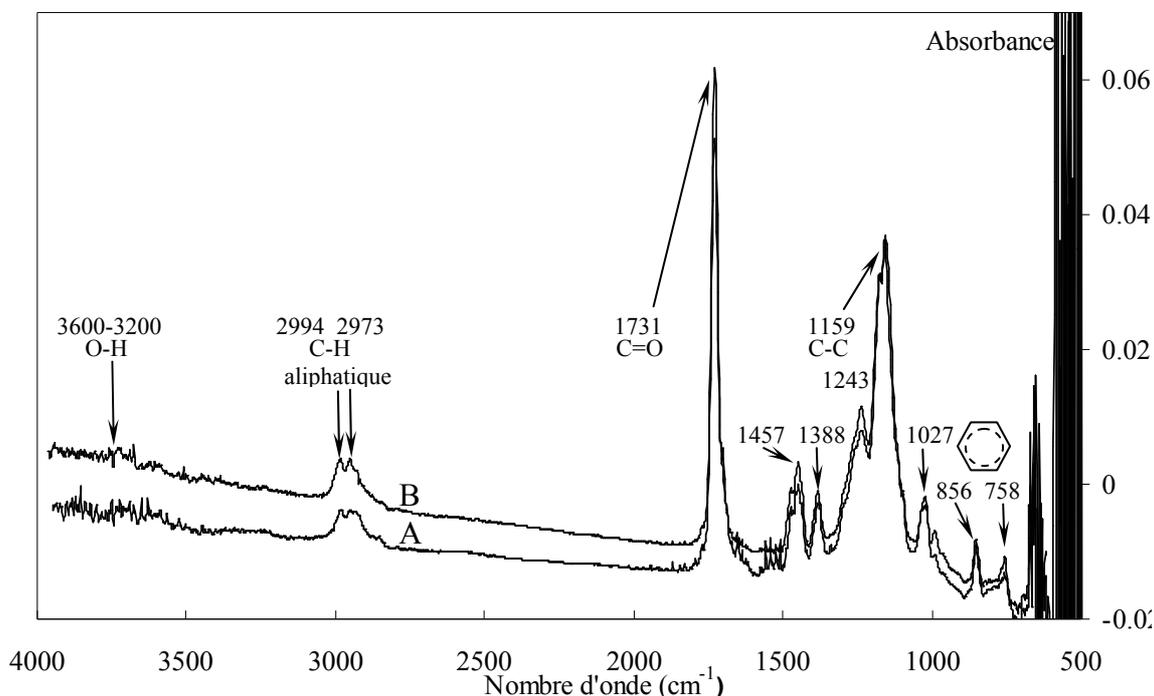


Figure III.2 – FTIR. Spectres infrarouges des polymères B et A.

Les deux spectres sont quasiment superposables, ce qui confirme la grande parenté chimique des deux polymères acryliques. Ils comportent des pics caractéristiques des

fonctions C=O (1731 cm^{-1}) et OH ($3200\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$), qui se superposent à une très faible contribution aliphatique ($2973 - 2994\text{ cm}^{-1}$). Nous confirmons ainsi que seuls les trois monomères doivent être présents sans utilisation d'espacesurs aliphatiques, tel que cela est généralement appliqué dans les polymères associatifs en solutions diluées. La présence de la molécule aromatique substituée est révélée par les bandes d'absorption situées à $758 - 856\text{ cm}^{-1}$. Cette analyse ne permet pas de distinguer les groupements acide des ester et ne révèle pas de différence de composition entre les deux polymères.

III.2.4 – Caractérisation par ToF-SIMS

La spectrométrie ToF-SIMS en régime statique permet la caractérisation moléculaire de la première couche atomique de la surface du matériau à analyser. Pour réaliser l'analyse, une couche d'émulsion de polymère est étalée sur une feuille d'aluminium, puis séchée pendant deux heures. Celle-ci est alors introduite dans le spectromètre PHI (TRIFT 1) équipé d'une source au gallium, sous ultra-vide (10^{-9} torr). Les spectres en ions positifs et négatifs sont enregistrés séparément. Il est possible de déduire la nature des monomères par la mesure précise de la masse des fragments, mais pas leur concentration car la méthode n'est que semi-quantitative. Il faut de plus admettre que la composition de surface est représentative de la composition volumique. Nous utiliserons cette technique pour rechercher en priorité la fonction acide méthacrylique (MAA) dont l'ion pseudo-moléculaire $(M-H)^+$ est à la masse 85 (fig. III.3-III.4).

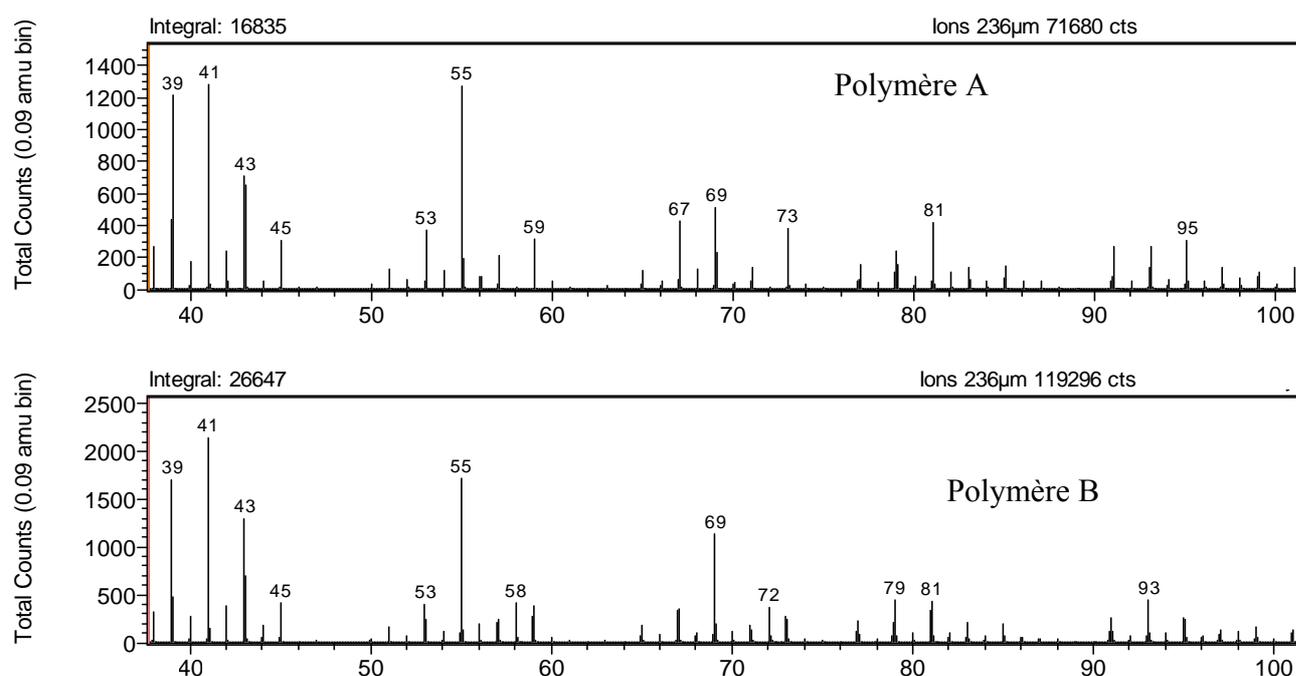


Figure III.3 – Spectres de masse en ions positifs des polymères A et B.

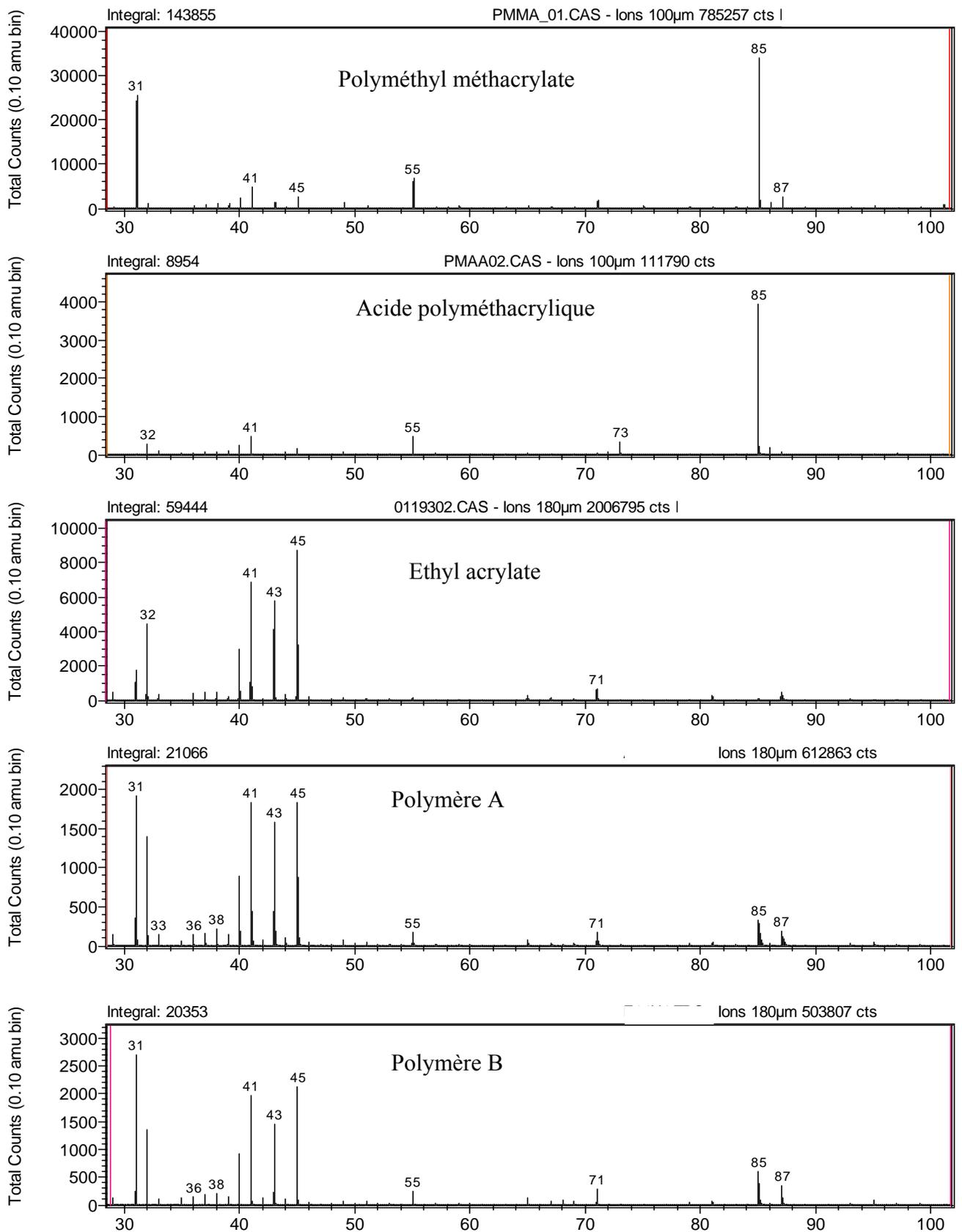


Figure III.4 – Spectres de masse en ions négatifs des deux polymères et des monomères

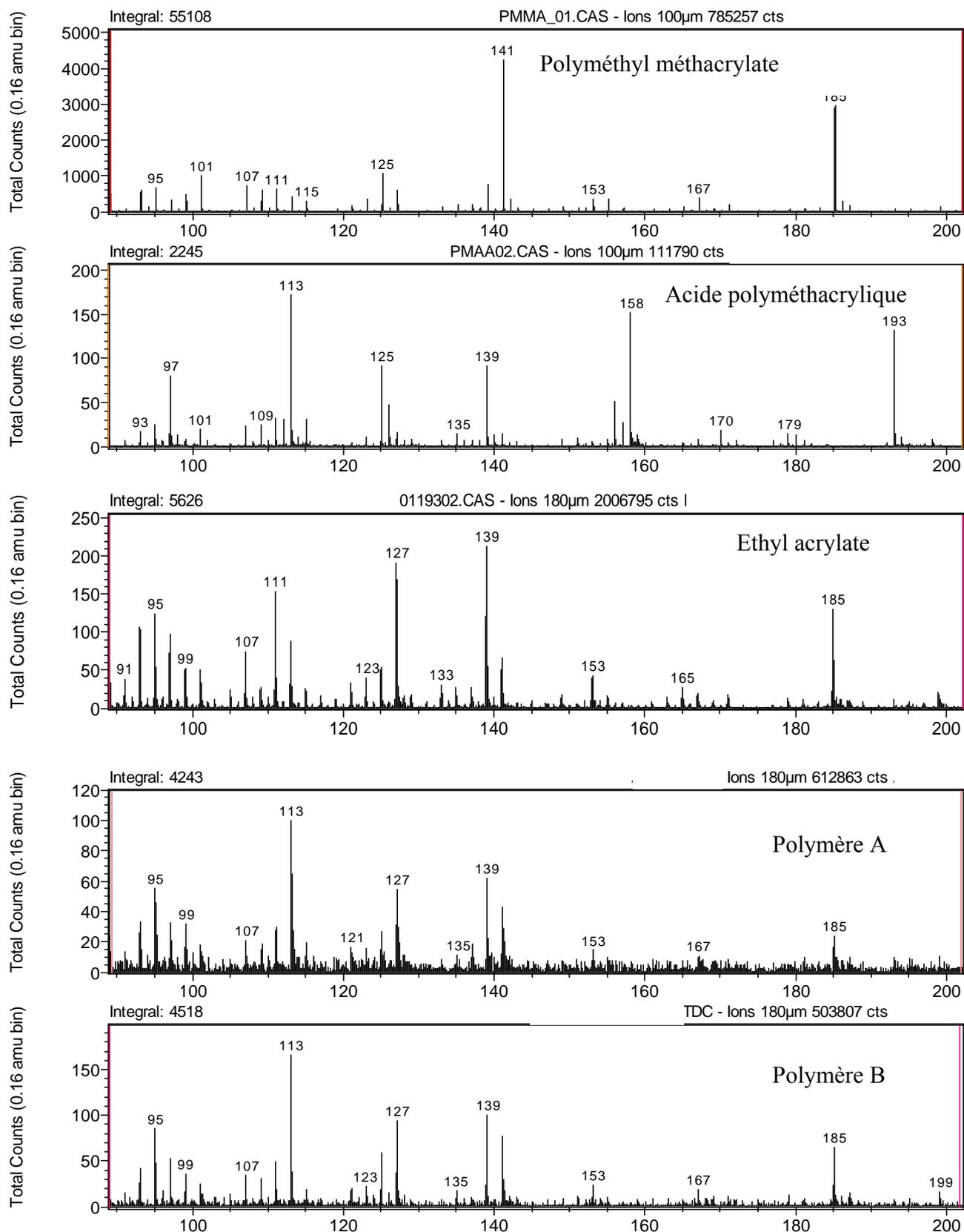


Figure III.4bis – Spectres de masse en ions négatifs des deux polymères et des monomères

Les spectres de masse des deux polymères, que ce soit en ions positifs ou négatifs, sont très proches (fig. III.3-III.4-III.4 bis), ce qui confirme la très grande similitude des structures

chimiques des polymères. Les deux spectres de masse en ions positifs correspondant aux polymères A et B, sont très semblables, mais ne nous apportent aucune information particulière sur l'identification des monomères, passons à l'étude des spectres de masse en ions négatifs.

Les spectres en ions négatifs des deux polymères comportent un grand nombre de pics, leur identification précise en masse nous donne sans ambiguïté les formules chimiques suivantes (Tableau III.4).

<i>Masse</i>	31,018	41,003	45,034	55,018	71,013	85,029
Formule chimique	CH ₃ O	C ₂ HO	C ₂ H ₅ O	C ₃ H ₃ O	C ₃ H ₃ O ₂	C ₄ H ₅ O ₂
<i>Masse</i>	87,045	113,06	127,07	139,04	185,08	
Formule chimique	C ₄ H ₇ O ₂	C ₆ H ₉ O ₂	C ₇ H ₁₁ O ₂	C ₇ H ₇ O ₃	C ₉ H ₁₃ O ₄	

Tableau III.4 – Masse des principaux ions négatifs et attribution de leur structure moléculaire

Afin d'essayer de déterminer si nous retrouvons les monomères, nous avons comparé les spectres des polymères A et B en ions négatifs aux spectres des monomères de la bibliothèque (monomère ou homopolymère pour plus de correspondance). Cette comparaison nous permet de montrer que les fragments présents dans nos deux polymères (Tableau III.4), se retrouvent dans les spectres de la bibliothèque de SIMS [72].

Nous avons mis en évidence que plusieurs fragments des deux polymères A et B se retrouvent dans les spectres de la bibliothèque. Cependant, les trois monomères ont des structures si proches que tous les fragments mis en exergue se retrouvent sur tous les spectres de référence. Il nous est donc impossible à partir de cette analyse de déterminer la présence d'un monomère en particulier. Notamment la présence de l'acide méthacrylique ne peut pas être précisément confirmée car l'ion négatif de masse moléculaire 85 est bien présent sur les spectres de masse, mais celui-ci peut aussi provenir d'un fragment du méthacrylate de méthyle. Il faut remarquer que les ions moléculaires de l'acrylate d'éthyle et du méthacrylate de méthyle apparaissent en ions négatifs (M=99 fig. III.4 bis). A la vue de ces résultats, nous pouvons établir que ces trois monomères (Tableau III.1) semblent présents dans les deux polymères A et B.

Nous avons donc pu vérifier la nature chimique des monomères composant les deux polymères, la concentration relative des acrylates est maintenant connue mais malheureusement pas celle des acides qui échappe aux différentes méthodes appliquées. Nous complétons cette analyse par de la spectrométrie d'électrons (XPS) des polymères qui nous servira pour les analyses des poudres traitées aux chapitres IV et V.

III.2.5 – Caractérisation par XPS

Les échantillons sont préparés comme dans le cas précédent sur une feuille d'aluminium. Puis ils sont fixés sur le porte-échantillon et placés dans l'enceinte d'analyse, sous ultra-vide. Les spectres obtenus sur les polymères B et A font l'objet de la figure III.5.

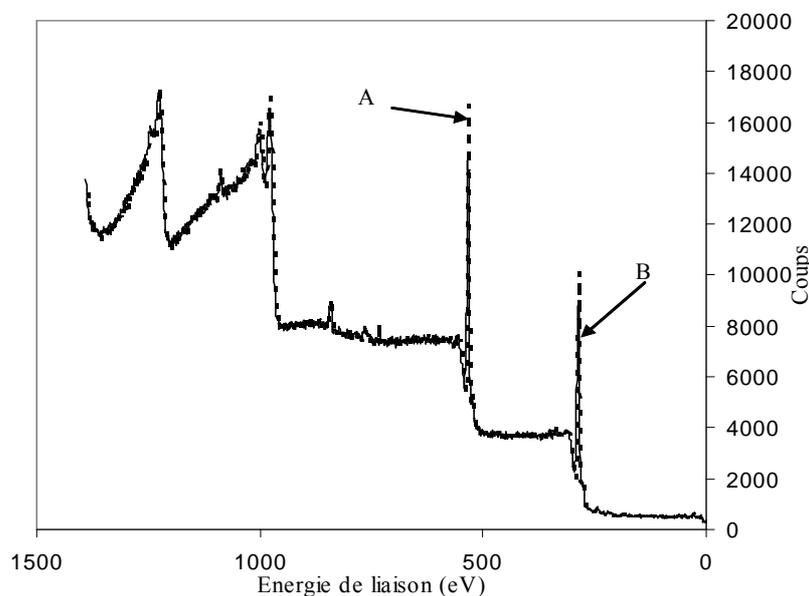


Figure III.5 – Spectres XPS des polymères A et B.

Nous retrouvons encore que les spectres sont superposables. Ce qui témoigne une fois de plus en faveur de la grande parenté de ces deux polymères. La méthode étant quantitative, on peut calculer le rapport oxygène / carbone (O/C) moyen dans l'épaisseur analysée. Sa valeur est de 36% pour le polymère B, et 41% pour le polymère A. Ces concentrations sont légèrement plus faibles que les taux nominaux des différents monomères : acide méthacrylique (O/C = 0,5), acrylates (O/C = 0,4) (tableau II.1). Si nous considérons le classement de taux O/C, le pourcentage d'acide méthacrylique devrait être plus important dans le polymère A que dans le B. Ce résultat contredit la déduction faite durant l'analyse RMN, qui avait conclu au résultat inverse. Nous retiendrons cependant la plus forte concentration d'acide dans le polymère A comme hypothèse la plus probable. En effet, la mesure de la concentration atomique d'oxygène (XPS) est plus directe que celle déduite d'une concentration nécessaire pour l'analyse RMN. De plus, c'est l'hypothèse la plus logique pour expliquer la forte différence de viscosité, constatée au début de ce chapitre, ayant servi de guide pour l'analyse chimique de ces polymères.

La technique XPS permet aussi d'obtenir des renseignements sur le type de liaisons dans lequel un élément chimique est engagé. Ainsi pouvons-nous distinguer la nature des liaisons des atomes de carbone, soit avec un oxygène soit un carbone [77]. Les liaisons CO

correspondent à une énergie d'environ 289 eV, alors qu'elle est d'environ 285 eV pour les liaisons CC. La résolution en énergie de notre appareillage permet de les distinguer, mais ne permet pas de savoir s'il s'agit de liaisons C-O ou C=O, ni de liaisons C-C, C=C ou C≡C.

Sur les spectres obtenus, le pic du carbone présente un épaulement (figure III.6). Le calcul montre que le rapport $C-O + C=O / C-C + C=C$ est identique pour les deux polymères. Il vaut 30%, valeur assez proche de la valeur de 25% qui correspondrait à une polymérisation où n'interviendraient que M1, M2 et M3.

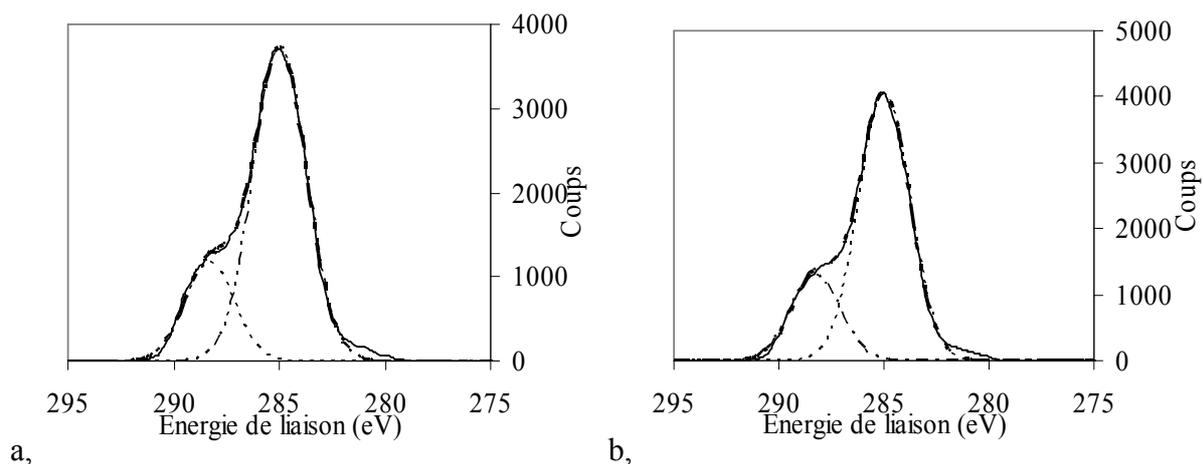


Figure III.6 – Reconstitution du pic du carbone du spectre XPS des polymères A(a) ; B(b)

III.3 – Conclusion

Nous avons vérifié la plupart des caractéristiques physicochimiques de ces polymères. La conjonction des différentes méthodes expérimentales a montré que la différence de viscosité entre les deux polymères n'est due ni à une différence de concentration, ni à une différence de pH. La structure chimique comporte bien les deux monomères ester acrylique mais ces méthodes n'ont pu révéler la présence du comonomère acide. Cet acide doit exister, car mis à part ce point, toutes les autres caractéristiques ont été confirmées par les expériences et de plus la bibliographie montre très clairement que cet acide est toujours nécessaire pour assurer le traitement de pigments d'oxydes métalliques, décrit au chapitre précédent. Nous ferons donc l'hypothèse forte que ce monomère acide méthacrylique est bien présent pour assurer le traitement de l'alumine, dans le chapitre IV, et des oxydes de fer et de titane dans le chapitre V.

