



Contribution à l'étude des complexes Poly (vinyle alcool - vinyle acétate) / tensioactifs anioniques : caractéristiques colloïdales des nanogels et extension aux copolymères à blocs

Léonard-Ionut Atanase

► To cite this version:

Léonard-Ionut Atanase. Contribution à l'étude des complexes Poly (vinyle alcool - vinyle acétate) / tensioactifs anioniques : caractéristiques colloïdales des nanogels et extension aux copolymères à blocs. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2010. Français. ⟨NNT : 2010MULH3728⟩. ⟨tel-00562063⟩

HAL Id: tel-00562063

<https://theses.hal.science/tel-00562063v1>

Submitted on 2 Feb 2011

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.



HAL Authorization

UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE

Année 2010

N° d'ordre : _____

THESE

pour l'obtention du titre de

DOCTEUR EN CHIMIE DE MATERIAUX

présentée par

Leonard-Ionut ATANASE

Ingénieur chimiste

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES COMPLEXES POLY (VINYLE ALCOOL-VINYLE ACETATE) / TENSIOACTIFS ANIONIQUES :

Caracteristiques colloïdales des nanogels et extension aux
copolymères à blocs

Soutenue le 21 mai 2010 devant la commission d'examen :

Prof. A. DURAND	Université Nancy	Président
Prof. J. DESBRIERES	Université Pau	Rapporteur
Prof. M. POPA	Université Technique "Gh. Asachi" Iasi	Rapporteur
Dr. A. JADA	IS2M	Examineur
Prof. G. RIESS	Université de Haute Alsace	Directeur de thèse
Mr. T. LASUYE	Tessengerlo Group	Membre invité

*“Tout obstacle renforce la détermination. Celui qui s’en fixé un but
n’en change pas”*

Leonardo da Vinci

*“La valeur d’un homme tient dans sa capacité à donner et non dans
sa capacité à recevoir ”*

Albert Einstein

A Monsieur Le Professeur Emérite

Gérard RIESS

en hommage respectueux

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Organique, Bioorganique et Macromoléculaire de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse en collaboration avec la Société Artésienne de Vinyle (Tessenderlo Group).

Je prie Monsieur le Professeur Emérite Gérard Riess de trouver ici l'expression de ma profonde et respectueuse gratitude pour la bienveillance avec laquelle il a guidé mes travaux pendant toutes ces années passées ensemble ainsi que pour les précieux conseils qu'il m'a prodigués. Vos grandes compétences, votre ferveur et soutien m'ont fortement encouragé.

Je remercie Madame Christelle Delaite, la responsable actuelle de l'équipe de Chimie Macromoléculaire, pour sa confiance et sa disponibilité.

Je remercie également Monsieur Claude Le Drian et Madame Céline Tarnus successivement directeurs du laboratoire pour m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Marcel Popa, professeur à l'Université Technique « Gheorghe Asachi », Iasi, Roumanie, Faculté d'Ingénierie Chimique et Protection de l'Environnement, Département des Polymères Naturels et Synthétiques, pour son amabilité et son soutien moral.

*Je remercie également:
Monsieur Thierry Lasuye, responsable du Département Qualité Innovation de LVM-Tessenderlo Group et Monsieur Bernard Stasik, pour l'intérêt dont ils ont fait preuve pour mes travaux.*

Je remercie sincèrement les membres du Jury pour avoir accepté et pris le temps de juger ce travail.

Monsieur Professeur Alain Durand pour avoir bien voulu de présider le Jury,

Monsieur Professeur Jacques Desbrieres et Monsieur Professeur Marcel Popa, de me faire l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail,

Monsieur le Docteur Amane Jada et Monsieur Thierry Lasuye, d'avoir accepté de participer à ce Jury.

Je tiens aussi à remercier toutes les personnes qui ont participé à leur façon à l'élaboration de ce travail : Mademoiselle Docteur Mihaela Hamcerencu; Madame Docteur Olfa Glaied ; Mademoiselle Docteur Virginie Boscher ; Monsieur Didier le Nouen ; Madame Docteur Doina Hritcu ; Monsieur Blanpain. Je ne saurais oublier d'associer à ces remerciements Mademoiselle J. Paytavi pour la compétence et la disponibilité dont elle a fait preuve lors de la rédaction de cette thèse.

Je remercie vivement les membres du laboratoire pour l'ambiance chaleureuse. Merci aussi à mes collègues de bureau passés et présents Kamal, Anne Sophie, Julien et Lucie pour leur sympathie et les bons moments partagés. Merci aux stagiaires qui m'ont aidé dans ce projet : Mathieu et Karim.

Finalement, j'aimerais remercier mes chers parents, mon frère et mes amis (Iulia, Claudia, Raluca, Ionut, Marius, Viorica, Veronica) pour leur soutien moral et leurs encouragements.

*L'homme que je suis aujourd'hui, je le suis grâce à vous!
Omul care sunt azi, sunt datorita voua!*

SOMMAIRE

Introduction Générale.....	1
-----------------------------------	----------

Chapitre I: Bibliographie.....	7
---------------------------------------	----------

1. Mode d'obtention et caractéristiques moléculaires.....	9
2. Techniques de caractérisation.....	13
2.1. Masse molaire	13
2.2. Composition globale et distribution des séquences.....	13
3. Comportement des PVA en solution aqueuse-formation d'associats	14
4. Les complexes PVA/tensioactifs et leur rôle dans la désagrégation des associats.	17
4.1. Complexes polymères-tensioactifs : généralités	17
4.2. Système PVA/SDS	20
5. Conclusions	22

Chapitre II: Caractérisation des Produits de Départ	31
--	-----------

1. Produits	33
1.1. PVA.....	33
1.2. Tensioactifs	34
2. Détermination des caractéristiques moléculaires de PVA par RMN	36
2.1. Mode opératoire	36
2.2. RMN du proton (^1H)	36
2.3. RMN du carbone (^{13}C)	43
2.4. Discussion et comparaison RMN ^1H et ^{13}C	45
3. Détermination des caractéristiques moléculaires des PVA par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC).....	46
3.1. Mode opératoire	46
3.2. Résultats et discussion.....	47

4. Détermination des caractéristiques moléculaires des PVA par Viscosimétrie	49
4.1. Mode opératoire	50
4.2. Résultats et discussion.....	51
5. Détermination des caractéristiques moléculaires des PVA par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	54
5.1. Mode opératoire	54
5.2. Résultats et discussion.....	55
6. Récapitulatif des principales caractéristiques moléculaires de PVA	56

<i>Chapitre III: Caractérisation des Nanogels de PVA en Solution Aqueuse.....</i>	<i>61</i>
--	------------------

1. Techniques expérimentales.....	64
1.1. Diffusion dynamique de la lumière (DLS).....	65
1.2. Viscosimétrie.....	66
1.3. Détermination du point de trouble	67
2. Résultats	67
2.1. Influence de caractéristiques des PVA : étude par DLS	68
2.2. Influence de la température	74
3. Discussion et conclusions	82

<i>Chapitre IV: Désagrégation de Nanogels par Complexation avec des Tensioactifs Anioniques.....</i>	<i>91</i>
---	------------------

1. Techniques expérimentales.....	93
1.1. Mise en solution	93
1.2. SEC en milieu aqueux	94
2. Etude de l'influence de la concentration en SDS par DLS.....	96
2.1. Etude des <i>PVA - $\overline{88}$</i>	96
2.2. Etude des <i>PVA - $\overline{78}$</i>	98
2.3. Etude des <i>PVA - $\overline{73}$</i>	98
3. Etude de l'influence de la concentration en SDS par viscosimétrie	102
4. Etude de l'influence de la concentration en SDS en fonction de la température	104
4.1. Etude de la complexation par turbidimétrie	105

4.2. Etude de la complexation en fonction de la température par DLS.....	107
5. Etude de paramètres complémentaires	108
5.1. Etude de l'influence de NaCl sur la complexation.....	108
5.2. Etude du système PVA / Dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS).....	111
6. Discussion et conclusions	113

Chapitre V: Fractionnement : Répartition des Nanogels	119
--	------------

1. Procédure expérimentale.....	122
2. Caractérisation des fractions.....	123
2.1. Caractérisation des phases en présence – Limites de séparation des phases	124
2.2. Caractérisation des fractions par RMN	127
2.3. Caractérisation des fractions par SEC	129
2.4. Caractérisation des fractions par viscosimétrie	130
2.5. Caractérisation des fractions par DSC	131
2.6. Conclusions	132
3. Mise en évidence des nanogels dans les différentes fractions – Formation de complexes avec du SDS	133
3.1. Caractérisation des fractions par leur point de trouble.....	133
3.2. Caractéristiques granulométriques des différentes fractions.....	135
4. Fractionnement d'un complexe PVA/SDS	145
4.1. Caractéristiques moléculaires des phases en présence.....	147
4.2. Caractéristiques granulométriques des fractions par DLS	148
4.3. Hypothèse sur la composition des <i>nanogels</i> : répartition du SDS sous forme de complexe	149
5. Discussion et conclusions	153

Chapitre VI: Extension de l'Etude aux Copolymères à Blocs PVOH-b-PVAc....	157
--	------------

1. Rappel des principales techniques de polymérisation radicalaire contrôlé.....	161
1.1. Polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP).....	162
1.2. Addition radicalaire par transfert d'atome (ATRP)	163
1.3. Addition-fragmentation réversible par transfert de chaîne (RAFT).....	164
2. Rappel Bibliographique.....	166

3. Synthèse de copolymères à blocs <i>PVOH-b-PVAc</i> par voie séquentielle.....	170
3.1. Polymérisation d'acétate de vinyle : Synthèse de la première séquence PVAc...	170
3.2. Mise au point des conditions d'hydrolyse.....	172
3.3. Croissance de la 2 ^e séquence PVAc (séquençage).....	175
4. Synthèse de copolymères <i>PVOH-b-PVAc</i> par voie « click »	178
4.1. Synthèse du précurseur <i>PVAc-N₃</i>	180
4.2. Synthèse du précurseur <i>PVOH-</i> ≡	181
4.3. Réaction « click »	183
5. Essais préliminaires de micellisation du copolymère à blocs <i>PVOH-b-PVAc</i>	186
5.1. Préparation de micelles en absence de SDS.....	186
5.2. Formation de complexe micelle/SDS.....	189
6. Discussion et conclusions	192

<i>Conclusion Générale</i>.....	199
--	------------

<i>Annexes</i>	205
-----------------------------	------------

ABREVIATIONS

Produits:

CD₃COCD₃ : Acétone deutérium

DEPN: *N-tertbutyl-N-[1-diéthylphosphono-(2, 2-diméthylpropyl)] nitroxyde*

DMSO: Diméthylsulfoxyde

HCl: Acide chlorhydrique

HPC: Hydroxypropyle cellulose

HPMC: Hydroxypropyle-méthyle cellulose

MC: Méthyle cellulose

MeOH: Méthanol

NaCl: Chlorure de sodium

PBA : Poly (butyle acrylate)

PCL : Polycaprolactone

PEG : Poly (éthylène glycol)

PEO: Poly (éthylène oxyde)

PEO-PBO: Poly (éthylène oxyde)-b-poly (butylène oxyde)

PEO-PNIPAM: Poly (éthylène oxyde)-b-poly (N isopropyl acrylamide)

PMA: Poly (méthyle acrylate)

PMMA: Poly (méthacrylate de méthyle)

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

PVA- $\overline{73}$: Série des PVA avec un degré d'hydrolyse moyen de 73 mole %

PVA- $\overline{78}$: Série des PVA avec un degré d'hydrolyse moyen de 78 mole %

PVA- $\overline{88}$: Série des PVA avec un degré d'hydrolyse moyen de 88 mole %

PVAc : Poly (acétate de vinyle)

PVC: Polychlorure de vinyle

PVOH : Poly (alcool vinylique)

PVOH-b-PVAc : Copolymère à blocs Poly (alcool vinylique)-b- poly (acétate de vinyle)

PVP : Poly (vinyle pyrrolidone)

PS : Polystyrène

SDS : Dodécyl sulfate de sodium

SDBS : Dodécylbenzène sulfonate de sodium

VAc : motif acétate de vinyle

VCM: monomère chlorure de vinyle

VOH : motif alcool vinylique

TBB : 1, 3, 5 Tribromobenzène

TEMPO : 2, 2, 6, 6-Tétraméthyl-1-piperidinyloxy

THF : Tetrahydrofurane

Techniques:

ATRP: **A**tom **T**ransfer **R**adical **P**olymerization

CRP: **C**ontrolled **R**adical **P**olymerization

DLS: **D**ynamic **L**ight **S**cattering

DSC: **D**ifferential **S**canning **C**alorimetry

ESR: **E**lectron **S**pin **R**esonance

HPLC: **H**igh **P**erformance **L**iquid **C**hromatography

IR: **I**nfra**R**ed

MADIX: **MA**cromolecular **D**esign via **I**nterchange to **X**anthate

NMP: **N**itroxide **M**ediated **P**olymerization

RAFT: **R**eversible **A**ddition **F**ragmentation **T**ransfer

RMN: **R**ésonance **M**agnétique **N**ucléaire

SANS: **S**mall **A**ngle **N**eutron **S**cattering

SLS: **S**tatic **L**ight **S**cattering

Données physiques :

C* : **C**oncentration de début d'enchevêtrement des chaînes

C.A.C : **C**oncentration d'**A**grégation **C**ritique

C.M.C : **C**oncentration **M**icellaire **C**ritique

D : Coefficient de diffusion

DH : **D**egré d'**H**ydrolyse

$\overline{DH}$: **D**egré d'**H**ydrolyse moyen

Dn : **D**iamètre moyen en **n**ombre

$\overline{DP}$: **D**egré de **P**olymérisation

$\overline{DPn}$: **D**egré de **P**olymérisation moyen en nombre

Dv : **D**iamètre moyen en **v**olume

$\overline{DPw}$: **D**egré de **P**olymérisation moyen en masse

ES : **E**xtrait **S**ec

IP: **I**ndice de **P**olymolécularité

k_H : Coefficient de Huggins

k_K : Coefficient de Kraemer

LCST: **L**ower **C**ritical **S**olution **T**emperature

$\overline{Mn}$: Masse molaire moyenne en nombre

$\overline{Mw}$: Masse molaire moyenne en masse

n_0^{VAc} : Longueur moyenne des séquences acétate

n_0^{VOH} : Longueur moyenne des séquences hydroxyle

PDI : **I**ndice de polydispersité

P_T : **P**oint de **T**rouble

R_h : **R**ayon hydrodynamique

SD : **S**tandard **d**eviation

T_f : **T**empérature de **f**usion

T_g : **T**empérature de transition vitreuse

Z : Diamètre hydrodynamique moyen en intensité

η : “*indice de blockiness*”

[η] : Viscosité intrinsèque

η_{sp} : Viscosité spécifique

γ : Tension de surface

ϕ_1 : fraction massique du polymère

INTRODUCTION GENERALE

Le poly (alcool vinylique) (PVOH), généralement obtenu par hydrolyse du poly (acétate de vinyle) (PVAc) a une des structures $(-\text{CH}_2-\text{CHOH}-)_n$ les plus simples de tous les polymères hydrosolubles. De part ses propriétés adhésives, sa résistance aux solvants, sa biocompatibilité et sa capacité à diminuer la tension de surface en solution, le PVOH a trouvé des applications multiples à la fois dans la papeterie, l'industrie textile, les cosmétiques, les médicaments ou encore comme émulsifiants et dispersants ¹.

Les propriétés tensioactives, en particulier, peuvent être nettement accrues en ayant recours à des copolymères à base de PVOH et d'un monomère hydrophobe. C'est la raison pour laquelle les copolymères poly (acétate de vinyle -co- alcool vinylique) obtenus par *hydrolyse partielle* de PVAc ont connu un essor majeur en tant qu'émulsifiant et stabilisant dans les procédés de polymérisation en émulsion ou en suspension. A titre d'exemple, de tels copolymères avec des degrés d'hydrolyse (DH) de 40 à 90 mole % sont couramment utilisés dans la polymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle ou dans la polymérisation en suspension du chlorure de vinyle (VCM) ²⁻⁴. Comme il est d'usage courant, ces copolymères poly (acétate de vinyle -co- alcool vinylique) seront en général désignés dans la suite de l'étude par **PVA** avec indication de leur degré d'hydrolyse moyen $\overline{\text{DH}}$.

Dans ce dernier cas, les copolymères à base de PVOH assurent non seulement la stabilité de la dispersion monomère/eau de départ, mais ils confèrent au produit final, c'est-à-dire aux grains de PVC, des caractéristiques de morphologie, de granulométrie et de porosité requises pour la mise en œuvre ultérieure du PVC ⁵⁻⁷.

Si les propriétés tensioactives des PVOH et des PVA ont pu être corrélées dans les grandes lignes aux caractéristiques moléculaires ($\overline{\text{DH}}$, masse molaire,...), il n'en est pas de même en ce qui concerne les associés qui sont présents dans les solutions aqueuses de PVA, comme montré par différents auteurs ⁸⁻¹⁰. En effet, il a été clairement établi par Aladjoff et al.⁸ que de tels associés, souvent désignés par « *pseudo-micelles* », respectivement par *microgels* ou *nanogels*, peuvent se former aussi bien pour des PVOH ($\overline{\text{DH}}=100$ mole %), que pour des PVA avec des $\overline{\text{DH}}$ de 40-90 mole %. Dans le premier cas, il s'agit de structures paracristallines formées essentiellement par liaisons H intermoléculaires, tandis que pour les copolymères ces interactions conduisant aux *nanogels*

sont essentiellement du type « *hydrophobes – hydrophobes* » entre courtes séquences de VAc.

Ce sont Matsuo et Inagaki ¹¹ qui les premiers ont montré par diffusion de lumière statique (SLS), la formation de microgels de type paracristallin en solution aqueuse pour des PVOH. Ces auteurs ont également noté que ces structures colloïdales ne sont pas désagrégées par chauffage à 100°C. Ces observations ont été confirmées par la suite par différents auteurs ¹²⁻¹⁴, qui ont démontré par ailleurs que les liaisons hydrogène intermoléculaires interviennent dans le mécanisme d'association, en plus de la formation des structures paracristallines. Par viscosimétrie et SLS, Wang et al. ¹⁵ ont pu mettre en évidence que la taille des particules colloïdales formées dans ces conditions s'échelonne de 6,3 à 26 nm pour des PVOH et ayant des degrés de polymérisation de 500 à 8000.

Cette auto-association en milieu aqueux n'est pas limitée aux PVOH. Elle peut en effet se manifester, comme démontré par différents auteurs ¹⁶⁻¹⁸ et en particulier par Lewis et Robinson ¹⁹ et par Aladjoff et al. ^{8,9}, pour des PVA de $\overline{DH}$ compris entre 70-90 mole %, c'est-à-dire à des copolymères PVOH-co-PVAc.

C'est ainsi que des copolymères obtenus par hydrolyse partielle de PVAc ont une forte tendance à former des dispersions colloïdales en milieu aqueux, dans une certaine mesure toujours par liaisons H inter- et intramoléculaires, mais essentiellement par « *interactions hydrophobes – hydrophobes* » entre séquences de VAc des copolymères.

Ce sont Lewis et Robinson ¹⁹, Aladjoff et al. ^{8,9}, ainsi que Meehan et al. ²⁰ qui ont noté que ces agrégats colloïdaux, contrairement aux structures paracristallines, peuvent être désagrégés par formations de complexes avec des tensioactifs anioniques, comme le dodecyle sulfate de sodium (SDS) ou le laurate d'ammonium.

En somme, ces auteurs ont mis à profit le concept de la formation de complexes entre tensioactifs et polymères hydrosolubles, développé au cours de ces dernières décennies ^{8,9,19}, soit pour empêcher les interactions intermoléculaires entre chaînes polymères, soit pour provoquer la dissociation de multimères colloïdaux déjà existants.

A notre connaissance cependant, aucune de ces études ne fait mention de la taille des particules colloïdales présentes dans les solutions aqueuses de PVA ayant un $\overline{DH}$ de 70 à 90 mole %, c'est-à-dire la gamme de PVA qui sont d'un intérêt tout particulier dans les procédés de polymérisation en émulsion et en suspension.

Si par ailleurs la complexation *PVA/SDS* et leur effet déstructurant a bien été démontré, aucune étude n'a par contre été faite quant à l'évolution de la taille des particules colloïdales en fonction des principaux paramètres, tels que la concentration en SDS et la température.

L'objectif de cette thèse était par conséquent :

- de caractériser la taille et la fraction volumique des particules colloïdales, désignées par *nanogels* dans la suite de l'étude, pour une série de PVA ayant un degré d'hydrolyse moyen $\overline{DH}$ compris entre 70 et 90 mole %,
- de corréler ces données aux caractéristiques moléculaires des PVA de départ qui sont le $\overline{DH}$, le degré de polymérisation $\overline{DP_w}$, ainsi que la distribution séquentielle des unités monomères alcool et acétate dans la chaîne polymère,
- d'étudier de façon détaillée la *désagrégation des nanogels* par formation de complexes en présence de tensioactifs anioniques, en particulier de SDS ; ce phénomène de désagrégation sera examiné en fonction de la température pour une série de PVA, de différents DP ayant des $\overline{DH}$ compris entre 70 et 90 mole %, en présence de SDS à des concentrations inférieures à la concentration micellaire critique (C.M.C.) de ce dernier, vu les applications envisagées dans les procédés de polymérisation en émulsion et en suspension,
- de confirmer par fractionnement la polydispersité en masse molaire et en composition des PVA, afin de prouver que les *nanogels* sont formés par les fractions les plus riches en VAc ; par extension, le principe du « *fractionnement par point de trouble* » sera appliqué aux complexes PVA/SDS dans le but de déterminer la répartition du SDS dans les différentes fractions,
- de mettre au point la synthèse de copolymères à blocs PVOH-*b*-PVAc en tant que « *produits modèles* », afin de montrer l'analogie entre *nanogels* de PVA et micelles de copolymères à blocs, c'est-à-dire de systèmes colloïdaux formés par auto-association de séquences hydrophobes PVAc ; par complexation avec du SDS la désagrégation de ces micelles sera examinée.

Dans ce mémoire, le *Chapitre I* sera consacré à une étude bibliographique du PVOH et des PVA, des « *pseudo-micelles* » ou *nanogels* formés en solution aqueuse, ainsi que des complexes PVA/tensioactifs.

Le *Chapitre II* présentera les principales techniques expérimentales ainsi que les caractéristiques des différents PVA mis en œuvre au cours de cette étude.

Dans le *Chapitre III*, on abordera l'étude détaillée des *nanogels* présents dans les différents PVA, notamment en ce qui concerne leur taille et leur fraction volumique.

Le *Chapitre IV* sera consacré à la formation des complexes PVA/tensioactif anionique et à la *désagrégation des nanogels* sous l'action des tensioactifs anioniques.

Le Chapitre suivant portera sur l'étude du « *fractionnement par point de trouble* » des échantillons de PVA ayant un $\overline{DH}$ de 72-73 mole % et du complexe PVA/SDS.

Dans un dernier Chapitre on examinera les possibilités d'accéder à des copolymères à blocs PVOH-*b*-PVAc, en vue de comparer la taille des micelles formées en milieu aqueux à celle des *nanogels* de PVA.

Enfin dans la *Conclusion générale*, l'ensemble des résultats obtenus sera discuté ainsi que les perspectives qui en découlent.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DE L'INTRODUCTION GENERALE :

- ¹ Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Second Edition, Ed. Mark, Bikales, Overberger, Menges, Vinyl Alcohol Polymers, Wiley Intersci.Publications, (1989), 17, 167
- ² **P.V Smallwood**, *The formation of grains of suspension poly (vinyl chloride)*, Polymer, (1986), 27, 1609-1618
- ³ **Y.Z. Bao and B.W Brooks**, *Influence of some polymerisation conditions on particle properties of suspension poly (vinyl chloride) resin*, J. Appl. Polym. Sci., (2002), 85, 1544-1552
- ⁴ **H. Nilsson, C. Silvegren and J. Uustalu**, *Drop and grain size distribution during suspension polymerization of vinyl (chloride)*, Polym. Commun., (1983), 24, 268-269
- ⁵ **S. Ormondroyd**, *The influence of poly (vinyl alcohol) suspending agents on suspension poly (vinyl chloride) morphology*, Br. Polym. J., (1988), 20, 353-359
- ⁶ **P.V Smallwood**, *Vinyl chloride suspension polymerisation and the control of polymer properties*, Makromol. Chem., Macromol. Symp., (1989), 29, 1-19
- ⁷ **H. Nilsson, C. Silvegren, B. Törnell, J. Lundqvist and S. Pettersson**, *Suspension stabilizers for PVC production. III: Control of resin porosity*, J. Vinyl. Technol., (1985), 7, 123-127
- ⁸ **I. Aladjoff, H. Nilsson, C. Silvegren and B. Tornell**, *Poly (vinyl alcohol) polymers with a low degree of hydrolysis. I. Formation and dissociation of multimers in aqueous solution*, Acta Chem. Scand., (1982), 36, 259-266
- ⁹ **I. Aladjoff, H. Nilsson, C. Silvegren and B. Tornell**, *Poly (vinyl alcohol) polymers with a low degree of hydrolysis. II. Complex formation with ammonium laurate and sodium lauryl sulfate*, Acta Chem. Scand., (1982), 36, 267-272
- ¹⁰ **B.M. Budhall, K. Landfester, E.D. Sudol, V.L. Dimonie, A. Klein and M.S. El-Aasser**, *Characterization of partially hydrolyzed poly (vinyl alcohol). Effect of poly (vinyl alcohol) molecular architecture on aqueous phase conformation*, Macromolecules, (2003), 36, 9477-9484
- ¹¹ **T. Matsuo and H. Inagaki**, *Über den Lösungszustand des Polyvinylalkohols in Wasser*, Inst. Chem. Research, Kyoto University, Japan, (1961), 130-144
- ¹² **E. Gruber, B. Soehendra and J. Schurz**, *Ordering in solutions of poly (vinyl alcohol) in water as detected by light scattering*, J. Polym. Sci., (1974), 44, 105-117

- ¹³ **L. Mrkvickova, E. Prokopova and O. Quadrat**, *An investigation of aging aqueous poly (vinyl alcohol) solutions by the light scattering method*, Colloid Polym. Sci., (1987), 265, 978-981
- ¹⁴ **K. Lewandowska, D.U. Staszewska and M. Bohdanecky**, *The Huggins viscosity coefficient of aqueous solution of poly (vinyl alcohol)*, Eur. Polym. J., (2001), 37, 25-32
- ¹⁵ **B. Wang, S. Mukataka, M. Kodama and E. Kokufuta**, *Viscometric and light scattering studies on microgel formation by γ -ray irradiation to aqueous oxygen-free solutions of poly (vinyl alcohol)*, Langmuir, (1997), 13, 6108-6114
- ¹⁶ **B.J.R. Scholtens and B.H. Bijsterbosch**, *Molecular architecture and physicochemical properties of some vinyl alcohol-vinyl acetate copolymers*, J. Polym. Phys., (1979), 17, 1771-1787
- ¹⁷ **B.J.R. Scholtens and B.H. Bijsterbosch**, *The influence of molecular architecture on the surface activity of vinyl alcohol-acetate copolymers*, J. Colloid Interface Sci., (1980), 77, 163-173
- ¹⁸ **N.J. Crowther and D. Eagland**, *The volumetric behaviour of poly (vinyl alcohol) in aqueous solution*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, (1986), 82, 2791-2799
- ¹⁹ **K.E. Lewis and C.P. Robinson**, *The interaction of sodium dodecyl sulfate with methyl cellulose and polyvinyl alcohol*, J. Colloid Polym. Sci., (1970), 32, 539-546
- ²⁰ **E. Meehan, F.P. Warner, S.P. Reid, M. Patterson and J.V. Dawkins**, *Characterization of poly (vinyl alcohol) by liquid chromatographic techniques*, Int. J. Polym. Anal. Char., (1995), 2, 71-82

Chapitre I: BIBLIOGRAPHIE

1. Mode d'obtention et caractéristiques moléculaires	9
2. Techniques de caractérisation	13
2.1. Masse molaire	13
2.2. Composition globale et distribution des séquences	13
3. Comportement des PVA en solution aqueuse-formation d'associats	14
4. Les complexes PVA/tensioactifs et leur rôle dans la désagrégation des associats.	17
4.1. Complexes polymères-tensioactifs : généralités.....	17
4.2. Système PVA/SDS.....	20
5. Conclusions.....	22

Compte tenu des objectifs que nous nous sommes fixés, cette étude bibliographique sera centrée sur les aspects principaux de notre travail qui sont :

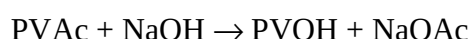
- Mode d'obtention et les caractéristiques moléculaires des PVA,
- Techniques de caractérisation,
- Comportement des PVA en solution aqueuse en considérant plus particulièrement les différents types d'associats (« *pseudo-micelles* », *micro- ou nanogels*),
- Les complexes PVA/tensioactifs et leur rôle dans la désagrégation des associats,
- Conclusions.

1. MODE D'OBTENTION ET CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES

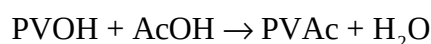
Le poly (alcool vinylique) de structure $-(CH_2-CHOH)_n-$, et désigné par la suite par PVOH, est un polymère hydrosoluble très courant obtenu au stade industriel par hydrolyse directe du poly (acétate de vinyle) (PVAc). L'alcool vinylique monomère est en effet trop instable pour pouvoir être polymérisé ou copolymérisé. Il est à mentionner que des PVOH, notamment ceux de tacticité élevée, peuvent être préparés au stade laboratoire par hydrolyse des poly (éthers de vinyle) correspondants ¹.

Le PVAc, comme précurseur du PVOH, est produit par polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle en masse, en solution, en suspension ou en émulsion, ces deux derniers procédés étant majoritairement employés. Les caractéristiques de ce PVAc précurseur, comme la masse molaire, l'indice de molécularité, le degré de branchements vont donc conditionner, au moins en partie, celles du PVOH résultant de l'hydrolyse. Cette hydrolyse, qui peut être totale ou partielle, conduit dans ce dernier cas à des copolymères poly (acétate de vinyle -co- alcool vinylique) dont les propriétés dépendent, non seulement des caractéristiques du PVAc de départ comme montré par Friedlander et al.², mais essentiellement du degré d'hydrolyse (DH) et des conditions dans lesquelles sont effectuées ces réactions d'hydrolyse. Ces copolymères poly (acétate de vinyle -co- alcool vinylique), que nous désignerons par PVA dans la suite de notre étude avec mention de leur DH moyen ($\overline{DH}$), peuvent en effet être obtenus au stade industriel, soit par saponification de PVAc, soit par réacétylation de PVOH, soit encore par alcoololyse du PVAc catalysée par une base en milieu méthanol ou éthanol, sachant que toutes ces réactions peuvent être arrêtées au $\overline{DH}$ désiré. Mentionnons que l'alcoololyse en milieu acide est souvent préférée pour la préparation de PVA de faibles degrés d'hydrolyse.

Une saponification est décrite par la réaction suivante :



et une réacétylation peut être schématisée par :



Le schéma d'une alcoolyse du PVAc en milieu méthanol et en présence de soude est donné dans la **Figure I-1** dans le cas d'une réaction complète et d'une réaction partielle.

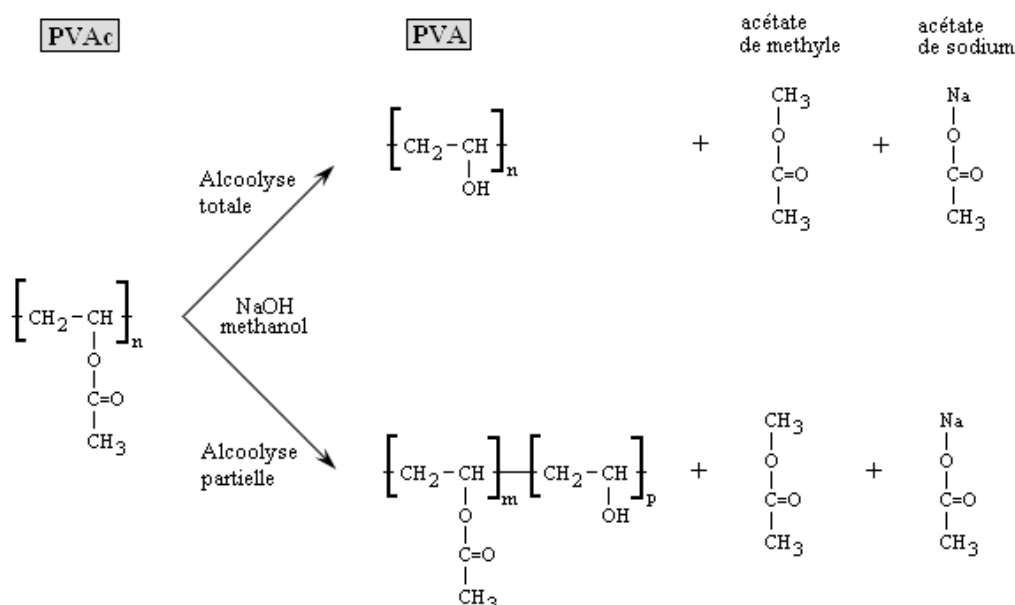


Figure I-1 : Réactions d'alcoolyse totale ou partielle du PVAc

Le degré de polymérisation (DP) des PVA est défini par la relation :

$$DP = m + p$$

et le degré d'hydrolyse (DH), qui est le pourcentage molaire de groupements hydroxyles est défini par :

$$DH = \frac{p}{m + p} \times 100$$

Pour des $\overline{\text{DH}}$ élevés et dans le cas du procédé d'alcoolyse, le PVA obtenu est insoluble dans le mélange formé, composé de méthanol, d'acétate de méthyle et d'acétate de sodium. Par contre, par saponification en milieu alcalin aqueux, le PVA devient soluble dans l'eau à partir d'un $\overline{\text{DH}}$ de l'ordre de 65-70 mole %.

Le $\overline{\text{DH}}$ est généralement contrôlé par le temps de réaction, la concentration en catalyseur, la température et les additifs utilisés. Toutes ces conditions dans lesquelles est menée l'hydrolyse du PVAc jouent un rôle sur les groupements acétate résiduels. Par exemple, Fabini et al.³ ont observé, par des mesures d'absorbance, que non seulement la

vitesse d'hydrolyse augmente mais aussi qu'une répartition très large en DH, c'est-à-dire une *polydispersité en composition* est obtenue si la concentration en soude est élevée. En fonction des toutes ces conditions d'hydrolyse on accède à une large palette de PVA de différents DH. Par des analyses RMN du proton et du carbone il a été montré qu'on obtient des PVA avec une distribution plutôt statistique des séquences acétate et alcool par une hydrolyse acide, alors que dans le cas d'une hydrolyse basique les PVA sont plutôt « *blocky* », comme nous le détaillerons dans la suite de ce chapitre.

En ce qui concerne le DP des PVA, qui rappelons-le est essentiellement fonction du DP du PVAc de départ, il convient cependant de signaler que la réaction d'hydrolyse peut conduire à la coupure de branches hydrolysables, générées par transfert de chaîne sur polymère lors de la polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle, comme illustré par la **Figure I-2**.

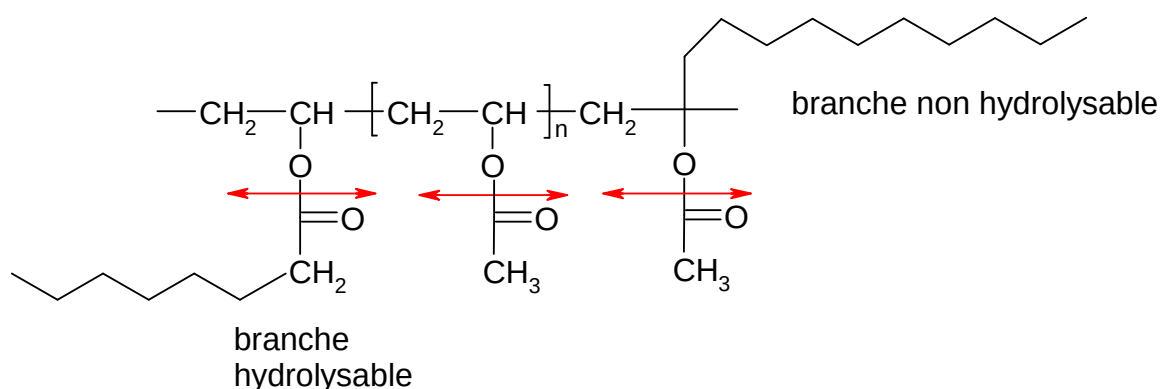


Figure I-2 : Les branchements hydrolysables et non hydrolysables d'un PVAc

Le PVOH, respectivement le PVA, obtenus par hydrolyse, peuvent comporter un certain nombre de branchements, inférieur ou au maximum égal à celui préexistant sur le PVAc de départ. Seuls les PVA obtenus par réacétylation de PVOH auront un DP identique à celui du précurseur.

Il apparaît donc à ce stade, que les PVA de façon générale, et en particulier ceux de $60 \leq \overline{\text{DH}} \leq 90$ utilisés comme stabilisant dans les procédés de polymérisation sont caractérisés :

- par une *polydispersité en DP* (polymolécularité)
- et par une *polydispersité en composition*.

Cette situation est illustrée de façon schématique sur la **Figure I-3**, par la surface de distribution en 3 dimensions (**Figure I-3a**) et par la projection sur le plan composition/masse molaire avec les courbes de niveaux correspondants (**Figure I - 3b**).

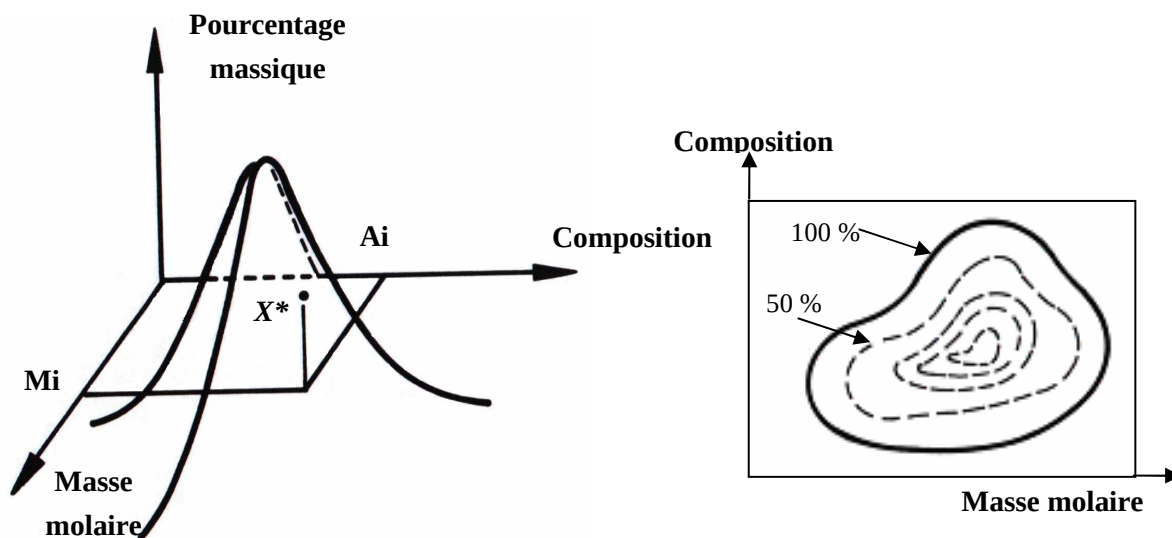


Figure I-3a : Surface de distribution en 3 dimensions

Figure I-3b : Projection de la surface de distribution sur le plan composition/masse molaire

X^* % massique de la fraction caractérisée par une composition A_i et une masse molaire M_i pour un copolymère AB

En plus, au niveau de la chaîne elle-même, puisqu'il s'agit de copolymères d'acétate et d'alcool vinylique, la distribution des séquences alcool et acétate peut être très différente pour une même valeur de $\overline{DH}$. Elle peut être du type « bloc » (couramment désignée par « blocky ») ou du type statistique.

C'est donc en définitive, l'ensemble des caractéristiques moléculaires d'un PVA, telles le degré de polymérisation moyen $\overline{DP}$, l'indice de polymolécularité IP, généralement défini par $IP = \overline{DP_w}/\overline{DP_n}$, le degré d'hydrolyse moyen $\overline{DH}$ avec la distribution correspondante ainsi que la longueur moyenne des séquences acétate n_0^{VAc} , qui conditionnent les propriétés et par conséquent les applications d'un produit donné.

2. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

Dans ce sous-chapitre, nous examinerons les données de la littérature concernant les techniques analytiques qui permettent la caractérisation détaillée des *PVA* industriels utilisés en tant que stabilisants dans les procédés de polymérisation en émulsion et suspension.

2.1. Masse molaire

De façon générale, la détermination directe des masses molaires de copolymères, et donc aussi de leur $\overline{DP}$, est relativement délicate et laborieuse par les techniques, telles que la diffusion de la lumière, l'ultracentrifugation ou l'osmométrie. Seuls quelques auteurs comme par exemple Liu et Hoffmann ⁴ ont abordé le problème de la détermination des masses molaires de *PVA* par diffusion de la lumière statique. En plus, ces études étaient le plus souvent limitées aux *PVA* de $\overline{DH}$ important soit de l'ordre de 88 mole %.

La méthode la plus couramment utilisée est donc celle qui consiste à réacétyler complètement le *PVA*, pour pouvoir appliquer les techniques de caractérisation classiques des PVAc et en particulier la chromatographie d'exclusion stérique (SEC).

2.2. Composition globale et distribution des séquences

En plus des techniques chimiques de détermination du taux d'ester des *PVA* décrite par Misra et Mukberjee ⁵, on fait essentiellement appel à la RMN ¹H pour déterminer les teneurs respectives en motifs acétate et alcool vinyliques. Cette technique est d'autant plus intéressante qu'elle permet d'accéder par ailleurs à la distribution des séquences.

C'est R.K. Tubbs en 1965 ⁶ et 1966 ⁷, qui par analyse thermique différentielle (DSC) a nettement mis en évidence que le point de fusion de *PVA* ayant des $\overline{DH}$ compris entre 93 et 99 mole % dépend des conditions d'hydrolyse du PVAc et donc de la répartition des fonctions acétate et alcool. Ce résultat a été confirmé par la suite par Pocsan et al. ⁸ pour des *PVA* dans une large gamme de $\overline{DH}$, ainsi que par Scholtens et Bijsterbosch ⁹, qui ont complété l'étude DSC par analyse IR et par calorimétrie. Ahmed et Pritchard ¹⁰ par formation de complexes *PVA*-iode sont arrivés à des conclusions similaires quant à l'influence des conditions d'hydrolyse du PVAc sur les caractéristiques de "blockiness" des *PVA*. C'est ainsi que la saponification directe conduit à des *PVA* avec une longueur moyenne des séquences acétate plus importante que la transestérification en présence de méthanol ou l'hydrolyse en milieu acide.

C'est incontestablement la RMN ^1H et ^{13}C , décrite dès 1977 par Moritani et Fujiwara ¹¹, qui a permis d'élucider la structure des *PVA* dans une très large gamme de $\overline{\text{DH}}$ obtenus par différentes méthodes de préparation qui sont la saponification, l'alcoolyse et la réacétylation. En plus de la composition brute, ces auteurs ont pu accéder par analyse de diades à la longueur moyenne des séquences, ainsi qu'à l'"*indice de blockiness*" défini par :

$$\eta = (\text{OH}, \text{OAc}) / 2(\text{OH})(\text{OAc})$$

avec (OH,OAc) la fraction de diades alcool et acétate.

Cette approche RMN a été confirmée par la suite par différents auteurs, dont Velden et Beulen ¹² ainsi que Bugada et Rudin ¹³ et Budhall et al. ¹⁴.

Un dernier point concernant la caractérisation des *PVA* est celui de la polydispersité en masse molaire et celle en composition. La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) des PVAc obtenus par réacétylisation des *PVA* donne des renseignements utiles de la polymolécularité de l'échantillon.

C'est par HPLC que Dawkins et al. ¹⁵ et dans une certaine mesure aussi Budhall et al. ¹⁴ ont pu démontrer la très grande polydispersité en composition d'échantillons de *PVA* industriels. Ainsi un *PVA* de $\overline{\text{DH}} = 72,5$ mole % s'est révélé comme comportant des chaînes dont le DH s'échelonne de 65 à 85 mole %, ce qui confirme dans les grandes lignes les résultats précédemment obtenus par Lerner et Alon ¹⁶ ainsi que par Zilberman et al. ¹⁷ par fractionnement en fonction de la température.

3. COMPORTEMENT DES PVA EN SOLUTION AQUEUSE-FORMATION D'ASSOCIATS

Le comportement très particulier des PVOH et des *PVA* de différents $\overline{\text{DH}}$ a été largement décrit dans la littérature au cours de ces dernières décennies ¹⁸⁻²⁰.

Il est notamment apparu que les PVOH, ainsi que les *PVA*, ont tendance à former des associés, souvent désignés par micelles ou « *pseudo-micelles* » ou encore par *micro- ou nanogels*. Ce phénomène d'association par liaisons H, inter- et intramoléculaires, se manifeste pour les PVOH et les *PVA* de $\overline{\text{DH}}$ élevé, généralement pour des $\overline{\text{DH}}$ supérieurs à 90 mole %. Pour les *PVA* avec des $\overline{\text{DH}}$ compris entre 70-90 mole %, où ces polymères sont encore solubles dans l'eau, l'association entre chaînes résulte, en plus des liaisons H, des « *interactions hydrophobes – hydrophobes* » entre séquences acétate des copolymères.

Pour la clarté de l'exposé des données de la littérature, nous nous proposons d'examiner successivement la formation d'associats pour ces deux types de polymères

La formation de microgels pour des PVOH et des PVA avec un $\overline{DH}$ proche de 100 mole % a été signalée par Matsuo et Inagaki ²¹ au début des années soixante. Par diffusion de la lumière statique, ces auteurs ont démontré la formation de *microgels* ayant une structure paracristalline qui n'est pas détruite par chauffage des solutions aqueuses à 100°C. Le stockage des solutions à 30°C pendant plusieurs jours a mis en évidence que l'intensité diffusée augmente en fonction du temps, ce qui est un indice que leur nombre et/ou leur taille augmente au cours du vieillissement.

Ces observations ont été confirmées plus tard par différents auteurs ²²⁻²⁵. C'est ainsi que Gruber et al. ²² ont montré par diffusion de la lumière statique que des liaisons H intermoléculaires sont impliquées dans le mécanisme d'association en plus de la formation de domaines paracristallins. Par la même technique de diffusion de la lumière et par viscosimétrie, Wang et al. ²⁶ ont pu déterminer la taille des particules colloïdales, soit de l'ordre de 6,3 à 26 nm pour des solutions aqueuses de PVOH traitées par rayonnement γ et dont les degrés de polymérisation s'échelonnent de 500 à 8 000.

Signalons, enfin que Garnaik et Thombre ²⁷ font mention de la formation de solutions micellaires aussi bien pour le PVOH, que pour des PVA ayant des $\overline{DH}$ respectivement de 72 et 88 mole %. L'auto-association n'est donc pas limitée aux PVOH et aux PVA de $\overline{DH}$ très élevé, le phénomène peut même être plus marqué pour des PVA hydrosolubles de $\overline{DH}$ compris entre 70 et 90 mole %. Dans ce dernier cas, on assiste à la formation d'agrégats colloïdaux principalement par « *interactions hydrophobes – hydrophobes* » entre les séquences acétate des copolymères. Le taux d'association entre séquences hydrophobes augmente avec la concentration de PVA en solution ainsi qu'avec le degré de “*blockiness*” ²⁸⁻³⁰.

Budhall et al.³¹ utilisent le terme de « *pseudo-micelles* » pour désigner la structure, représentée sur la **Figure I-4**, formée par un associat de macromolécules de PVA dans l'eau.

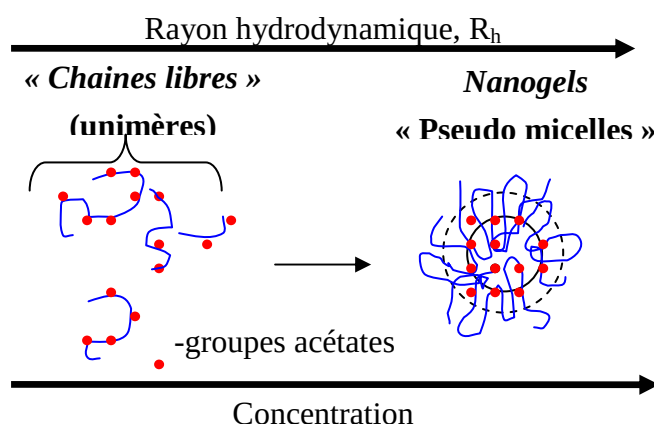


Figure I-4 : Représentation schématique de la formation des nanogels en fonction de la concentration pour un PVA dans l'eau d'après Budhall et al.³¹

Ce type d'associats micellaires a été étudié en détail par l'équipe de Eagland³²⁻³⁴ et en particulier par Lewis et Robinson³⁵ ainsi que par Aladjoff et al.³⁶. Par des analyses par SEC, ces derniers auteurs ont pu estimer que l'associat est formé par une dizaine de chaînes des PVA de départ. Par ailleurs, il est apparu que pour un PVA de $\overline{DH} = 70$ mole % la fraction volumique de *microgel* représente autour de 20 %, tandis que pour un $\overline{DH} = 88$ mole % cette fraction volumique tend vers zéro, c'est-à-dire qu'on se trouve pratiquement en présence de chaînes non associées, désignées par « *chaînes libres* » dans la suite de notre étude.

Il est bien connu que les PVA avec un $\overline{DH}$ supérieur à 90 mole % sont solubles dans l'eau seulement à des températures élevées. Par contre, les PVA avec un $\overline{DH}$ compris entre 70 et 90 mole % sont caractérisés par une température inférieure critique de solution ou, en anglais, « *lower critical solution temperature* » (LCST) qui conduit à un trouble de la solution de polymère lors du chauffage. La LCST est généralement appelée « *point de trouble* ». A ce point une séparation de phases a lieu avec une phase riche en polymère et une autre riche en eau. Cette précipitation est causée par la rupture des liaisons hydrogène avec eau et ce sont celles inter- et intramoléculaires qui sont favorisées. L'addition de la plupart des sels abaisse cette température comme démontré par Eagland et Crowther³⁷.

Signalons enfin que les PVA ont de nombreuses applications industrielles, et ils sont largement utilisés comme agents stabilisants dans la polymérisation en suspension du VCM. Leur structure amphiphile, avec des séquences acétate hydrophobes et des séquences alcool hydrophiles, permet l'adsorption facile à l'interface VCM/eau pour former un film protecteur et assurer ainsi une stabilisation efficace de type stérique³⁸.

4. LES COMPLEXES PVA/TENSIOACTIFS ET LEUR ROLE DANS LA DESAGREGATION DES ASSOCIATS

Lewis et Robinson ³⁴, ainsi que Aladjoff et al. ^{36,39}, en extension de leur travaux cités ci-dessus, ont mis en évidence que les associés de *PVA* peuvent être désagregés par des tensioactifs anioniques, c'est-à-dire par formation de complexes entre polymères hydrosolubles et tensioactifs.

Cette observation, particulièrement intéressante dans le cadre de notre travail, nous a incités à approfondir notre recherche bibliographique sur ce sujet. Dans un premier temps nous nous proposons donc de donner un aperçu général sur les complexes polymères – tensioactifs, pour examiner ensuite plus en détail les travaux concernant plus précisément les complexes *PVA*/tensioactifs.

4.1. Complexes polymères-tensioactifs : généralités

L'étude des complexes polymères hydrosolubles – tensioactifs a fait l'objet de très nombreux travaux au cours de ces dernières décennies, portant aussi bien sur les interactions entre polymères ioniques et non-ioniques avec des tensioactifs anioniques, cationiques et non ioniques. Plusieurs articles de revue et de mise au point ont été publiés sur ce sujet ⁴⁰⁻⁴⁴. Devant l'ampleur du sujet, nous nous intéresserons plus spécifiquement aux interactions entre polymères hydrosolubles non-ioniques et tensioactifs anioniques, sachant que les tensioactifs cationiques sont moins aptes à former ce type de complexes ⁴⁵.

Les interactions responsables de phénomènes d'association dans un complexe polymère non-ionique/ tensioactif anionique sont principalement :

- des interactions hydrophobes entre le polymère et les molécules de tensioactif,
- des interactions hydrophobes entre les parties hydrophobes des molécules de tensioactif, qui conduisent à la micellisation de ce dernier,
- des interactions hydrophobes entre les parties hydrophobes des polymères,
- des interactions électrostatiques entre le polymère et le tensioactif ; elles peuvent être répulsives ou attractives suivant la charge portée par le tensioactif.

Dans le **Tableau I-1**, nous avons résumé les couples polymères hydrosolubles, naturels et de synthèse – tensioactif anionique qui donnent lieu à la formation de complexes.

Tableau I-1 : Techniques d'étude mises en œuvre pour les principaux complexes formés entre un polymère hydrosoluble non-ionique et un tensioactif anionique :

Polymère	Tensioactif	Technique d'étude	Référence
PEO	SDS	Conductimétrie	46, 47
		Tensiométrie	46, 48-50
		RMN	49, 51, 52
		Diffusion des neutrons	53, 54
		SLS&DLS	55, 56
		Viscosimétrie	46, 57
		Dialyse	58, 59
		Calorimétrie	56
		RMN, SANS	60
		Viscosimétrie, tensiométrie	61
PEO-PBO	SDS	DLS, tensiométrie, conductimétrie	62
PEO-PNIPAM	SDS	DLS, viscosimétrie	63
PVP	SDS	Viscosimétrie	64
	SDBS	Tensiométrie, conductimétrie, DLS	50, 65
		Microcalorimétrie	66
HPMC	SDS	RMN	67
		Microcalorimétrie	68
		Viscosimétrie, fluorescence	69
MC	SDS	Viscosimétrie	35
		Microcalorimétrie	68
		Fluorescence	70
HPC	SDS	Viscosimétrie	71, 72
	SDBS	Microcalorimétrie	68
		Fluorescence, conductimétrie	72
PVA	SDS	Viscosimétrie	73-76
		Turbidimétrie	36, 76
		SEC, HPLC	36, 77
		Tensiométrie	39, 50
		Electron spin resonance (ESR)	78

D'après ce tableau on peut noter que c'est essentiellement le SDS, en tant que tensioactif qui a été utilisé dans la formation de complexes, notamment avec le PEO et des dérivés cellulose, comme la méthyle cellulose (MC), l'hydroxypropyle cellulose (HPC) ou encore hydroxypropyle-méthyle cellulose (HPMC). Les complexes *PVA/SDS* qui font l'objet de notre travail seront présentés plus en détail dans le sous-chapitre I.4.2 suivant.

Il apparaît par ailleurs dans ce tableau que de très nombreuses techniques ont été mises en œuvre pour suivre la formation de ces complexes.

A titre d'exemple, la tensiométrie pour le système PEO/SDS permet de mettre en évidence deux transitions caractéristiques lorsque la teneur en SDS augmente par rapport à celle du polymère. Ce phénomène est illustré par la **Figure I-5** :

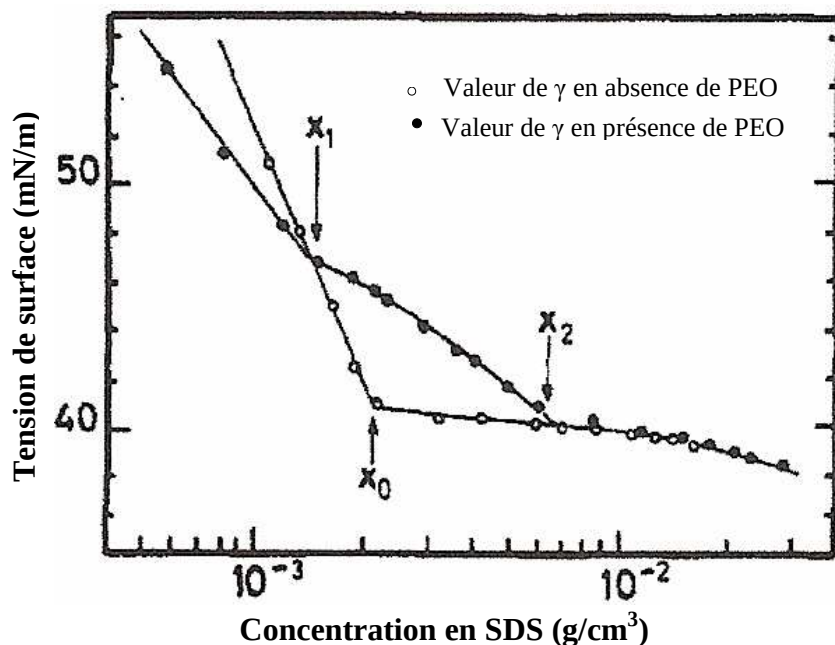


Figure I-5 : Courbe de tensiométrie obtenue par Cabane ⁴⁹ en présence de 0,002 g/cm³ d'homopolymère PEO en fonction de la concentration en SDS. X₀ représente la valeur de la C.M.C du SDS (voir le texte pour X₁ et X₂)

La C.M.C ou la « *concentration micellaire critique* » correspondant à X₀, est caractérisée par la rupture de pente de la tension de surface en fonction de la concentration en tensioactif. C'est la concentration à partir de laquelle les molécules de tensioactif s'associent en micelles, avec une géométrie quasi-sphérique dans le cas du SDS ⁴⁹.

D'autres méthodes permettent de déterminer le début de la micellisation, comme par exemple : la conductimétrie, la potentiométrie, la viscosimétrie, la turbidimétrie et la fluorescence du pyrène.

Les concentrations X₁ et X₂ marquent le début et la fin de la complexation du SDS avec le PEO. Ainsi pour des concentrations en SDS inférieures à X₁, il n'y a pas de complexe, mais uniquement des molécules individuelles de PEO et de SDS à l'interface air/eau, ce qui conduit à diminuer la valeur de la tension superficielle par rapport à celle du SDS seul.

A partir de X₁ commence l'agréation de tensioactifs sur le polymère et cette valeur représente la « *concentration d'agréation critique* » (C.A.C.) ; on est en présence des

complexes en équilibre avec un excès de molécules de polymère. La C.A.C est toujours inférieure à la C.M.C du tensioactif, et la différence $X_2 - X_1$ représente la quantité de molécules de SDS fixée par le polymère.

A partir de X_2 , on est à la saturation du polymère. Les complexes sont en équilibre avec des micelles de SDS ce qui conduit à obtenir le même niveau de tension superficielle que pour les solutions micellaires de SDS. Cabane⁵² a déterminé que pour un PEO de $M_w = 135\,000$ g/mol, on a de l'ordre de 1,3 molécules de SDS fixées par unité EO.

Plusieurs facteurs conditionnent la formation de complexe polymère/tensioactif de la même manière qu'ils influencent la micellisation du tensioactif lui-même, confirmant ainsi la similitude des deux processus. Parmi les différents paramètres on peut citer l'influence :

- *de la nature et de la structure du polymère hydrosoluble* ; Breuer et Robb⁷⁹ ont en effet montré qu'avec les tensioactif anioniques l'ordre de « réactivité » de formation du complexe est comme suit : $PVOH < PEO < MC < PVA \leq PVP$,
- *de la masse molaire minimale du polymère* nécessaire pour assurer la complexation totale avec le tensioactif ; d'après Cabane⁴⁹ pour le système PEO/SDS cette masse molaire minimale du PEO est de 2000 g/mole,
- *de la concentration en polymère* qui n'a qu'une influence limitée sur le début de complexation (valeur C.A.C) ; en revanche, le début de la formation de micelles « libres » de SDS augmente linéairement avec la concentration en polymère, comme montré par Cabane et Duplessix⁵⁴ pour le système PEO/SDS,
- *de la longueur de la chaîne alkyle du tensioactif* ; si celle-ci augmente, le taux de tensioactif fixé sur du PEO est abaissé comme montré par Shirahama et Ide⁵⁹,
- *de la température*⁴⁰ et de la présence d'électrolytes^{80,81}.

Mentionnons enfin que les complexes polymères hydrosolubles/tensioactifs anioniques ont trouvé des applications dans des formulations cosmétiques et pharmaceutiques⁸² ainsi que dans un procédé d'agglomération contrôlée de latex^{83,84}.

4.2. Système PVA/SDS

Dès les années 1950-1960 des auteurs japonais, en particulier Saito⁷³ ainsi que Nakagaki et Nishibayashi^{74,75} ont montré que les PVA et même le PVAc peuvent être solubilisés en milieu aqueux par formation de complexes avec du SDS. Sur la base d'études viscosimétriques, ces auteurs ont postulé que la solubilisation est due à des interactions hydrophobes entre le polymère et le tensioactif. C'est ainsi que Arai et Horin⁸⁵ ont montré

que le taux de SDS fixé décroît linéairement avec le $\overline{DH}$ du PVA dans l'intervalle de $\overline{DH}$ de 0, c'est-à-dire du PVAc, à 88 mole %. A partir de cette dernière valeur, le taux de SDS fixé décroît de façon abrupte pour tendre quasiment vers zéro pour le PVOH. Les aspects thermodynamique de cette complexation ont été abordés par Gilanyi et Wolfram⁵⁰.

C'est suite aux travaux des équipes japonaises que Lewis et Robinson³⁵, ainsi que Aladjoff et al.^{36,39} de même que Meehan et al.⁷⁷ ont nettement démontré que la formation de complexes PVA/SDS conduit à la désagrégation des associés de PVA.

Lewis et Robinson³⁵ sont arrivés à cette conclusion par des mesures de viscosité et par des essais de dialyse, aussi bien pour des PVA que pour la méthyle cellulose. L'effet de désagrégation des associés a été confirmé par Aladjoff et al.^{33,39} en faisant appel à la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et en montrant par ailleurs que la distribution des séquences acétate dans le PVA, c'est-à-dire l'“*indice de blockiness*” joue un rôle important dans la formation des complexes. Ces auteurs ont en plus noté que même une très faible concentration en SDS, soit 0,05 % par rapport à un PVA de $\overline{DH} = 71,5$ mole %, conduit à un déplacement important du point de trouble vers les températures élevées, soit de 35°C à 75°C dans ce cas précis. En complétant leur étude par microcalorimétrie, ils ont pu mettre en évidence que la formation du complexe PVA/SDS est énergétiquement plus favorable que la micellisation du SDS lui-même. Par des essais de dialyse, enfin, ils ont pu estimer le taux de SDS fixé sur le PVA en fonction de la concentration en SDS du système. Ce taux peut atteindre, suivant les conditions expérimentales, 0,4g de SDS par g de PVA.

Ces études ont été complétées plus récemment par Meehan et al.⁷⁷ en perfectionnant les techniques d'analyse chromatographique SEC et HPLC pour des PVA de différents $\overline{DH}$. Ils ont ainsi confirmé la désagrégation des associés par formation de complexes avec le SDS en montrant l'influence primordiale de la longueur moyenne des séquences acétate des PVA.

En ce qui concerne les possibilités d'application des complexes PVA/SDS, il convient de mentionner les travaux de Ramirez et al.⁸⁶. Ces auteurs ont nettement démontré que ce type de complexe assure une stabilisation colloïdale accrue et un meilleur contrôle de la granulométrie pour des polymérisations en suspension du styrène.

5. CONCLUSIONS

De cette étude bibliographique, il est très nettement apparu que la formation de complexe *PVA/SDS* est bien documentée dans la littérature, en particulier en ce qui concerne, d'une part, le rôle désagrégeant du SDS sur les associés de *PVA* et d'autre part l'incidence du *PVA* sur la micellisation du SDS à des concentrations supérieures à la C.M.C de ce dernier.

A notre connaissance, cependant, aucune mention n'a été faite quant à la taille des associés de *PVA* en solution aqueuse, de leur évolution en fonction de la température et par formation de complexes avec du SDS.

Ce problème méritait donc d'être abordé dans le cadre de notre thèse en faisant notamment appel à la diffusion de la lumière dynamique (DLS) et en nous intéressant, en vue d'éventuelles applications industrielles, à des teneurs en SDS dans le complexe qui restent inférieures à la C.M.C de ce dernier.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE I

- ¹ **I. Palos, G. Cadenas-Pliego, S.Ya. Knjazkanski, E.J. Jiménez-Regalado, E.G. De Casas and V.H. Ponce-Ibarra**, *Poly (vinyl alcohol) obtained by hydrolysis of poly (vinyl silyl ethers) and poly (vinyl ethers) synthesized with indenyltitanium trichloride*, *Polym. Degrad. Stab.*, (2005), 90, 264-271
- ² **H.N. Friedlander, H.E. Harris and J.G. Pritchard**, *Structure-property relationships of poly (vinyl alcohol). I. Influence of polymerization solvents and temperature on the structure and properties of poly (vinyl alcohol) derived from poly (vinyl acetate)*, *J. Polym. Sci.*, (1966), 4, 649-664
- ³ **M. Fabini, S. Bobula, M. Rusina, V. Macho and M. Harustiak**, *Preparation of poly (vinyl alcohol) as the dispersant for suspension vinyl chloride polymerisations*, *Polymer*, (1994), 35, 2201-2204
- ⁴ **J. Liu and H. Hoffmann**, *Hydrogels in aqueous phases of polyvinylalcohol (PVA), surfactants and clay minerals*, *Colloid Polym. Sci.*, (2004), 283, 24-32
- ⁵ **G.S. Misra and P.K. Mukberjee**, *The relation between the molecular weight and intrinsic viscosity of polyvinyl alcohol*, *Colloid Polym. Sci.*, (1980), 258, 152-155
- ⁶ **R.K. Tubbs**, *Melting point and heat of fusion of poly (vinyl alcohol)*, *J. Polym. Sci.: Part. A*, (1965), 3, 4181-4189
- ⁷ **R.K. Tubbs**, *Sequence distribution of partially hydrolyzed poly (vinyl acetate)*, *J. Polym. Sci.: Part. A-1*, (1966), 4, 623-629
- ⁸ **I. Pocsan, S. Serban, G. Hubca, M. Dimonie and H. Iovu**, *The distribution of sequences in partially hydrolysed polyvinyl alcohol*, *Eur. Polym. J.*, (1997), 33, 10-12
- ⁹ **B.J.R. Scholtens and B.H. Bijsterbosch**, *Molecular architecture and physicochemical properties of some vinyl alcohol-vinyl acetate copolymers*, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, (1979), 17, 1771-1787
- ¹⁰ **I. Ahmed and J.G. Pritchard**, *Partly alcoholised poly (vinyl acetate) polymers: Properties of polymers hydrolysed by different routes*, *Polymer*, (1979), 20, 1492-1496
- ¹¹ **T. Moritani and Y. Fujiwara**, *¹³C- and ¹H-NMR Investigations of sequence distribution in vinyl alcohol-vinyl acetate copolymers*, *Macromolecules*, (1977), 10, 532-535

- ¹² **G. van der Velden and J. Beulen**, 300-MHz ¹H-NMR and 25-MHz ¹³C NMR Investigations of sequence distributions in vinyl alcohol-vinyl acetate copolymers, *Macromolecules*, (1982), 15, 1071-1075
- ¹³ **D.C. Bugada and A. Rudin**, Characterization of poly (vinyl alcohol-acetate) by ¹³C n.m.r. and thermal analyses, *Polymer*, (1984), 25, 1759-1766
- ¹⁴ **B.M. Budhall, K. Landfester, D. Nagy, E.D. Sudol, V.L. Dimonie, A. Klein and M.S. El-Aasser**, Characterization of partially hydrolyzed poly(vinyl alcohol). I. Sequence distribution via ¹H and ¹³C-NMR and a reversed-phased gradient elution HPLC technique, *Macromol. Symp.*, (2000), 155, 63-84
- ¹⁵ **J.V. Dawkins, T.A. Nicholson, A.J. Handley, E. Meehan, A. Nevin and P.L. Shaw**, Compositional heterogeneity in partially hydrolysed poly (vinyl alcohol) by reversed phase liquid chromatography, *Polymer*, (1999), 40, 7331-7339
- ¹⁶ **F. Lerner and M. Alon**, Fractionation of partly hydrolyzed polyvinyl acetate, *J. Polym. Sci.: Part.A: Polym. Chem.*, (1987), 25, 181-189
- ¹⁷ **E.N. Zilberman, F. Lerner, H.M. Joseph, D. Grossman and M. Alon**, Fractional composition of partly hydrolysed polyvinyl acetate and its compatibility with hydroxypropyl methylcellulose in aqueous solutions, *Polym. Int.*, (1993), 30, 89-92
- ¹⁸ **D. Eagland**, Aggregation phenomena in solutions of partially hydrolysed polyvinylalcohol, *Colloques nationaux du C.N.R.S., Physicochimie des composés amphiphiles*, (1979), 938
- ¹⁹ **R.A. Croot, A.R. Goodall and S.D. Lubetkin**, Solution and adsorption properties of vinyl alcohol/vinyl acetate copolymers, *Colloid Surf. A:Physicochem. Eng. Aspects*, (1995), 98, 137-145
- ²⁰ **B. Briscoe, P. Luckham and S. Zhu**, The effects of hydrogen bonding upon the viscosity of aqueous poly (vinyl alcohol) solutions, *Polymer*, (2000), 41, 3851-3860
- ²¹ **T. Matsuo and H. Inagaki**, Über den Lösungszustand des Polyvinylalkohols in Wasser, *Inst. Chem. Research, Kyoto University, Japan*, (1961), 130-144
- ²² **E. Gruber, B. Soehendra and J. Schurz**, Ordering in solutions of poly (vinyl alcohol) in water as detected by light scattering, *J. Polym. Sci.*, (1974), 44, 105-117
- ²³ **N.K. Kolnibolotchuk, V.J. Klenin and S.Ya. Frenkel**, Formation of supermolecular order in aqueous solutions of poly (vinyl alcohol) in a turbulent flow, *J. Polym. Sci.*, (1974), 44, 119-129

- ²⁴ **L. Mrkvickova, E. Prokopova and O. Quadrat**, *An investigation of aging aqueous poly (vinyl alcohol) solutions by the light scattering method*, Colloid Polym. Sci., (1987), 265, 978-981
- ²⁵ **K. Lewandowska, D.U. Staszewska and M. Bohdanecky**, *The Huggins viscosity coefficient of aqueous solution of poly (vinyl alcohol)*, Eur. Polym. J., (2001), 37, 25-32
- ²⁶ **B. Wang, S. Mukataka, M. Kodama and E. Kokufuta**, *Viscometric and light scattering studies on microgel formation by γ -ray irradiation to aqueous oxygen-free solutions of poly (vinyl alcohol)*, Langmuir, (1997), 13, 6108-6114
- ²⁷ **B. Garnaik and S.M. Thombre**, *Self-association through hydrogen bonding and sequence distribution in poly (vinyl acetate-co-vinyl alcohol) copolymers*, J. Appl. Polym. Sci., (1999), 72, 123-133
- ²⁸ **B.J.R. Scholtens and B.H. Bijsterbosch**, *Molecular architecture and physicochemical properties of some vinyl alcohol-vinyl acetate copolymers*, J. Polym. Phys., (1979), 17, 1771-1787
- ²⁹ **B.J.R. Scholtens and B.H. Bijsterbosch**, *The influence of molecular architecture on the surface activity of vinyl alcohol-acetate copolymers*, J. Colloid Interface Sci., (1980), 77, 163-173
- ³⁰ **N.J. Crowther and D. Eagland**, *The volumetric behaviour of poly (vinyl alcohol) in aqueous solution*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, (1986), 82, 2791-2799
- ³¹ **B.M. Budhall, K. Landfester, E.D. Sudol, V.L. Dimonie, A. Klein and M.S. El-Aasser**, *Characterization of partially hydrolyzed poly (vinyl alcohol). Effect of poly (vinyl alcohol) molecular architecture on aqueous phase conformation*, Macromolecules, (2003), 36, 9477-9484
- ³² **F.F. Vercauteren, W.A.B. Donners, R. Smith, N.J. Crowther and D. Eagland**, *Factors influencing the aqueous solution behaviour of vinyl alcohol with vinyl acetate copolymers*, Eur. Polym. J., (1987), 9, 711-717
- ³³ **N.J. Crowther and D. Eagland**, *Light-scattering studies of aggregation in aqueous solutions of poly (vinyl alcohol-co-vinyl acetate) copolymer*, J. Chem. Soc., Faraday Trans.1, (1988), 84, 1211-1221
- ³⁴ **N.J. Crowther, D. Eagland, F.F. Vercauteren and W.A.B. Donners**, *The temperature dependent contributions of component dyads to the partial molal volumes of a series of poly (vinyl alcohol-vinyl acetate) copolymers in aqueous solution*, Eur. Polym. J., (1993), 12, 1553-1561

- ³⁵ **K.E. Lewis and C.P. Robinson**, *The interaction of sodium dodecyl sulfate with methyl cellulose and polyvinyl alcohol*, J. Colloid Polym. Sci., (1970), 32, 539-546
- ³⁶ **I. Aladjoff, H. Nilsson, C. Silvegren and B. Tornell**, *Poly (vinyl alcohol) polymers with a low degree of hydrolysis. I. Formation and dissociation of multimers in aqueous solution*, Acta Chem. Scand., (1982), 36, 259-266
- ³⁷ **D. England and N.J. Crowther**, *Influence of composition and segment distribution upon lower critical demixing of aqueous poly (vinyl alcohol-stat-vinyl acetate) solutions*, Eur. Polym. J., (1991), 27, 299-301
- ^{38a} **S. Hong, R. Albu, C. Labbe, T. Lasuye, B. Stasik and G. Riess**, *Preparation and characterization of colloidal dispersions of vinyl alcohol-vinyl acetate copolymers: application as stabilizers for vinyl chloride suspension polymerization*, Polym. Int., (2006), 55, 1426-1434
- ^{38b} **S. Hong**, *Modelisation de dispersions eau-VCM-PVC en presence de tensio-actifs macromoleculaires a base de PVA*, These UHA, (2005)
- ^{38c} **V. Boscher, R. Helleboid, T. Lasuye, B. Stasik and G. Riess**, *On-line acoustic attenuation spectroscopy of emulsions stabilized by vinyl alcohol-vinyl acetate copolymers: a model system for the suspension polymerization of vinyl chloride*, Polym. Int., (2009), 58, 1209-1216
- ^{38d} **V. Boscher**, *Modélisation de la polymérisation en suspension du chlorure de vinyle : Etude granulométrique en ligne par spectroscopie acoustique d'émulsions modèles stabilisées par des PVA*, Thèse UHA, (2009)
- ³⁹ **I. Aladjoff, H. Nilsson, C. Silvegren and B. Tornell**, *Poly (vinyl alcohol) polymers with a low degree of hydrolysis. II. Complex formation with ammonium laurate and sodium lauryl sulfate*, Acta Chem. Scand., (1982), 36, 267-272
- ⁴⁰ **E.D. Goddard**, *Polymer-surfactant interaction. Part I. Uncharged water-soluble polymers and charged surfactants*, Colloids Surf., (1986), 19, 255-300
- ⁴¹ **J.C. Brackman and J.B.F.N. Engberts**, *Polymer-micelle interactions: Physical organic aspects*, Chem. Soc. Rev., (1993), 22, 85-92
- ⁴² **Y. Li and P.L. Dubin**, *Polymer-surfactant complexes*, ACS Symp. Series, (1994), 578, 320-336
- ⁴³ **R. Nagarajan**, *Polymer-surfactant interactions*, *New Horizons: Detergents for the New Millennium Conference Invited Papers*, American Oil Chemists Society and Consumer Specialty Products Association, Fort Myers, Florida, (2001)

- ⁴⁴ **K.C. Tam and E.Wyn-Jones**, *Insights on polymer surfactant complex structures during the binding of surfactants to polymers as measured by equilibrium and structural techniques*, Chem. Soc. Rev., (2006), 35, 693-709
- ⁴⁵ **Y. Moroi, H. Akisada, M. Saito and R. Matuura**, *Interaction between ionic surfactants and polyethylene oxide in relation to mixed micelle formation in aqueous solution*, J. Colloid Interf. Sci., (1977), 61, 233-238
- ⁴⁶ **M.N. Jones**, *The interaction of sodium dodecyl sulfate with polyethylene oxide*, J. Colloid Interf. Sci., (1967), 23, 36-42
- ⁴⁷ **E. Minatti and D. Zanette**, *Salt effects on the interaction of poly (ethylene oxide) and sodium dodecyl sulfate measured by conductivity*, Colloid Surf. A:Physicochem. Eng. Aspects, (1996), 113, 237-246
- ⁴⁸ **M.J. Schwuger**, *Mechanism of interaction between ionic surfactants and poly (glycol ether) in water*, J. Colloid Interf. Sci., (1973), 43, 491-498
- ⁴⁹ **B. Cabane**, *Structure of some polymer-detergent aggregates in water*, J. Phys. Chem., (1977), 81, 1639-1645
- ⁵⁰ **T. Gilanyi and E. Wolfram**, *Interaction of ionic surfactants with polymers in aqueous solution*, Colloid Surf., (1981), 3, 181-198
- ⁵¹ **R. Ramachandran and G.J. Kennedy**, *NMR investigation of the PEO-SDS aggregate*, Colloid Surf., (1991), 54, 261-266
- ⁵² **S. Barhoum and A. Ythiraj**, *An NMR study of macromolecular aggregation in a model polymer-surfactant solution*, J. Chem. Phys., (2010), 132, 024909
- ⁵³ **B. Cabane**, *Organization of surfactant micelles adsorbed on a polymer molecule in water: a neutron scattering study*, J. Physique, (1982), 43, 1529-1542
- ⁵⁴ **B. Cabane and R. Duplessix**, *Neutron scattering study of water-soluble polymers adsorbed on surfactant micelles*, Colloid Surf., (1985), 13, 19-33
- ⁵⁵ **W. Brown, J. Fundin and M da Graça Miguel**, *Poly (ethylene oxide)-sodium dodecyl sulfate interactions studied using static and dynamic light scattering*, Macromolecules, (1992), 25, 7192-7198

- ⁵⁶ **S. Dai and K.C. Tam**, *Laser light scattering and isothermal titration calorimetric studies of poly (ethylene oxide) aqueous solution in presence of sodium dodecyl sulfate*, J. Colloid Interf. Sci., (2005), 292, 79-85
- ⁵⁷ **J.F. François, J. Dayantis and J. Sabbadin**, *Hydrodynamical behaviour of the poly (ethylene oxide)-sodium dodecylsulfate complex*, Eur. Polym. J., (1985), 21, 165-174
- ⁵⁸ **K. Shirahama**, *The binding equilibrium of sodium dodecyl sulfate to poly (ethylene oxide) in 0.1M sodium chloride solution at 30°C*, Colloid Polym. Sci., (1974), 252, 978-981
- ⁵⁹ **K. Shirahama and N. Ide**, *The interaction between sodium alkyl sulfates and poly (ethylene oxide) in 0.1M NaCl solution*, J. Colloid Interf. Sci., (1976), 54, 450-452
- ⁶⁰ **C. Rufier, A. Collet, M.Viguier, J. Oberdisse and S. Mora**, *SDS interactions with hydrophobically end-capped poly(ethylene oxide) studiend by ¹³C NMR ans SANS*, Macromolecules, (2009), 42, 5226-5235
- ⁶¹ **H. Liu and M. Hai**, *Investigation on the interaction between sodium dodecyl sulfate and nonionic polymer with electrolytes by viscosity and surface tension*, J. Chem. Eng. Data, (2010), 55, 354-357
- ⁶² **A. Kelarakis, C. Chaibundit, M.J. Krysmann, V. Havredaki, K. Viras and I.W. Hamley**, *Interactions of an anionic surfactant with poly(oxyalkylene) copolymers in aqueous solution*, J. Colloid Interf. Sci., (2009), 330, 67-72
- ⁶³ **R. Pamies, K. Zhu, A.L. Kjøniksen, K.D. Knudsen and B. Nyström**, *Temperature-induced intermicellization and contraction in aqueous mixtures of sodium dodecyl sulfate and an amphiphilic diblock copolymer*, J. Colloid Interf. Sci., (2008), 326, 76-88
- ⁶⁴ **S. Saito**, *Die Untersuchung der Adsorptionskomplexe von Polymeren mit Netzmittelionen*, Kolloid Zeitschrift, (1957), 19-28
- ⁶⁵ **M. Prasad, R. Palepu and S.P. Moulik**, *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*, Colloid Polym. Sci., (2006), 284, 871-878
- ⁶⁶ **L.H. Torn, A. De Keizer, L.K. Koopal and J. Lyklema**, *Titration microcalorimetry of poly (vinylpyrrolidone) and sodium dodecylbenzenesulphonate in aqueous solutions*, Colloids Surf. A:Physicochem. Eng. Aspects, (1999), 160, 237-246

- ⁶⁷ **A. Hammarström and L.O. Sundelöf**, *NMR study of polymer surfactant interaction in the system HPMC/SDS/water*, Colloid Polym. Sci., (1993), 271, 1129-1133
- ⁶⁸ **S.K. Singh and S. Nilsson**, *Thermodynamics of interaction between some cellulose ethers and SDS by titration microcalorimetry*, J. Colloid Interf. Sci., (1999), 213, 152-159
- ⁶⁹ **S. Nilsson**, *Interactions between water-soluble cellulose derivatives and surfactants. 1. The HPMC/SDS/water system*, Macromolecules, (1995), 28, 7837-7844
- ⁷⁰ **S.J. Bosco, H. Zettl, J.J. Crassous, M. Ballauff and G. Krausch**, *Interactions between methyl cellulose and sodium dodecyl sulfate in aqueous solution studied by single molecule fluorescence correlation spectroscopy*, Macromolecules, (2006), 39, 8793-8798
- ⁷¹ **P. Zugenmaier and N. Aust**, *Rheological investigations on the interaction of cellulose derivatives with sodium dodecyl sulfate in aqueous solution*, Makromol. Chem. Rapid Commun., (1990), 11, 95-100
- ⁷² **M.S. Bakshi, R. Kaur, I. Kaur, R.K. Mahajan, P. Sehgal and H. Doe**, *Unlike surfactant-polymer interactions of sodium dodecyl sulfate and sodium dodecylbenzene sulfonate with water-soluble polymers*, Colloid Polym. Sci., (2003), 281, 716-726
- ⁷³ **S. Saito**, *Die Wechselwirkung zwischen synthetischen Polymeren und Netzmitteln*, Kolloid Zeitschrift, (1954), 137, 98-102
- ⁷⁴ **M. Nakagaki and H. Nishibayashi**, *Colloid chemical studies on starching materials. II. Intrinsic viscosity of polyvinyl alcohol in soap solutions*, Bull. Chem. Soc. Jpn, (1958), 31, 477-481
- ⁷⁵ **M. Nakagaki and Y. Ninomiya**, *Colloid chemical studies on starching materials. VI. Viscometric studies of the interaction between polyvinyl alcohol and sodium dodecyl sulfate*, Bull. Chem. Soc. Jpn, (1964), 37, 817-821
- ⁷⁶ **Th.F. Tadros**, *The interaction of cetyltrimethylammonium bromide and sodium dodecylbenzene sulfonate with polyvinyl alcohol. Adsorption of the polymer-surfactant complexes on silica*, J. Colloid Interf. Sci., (1974), 46, 528-540
- ⁷⁷ **E. Meehan, F.P. Warner, S.P. Reid, M. Patterson and J.V. Dawkins**, *Characterization of poly(vinyl alcohol) by liquid chromatographic techniques*, Int. J. Polym. Anal. Char., (1995), 2, 71-82
- ⁷⁸ **F.M. Witte, P.L. Buwalda and J.B.F.N. Engberts**, *Micelle-polymer complexes as studied by ESR spin probe technique*, Colloid Polym. Sci., (1987), 265, 42-44

- ⁷⁹ **M.M. Breuer and I.D. Robb**, *Interactions between macromolecules and detergents*, Chem. Ind., (1972), 13, 530-535
- ⁸⁰ **B. Cabane and R Duplessix**, *Organization of surfactant micelles absorbed on a polymer molecule in water*, J. Physique, (1982), 43, 1529-1542
- ⁸¹ **S. Saito and K. Kitamura**, *Counterion effect of tetraalkylammonium and long-chain alkylammonium salts in the interaction with nonionic polymers*, J. Colloid Interf. Sci., (1971), 35, 346-353
- ⁸² **K. Tsujii**, *Surface activity (principles, phenomena and applications)*, Academic Press, London, (1998)
- ⁸³ **P. Peter**, *Contribution à l'étude de l'agglomération contrôlée de latex à l'aide de copolymères à blocs. Application à la préparation de plastisols*, Thèse UHA, (1998)
- ⁸⁴ **P. Peter, C. Plessis and G. Riess**, *Agglomération contrôlée de latex par formation de complexes tensioactifs anioniques : copolymères à blocs à base de poly (oxyde d'éthylène)*, C.R. Chimie, (2003), 6, 1403-1410
- ⁸⁵ **H. Arai and S. Horin**, *Interaction between polymer and detergent in aqueous solution*, J. Colloid Interf. Sci., (1969), 30, 372-377
- ⁸⁶ **J.C. Ramirez, J. Herrera-Ordonez and V.A. Gonzalez**, *Kinetics of styrene miniemulsion polymerization using a mixture PVA-SDS as stabilizer*, Polymer, (2006), 47, 3336-3343

Chapitre II: CARACTERISATION DES PRODUITS DE DEPART

1. Produits	33
1.1. PVA	33
1.2. Tensioactifs	34
1.2.1. SDS	35
1.2.2. SDBS	35
2. Détermination des caractéristiques moléculaires de PVA par RMN	36
2.1. Mode opératoire	36
2.2. RMN du proton (^1H)	36
2.2.1. Attribution des pics	39
2.2.2. Les diades	39
2.2.3. Les triades	41
2.3. RMN du carbone (^{13}C)	43
2.3.1. Les attributions des pics	44
2.4. Discussion et comparaison RMN ^1H et ^{13}C	45
3. Détermination des caractéristiques moléculaires des PVA par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)	46
3.1. Mode opératoire	46
3.2. Résultats et discussion	47
4. Détermination des caractéristiques moléculaires des PVA par Viscosimétrie	49
4.1. Mode opératoire	50
4.2. Résultats et discussion	51
5. Détermination des caractéristiques moléculaires des PVA par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)	54
5.1. Mode opératoire	54
5.2. Résultats et discussion	55
6. Récapitulatif des principales caractéristiques moléculaires de PVA	56

Les caractéristiques moléculaires des *PVA*, comme leur $\overline{DP}$, $\overline{DH}$ et répartition des séquences, déterminent leurs propriétés tensioactives en tant qu'agent dispersant et stabilisant des émulsions, dont celles du système VCM/eau. D'après les données de la littérature que nous venons de passer en revue, ces caractéristiques moléculaires ont également une influence déterminante sur les propriétés colloïdales des solutions aqueuses de *PVA* et sur leur aptitude à former des complexes avec les tensioactifs anioniques.

Les caractéristiques moléculaires des *PVA* de départ sont déterminées par différentes techniques, telles que la RMN du proton et du carbone, la chromatographie d'exclusion stérique (SEC), la viscosimétrie, et la calorimétrie différentielle à balayage (DSC).

1. PRODUITS

1.1. PVA

Nous nous proposons d'étudier plusieurs types de *PVA* commerciaux couramment utilisés dans la polymérisation en suspension du VCM, à savoir des *PVA* avec un $\overline{DH}$ compris entre 70 et 90 % molaire et de différentes masses molaires.

Les *PVA* commerciaux se présentent généralement sous la forme d'une poudre de couleur blanche à jaunâtre selon leur degré d'oxydation. Ils sont obtenus à partir de PVAc synthétisés par des procédés batch ou continu, et l'hydrolyse en milieu basique est effectuée essentiellement par procédé batch. Ils peuvent présenter de grandes différences en terme de $\overline{DH}$, $\overline{DP}$ et longueur moyenne des séquences acétate n_0^{VAc} .

Afin d'étudier leur comportement en solution aqueuse en fonction du $\overline{DH}$ et du $\overline{DP}$ des *PVA*, nous avons sélectionné 9 *PVA* commerciaux de différents $\overline{DH}$ et $\overline{DP}$.

Sauf indication contraire, nous avons choisi de les utiliser directement sans purification préalable pour rester le plus proche possible des conditions d'utilisation industrielle des *PVA*. Le **Tableau II-1** présente les spécifications des fournisseurs pour les 9 *PVA* sélectionnés.

Tableau II-1 : Spécifications fournisseurs des PVA

Nom commercial	Notation	Fournisseur	$\overline{DH}$ (% mole)	Viscosité à 20°C d'une solution à 4%
Gohsenol KP08	KP08	Nippon Gohsei	71,0-73,5	6,0-8,0
Alcotex 72.5	Al 72.5	Synthomer	71,5-73,5	5,6-6,6
Alcotex B72	B72	Synthomer	72,0-75,0	4,8-5,8
Poval L9	L9	Kuraray	71,5-73,5	6,0-6,5
Poval L9-78	L9-78	Kuraray	76,5-79,0	5,5-7,0
Gohsenol KH17	KH17	Nippon Gohsei	78,5-81,5	32,0-38,0
Alcotex 8804	Al8804	Synthomer	86,7-88,7	3,5-4,5
Alcotex 8847	Al8847	Synthomer	86,7-88,7	45,0-49,0
Mowiol 47-88	Mowiol	Kuraray	86,7-88,7	45,0-49,0

La viscosité en solution à 4% des PVA est une indication de la masse molaire et dans une moindre mesure du l' "indice de blockiness" des PVA.

On dispose ainsi de trois groupes de PVA dont les valeurs de $\overline{DH}$ sont respectivement :

- $71,0 \leq DH \leq 73,5$, soit **PVA - $\overline{73}$**
- $76,5 \leq DH \leq 81,5$, soit **PVA - $\overline{78}$**
- $86,7 \leq DH \leq 88,7$, soit **PVA - $\overline{88}$**

Les spécifications des fournisseurs étant très sommaires, il était indispensable d'effectuer une caractérisation plus poussée en particulier par RMN, SEC, viscosimétrie et DSC.

1.2. Tensioactifs

Deux tensioactifs anioniques, le sodium dodécyle sulfate (SDS) et le sodium dodécyle benzène sulfate (SDBS) ont été mis en œuvre dans cette étude.

1.2.1. SDS

Le SDS utilisé est un produit chimique commercial, fourni par Fluka. Sa pureté est supérieure à 99 %. Il a été employé tel quel dans la suite de l'étude.

La C.M.C du SDS à 25°C est de 0,24 % massique dans l'eau et elle augmente avec la température jusqu'à 0,29 % massique à 60°C¹. La **Figure II-1** présente la structure d'une molécule de SDS.



Figure II-1 : Structure moléculaire du SDS

Une micelle typique d'un tensioactif micromoléculaire a une taille d'environ 50 Å, ce qui correspond à l'agrégation d'environ 100 molécules d'agent tensioactif². Dans le cas du SDS, dont les micelles sont stabilisées par répulsion électrostatique, leur taille est de 4 nm d'après Almgren et al.³ avec un nombre d'agrégation de 60.

Un des aspects clés de la structure micellaire est que l'intérieur de la micelle se compose d'un arrangement de chaînes hydrocarbonées. L'extérieur est formé par les groupes ioniques (OSO_3^- dans le cas du SDS). Mais c'est la partie intérieure hydrophobe qui lui confère des propriétés aussi nombreuses et intéressantes. Le noyau hydrophobe (environ 3 nm de diamètre) a la capacité d'accueillir des molécules hôtes⁴. L'application la plus commune du SDS est celle de détergent mais il peut aussi agir comme un micro-réacteur pour des synthèses organiques et pour le relargage de médicaments⁵.

1.2.2. SDBS

Le SDBS, avec la structure moléculaire présentée dans la **Figure II-2**, est un produit chimique commercial technique, fourni par Sigma Aldrich. Il peut comporter des isomères de structure. Il a été employé tel quel dans la suite de l'étude.



Figure II-2 : Structure moléculaire du SDBS

La CMC du SDBS à 25°C est de 0,1 % massique dans l'eau⁶. Ce tensioactif a été employé parce qu'il résiste à l'hydrolyse acide ou basique.

2. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES DE PVA PAR RMN

Dans cette partie, le degré d'hydrolyse et la distribution des séquences acétate des PVA ont été déterminés par RMN liquide ^1H et ^{13}C .

La résonance magnétique nucléaire (RMN) permet de déterminer, par analyse des intensités relatives des groupements $-\text{CH}$, $-\text{CH}_2$ et $-\text{CH}_3$ des PVA, leur $\overline{\text{DH}}$ et leur distribution des séquences acétate et alcool ⁷⁻¹⁰. Moritani et Fujiwara ⁷ ont combiné pour la première fois la RMN ^1H et ^{13}C pour l'étude de la composition du PVA.

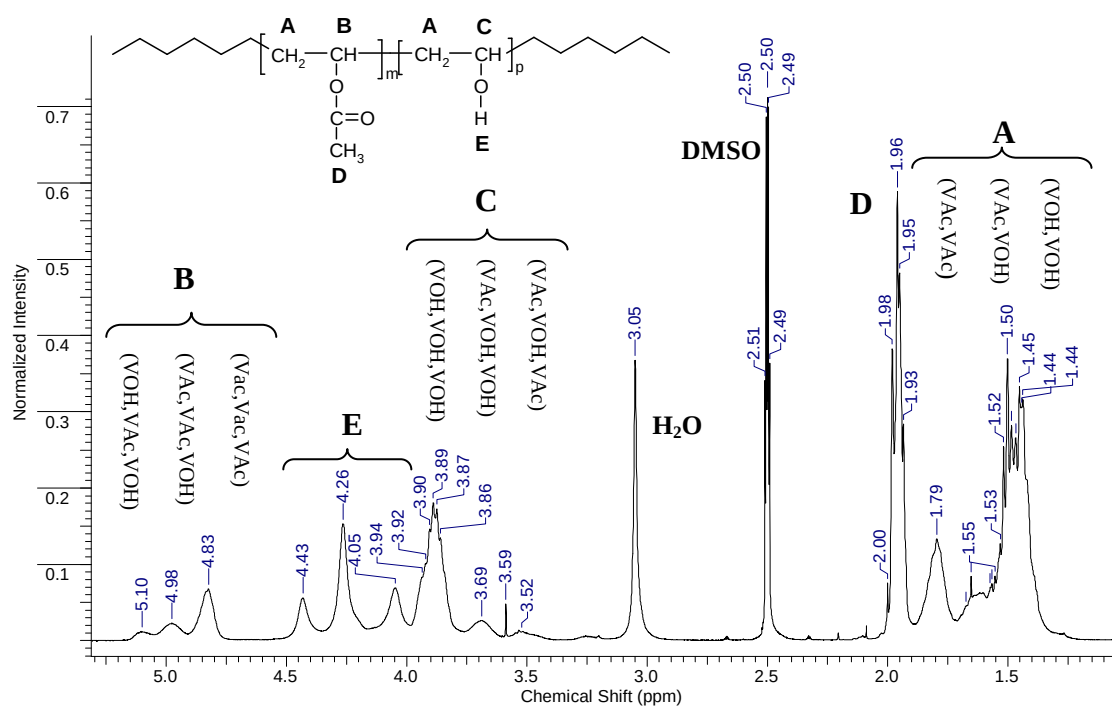
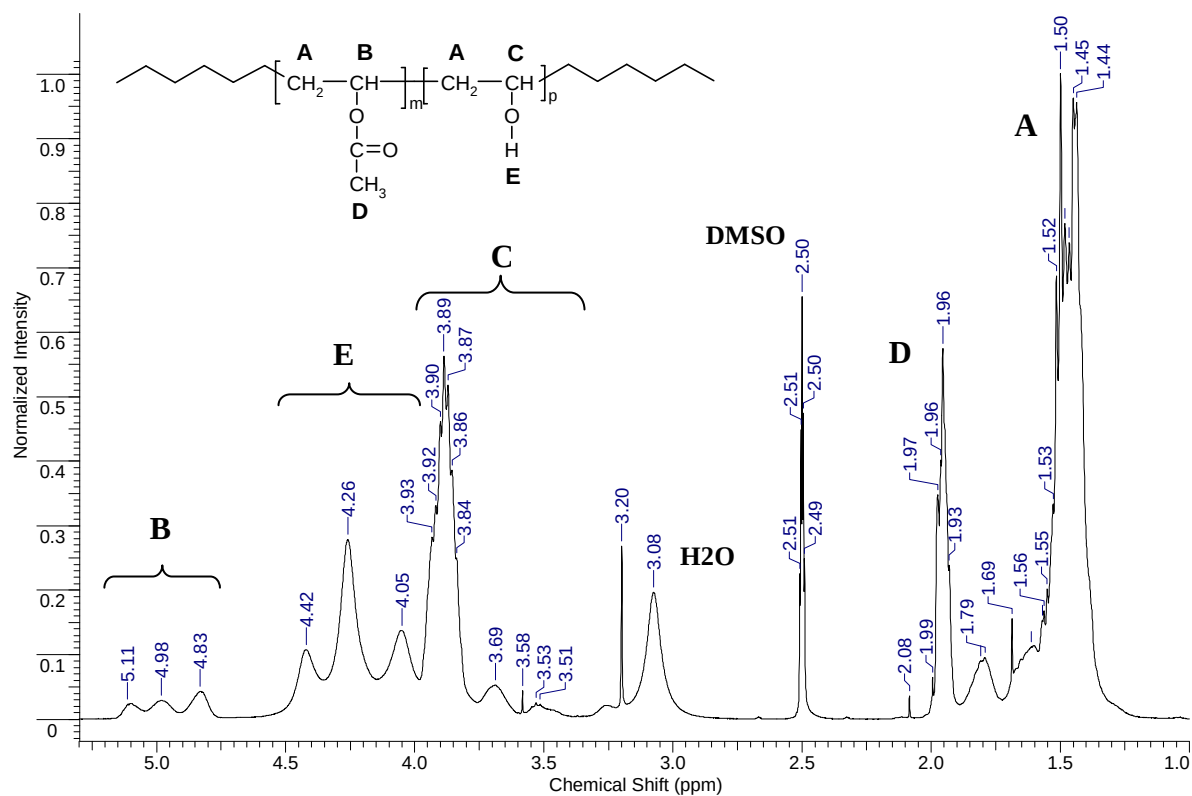
2.1. Mode opératoire

Les spectres RMN ont été obtenus avec un spectromètre Bruker AC-400F opérant à 400 MHz.

Les échantillons pour les analyses RMN ^1H et ^{13}C ont été préparés selon les protocoles préconisés par Velden et Beulen ⁸. Pour la RMN ^1H , la concentration des échantillons est de 3 % (m/v) dans du diméthyle sulfoxyde deutérié (DMSO- d_6) qui est un bon solvant pour les PVA et les mesures sont effectuées à 70°C. Pour la RMN ^{13}C , la concentration est de 9 % (m/v) dans un mélange 50/50 (v/v) de $\text{D}_2\text{O}/\text{CD}_3\text{COCD}_3$ et le spectre est enregistré à 30°C. Le DMSO n'est pas adapté pour la RMN ^{13}C parce que le pic résiduel du solvant est superposé aux pics méthylène du PVAc. Tous les spectres ont été réalisés dans des tubes de 5 mm avec un temps de relaxation supérieur à 10 secondes et un temps d'acquisition d'environ 3,9 secondes.

2.2. RMN du proton (^1H)

La **Figure II-3** montre un exemple de spectre RMN ^1H d'un **PVA-73** (a) et d'un **PVA-88** (b) avec les attributions des pics principaux d'après Moritani et Fujiwara ⁷ en ce qui concerne les diades, ainsi que d'après Velden et Beulen ⁸ pour les triades.

Figure II-3-a : Spectre RMN ^1H du KP08 dans $\text{DMSO}-d_6$ à 70°C Figure II-3-b : Spectre RMN ^1H du Mowiol dans $\text{DMSO}-d_6$ à 70°C

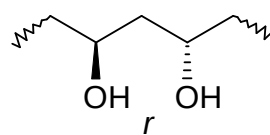
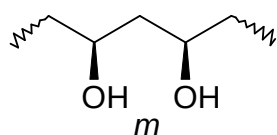
Dans le cas des **PVA-88**, en comparaison avec les **PVA-73**, on observe un élargissement du pic de l'eau et aussi des pics caractéristiques des -OH dans le domaine spectral 4-4,5 ppm suite à une complexation entre l'eau et les -OH.

On peut noter par ailleurs que pour les diades dans le domaine spectral 1-1,8 ppm l'intégration du pic de diade (VAc,VAc) ne pose pas de problèmes majeurs. Une moindre précision sur l'intégration est cependant obtenue pour les diades (VAc,VOH) et (VOH,VOH).

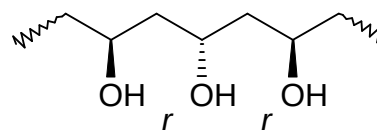
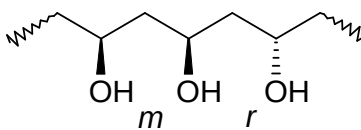
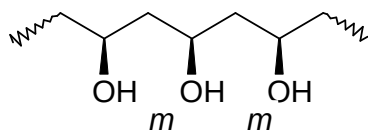
Les différentes séquences ainsi que leurs fractions molaires sont notées:

- (VAc) et (VOH) pour les monades;
- (VOH, VOH), (VOH, VAc) et (VAc, VAc) pour les diades;
- (VOH, VOH, VOH), (VAc, VOH, VOH), (VAc, VOH, VAc), (VAc, VAc, VAc), (VAc, VAc, VOH), (VOH, VAc, VOH) pour les triades.

A titre d'exemple, lorsqu'il s'agit de diades VOH, les paires des unités répétitives peuvent être soit en conformation *méso* soit *racémique*.



Pour les triades VOH, trois unités répétitives adjacentes peuvent être décrites comme étant isotactique (*mm*), hétérotactique (*mr*) ou syndiotactique (*rr*).



D'après les études de Wu et Overnall ¹¹ il est apparu que la conformation *méso* a une plus importante tendance de former des liaisons d'hydrogène.

2.2.1. Attribution des pics

Les attributions de tous les pics sont données dans le **Tableau II-2**.

Tableau II-2 : Attributions de pics selon les spectres RMN ^1H

Ppm	Pics	Remarques
1,44-1,52	A [-CH ₂ -]	(VOH,VOH) Diade
1,65		(VAc,VOH) Diade
1,79		(VAc,VAc) Diade
4,83	B [-CH(OCOCH ₃)]	(VAc,VAc,VAc) Triade acétate
4,98		(VAc,VAc,VOH) Triade acétate
5,10		(VOH,VAc,VOH) Triade acétate
3,53	C [-CH(OH)]	(VAc,VOH,VAc) Triade alcool
3,69		(VAc,VOH,VOH) Triade alcool
3,89		(VOH,VOH,VOH) Triade alcool
1,96	D (-CH ₃)	Groupe méthyle
4,03 – 4,43	E (-OH),(mm), (mm+mr), (mm+mr+rr)	Groupe hydroxyle
0,8-1,3 ; 3,0-3,8	[CH ₃ -CH(OH)-CH(OH)-CH ₂ -CH ₂]	1,2 glycol
2,3	[-CH ₂ COONa]	Groupe terminaux
3,59	[CH ₃ OH]	Méthanol

Dans ce tableau nous avons également fait figurer les pics de moindre importance, signalés par Amiya et al. ¹². Il s'agit, par exemple, des pics résultant des enchaînements 1-2 glycol formés lors de l'hydrolyse d'un enchaînement acétate tête-tête, des groupes terminaux générés par transfert de chaîne ainsi que des impuretés telles que le méthanol provenant de l'étape de l'hydrolyse.

Ces pics qu'on observe dans la région spectrale de 3-3,8 ppm peuvent réduire la précision de l'intégration de ceux qui correspondent aux triades et qui apparaissent dans le même domaine spectral.

2.2.2. Les diades

Selon Bugada et Rudin ¹³ les caractéristiques des PVA, à savoir le $\overline{DH}$, la longueur des séquences acétate et alcool (n_0^{VAc} et n_0^{VOH}) ainsi que l'“*indice de blockiness*” peuvent être calculées en faisant appel aux différentes diades dans le domaine spectral entre 1,4-1,8 ppm.

Le taux molaire des groupes alcool qui correspond au $\overline{DH}$ ainsi que le taux molaire des groupes acétate est donné d'après les relations :

$$(VOH) = 100[(VOH,VOH) + \frac{1}{2} (VAc,VOH)] / [(VAc,VAc) + (VAc,VOH) + (VOH,VOH)] \quad (II-1)$$

$$(VAc) = 100[(VAc,VAc) + \frac{1}{2} (VAc,VOH)] / [(VAc,VAc) + (VAc,VOH) + (VOH,VOH)] \quad (II-2)$$

Le pourcentage molaire de chaque type de diade est donné par les formules :

$$\text{Mole \% } (VAc,VAc) / [(VAc,VAc) + (VAc,VOH) + (VOH,VOH)] \quad (II-3)$$

$$\text{Mole \% } (VAc,VOH) / [(VAc,VAc) + (VAc,VOH) + (VOH,VOH)] \quad (II-4)$$

$$\text{Mole \% } (VOH,VOH) / [(VAc,VAc) + (VAc,VOH) + (VOH,VOH)] \quad (II-5)$$

On peut avoir accès par ailleurs aux longueurs moyennes de séquences alcool n_0^{VOH} et acétate n_0^{VAc} , selon les formules :

$$n_0^{VOH} = 2 (VOH) / (VAc,VOH) \quad (II-6)$$

$$n_0^{VAc} = 2 (VAc) / (VAc,VOH) \quad (II-7)$$

Enfin, l' "indice de blockiness" η est calculé avec la formule:

$$\eta = (VAc,VOH) / 2 [(VAc) \times (VOH)] \quad (II-8)$$

Les caractéristiques des PVA calculées en fonction des diades sont résumées dans le **Tableau II-3**.

Tableau II-3 : Caractéristiques moléculaires des PVA calculées en fonction des diades à partir des spectres RMN ^1H

PVA	$\overline{DH}$ (% mole)	n_0^{VAc}	n_0^{VOH}	η
KP08	72,2	(4,0)	10,3	0,35
Al 72,5	73,0	(4,0)	10,8	0,34
B72	72,2	(3,4)	9,0	0,40
L9	69,5	(2,8)	6,3	0,52
L9-78	76,2	(2,3)	7,5	0,57
KH17	80,0	(3,4)	8,5	0,44
Al8804	87,1	(2,6)	17,2	0,45
Al8847	87,4	(2,6)	18,1	0,44
Mowiol	88,1	(2,7)	19,7	0,43

() valeurs de moindre précision

Du **Tableau II-3** on peut noter un très bon accord des valeurs de $\overline{DH}$ avec celles données par les fournisseurs, sauf en ce qui concerne l'échantillon L9 qui a une polydispersité élevée en masse molaire comme nous le verrons dans le paragraphe II-3.

En ce qui concerne les longueurs moyennes des séquences acétate n_0^{VAc} et alcool n_0^{VOH} , on peut s'attendre à une valeur plus exacte pour n_0^{VAc} que pour n_0^{VOH} au vu de la meilleure précision d'intégration du pic correspondant à la diade (VAc,VAc) par rapport au pic diade (VOH,VOH). Il s'en suit que ce manque de précision se répercute donc aussi sur les valeurs de l' "indice de blockiness" η .

2.2.3. Les triades

Selon Verden et Beulen ⁸ et en considérant les triades on peut accéder au $\overline{DH}$ et aux longueurs moyennes des séquences acétate n_0^{VAc} et alcool n_0^{VOH} . Cependant la méthode préconisée par Verden et Beulen ⁸ ne permet pas de calculer l' "indice de blockiness" η .

A partir de l'intégration du spectre RMN, il est possible de calculer la fraction molaire de groupements acétate (VAc) et donc aussi le $\overline{DH}$ du PVA en pourcentage molaire ($\overline{DH}=(1-(VAc)) \times 100$), à partir des formules suivantes :

$$(VAc) = \frac{I_{CH_3}/3}{I_{CH_2}/2} \quad (II-9)$$

$$(VAc) = \frac{I_{CH}(VAc)}{I_{CH}(VAc) + I_{CH}(VOH)} \quad (II-10)$$

$$(VAc) = \frac{I_{CH}(VAc)}{I_{CH_2}/2} \quad (II-11)$$

$$(VAc) = \frac{I_{CH_3}/3}{I_{CH}(VAc) + I_{CH}(VOH)} \quad (II-12)$$

où, I_{CH_3} et I_{CH_2} correspondent respectivement à l'intensité totale des pics des protons méthyle et méthylène.

et $I_{CH}(VAc)$ et $I_{CH}(VOH)$ correspondent à l'intensité totale des pics des protons méthine liés respectivement à un groupement acétate et hydroxyle.

Le **Tableau II-4** présente les résultats obtenus pour l'ensemble des PVA.

Tableau II-4 : Degrés d'hydrolyse moyens des différents PVA calculés à partir de la RMN ^1H suivant les différentes formules

PVA	DH (% mole)				$\overline{\text{DH}}$ (% mole)
	(II.9)	(II.10)	(II.11)	(II.12)	
KP08	72,2	74,8	73,6	72,3	73,2 $\pm$ 1,0
Al 72,5	72,5	71,8	73,3	72,9	72,6 $\pm$ 0,5
B72	71,7	73,2	74,3	73,9	73,3 $\pm$ 0,8
L9	70,7	69,3	75,6	76,7	73,1 $\pm$ 3,1
L9-78	78,9	75,4	80,0	82,9	79,3 $\pm$ 2,2
KH17	78,9	78,2	78,9	79,5	78,9 $\pm$ 0,3
Al8804	87,5	88,9	89,4	88,0	88,5 $\pm$ 0,7
Al8847	87,5	88,9	89,2	87,9	88,4 $\pm$ 0,7
Mowiol	87,9	88,0	89,4	88,3	88,4 $\pm$ 0,5

Quatre valeurs de $\overline{\text{DH}}$ peuvent être calculées d'après les formules II-9, II-10, II-11 et II-12. La moyenne de ces quatre valeurs étant en accord avec les spécifications des fournisseurs à l'exception des PVA L9 et L9-78 pour lesquelles l'incertitude expérimentale est la plus élevée.

De façon générale et en tenant compte de la précision de l'intégration de pics il apparaît que la plus grande précision peut être attendue avec la formule II-9 qui fait appel à des pics bien délimités et donc facilement intégrables.

En plus du $\overline{\text{DH}}$, une information sur la distribution des séquences alcool et acétate peut également être obtenue par l'exploitation des données RMN :

- du nombre moyen de motifs d'une séquence acétate n_0^{VAc} :

$$n_0^{\text{VAc}} = \frac{I_{\text{CH}}(\text{VAc})}{I_{\text{CH}}(\text{VOH}, \text{VAc}, \text{VOH}) + \frac{1}{2} I_{\text{CH}}(\text{VAc}, \text{VAc}, \text{VOH})} \quad (\text{II-13})$$

- ainsi que du nombre moyen de motifs d'une séquence alcool n_0^{VOH} :

$$n_0^{\text{VOH}} = \frac{I_{\text{CH}}(\text{VOH})}{I_{\text{CH}}(\text{VAc}, \text{VOH}, \text{VAc}) + \frac{1}{2} I_{\text{CH}}(\text{VAc}, \text{VOH}, \text{VOH})} \quad (\text{II-14})$$

Le **Tableau II-5** présente les résultats obtenus pour les différents PVA.

Tableau II-5: Distributions des séquences des PVA calculées à partir des triades par RMN ^1H

PVA	n_0^{VAc}	n_0^{VOH}	% mole (VOH,VAc,VOH)
KP08	4,4	(7,2)	9,7
Al 72,5	3,6	(6,9)	13,7
B72	3,4	(5,4)	12,9
L9	2,9	(4,2)	17,5
L9-78	2,5	(6,2)	23,7
KH17	3,2	(7,8)	15,3
Al8804	2,7	(7,8)	20,3
Al8847	2,7	(10,4)	20,0
Mowiol	2,6	(10,5)	20,9

() valeurs de moindre précision

De l'analyse RMN ^1H et en ce qui concerne la longueur des séquences acétate n_0^{VAc} nous retiendrons les valeurs déterminées à partir des pics triades.

2.3. RMN du carbone (^{13}C)

A partir des spectres RMN du carbone, il est également possible de calculer le $\overline{DH}$ et les nombres moyens des motifs d'une séquence acétate et hydroxyle, n_0^{VAc} et n_0^{VOH} , ainsi que l' "indice de blockiness" η qui caractérise la répartition des unités monomère du PVA. L' "indice de blockiness" est égal à 1 pour un PVA statistique et à 0 pour un PVA bloc.

Les spectres RMN ^{13}C ont donc été enregistrés pour tous les PVA. La **Figure II-4** montre un exemple du spectre RMN ^{13}C du KP08 avec les attributions des pics d'après Moritani et Fujiwara ⁷. Les pics qui correspondent aux groupes méthylène sont divisés en trois diades d'intensité différente, (VOH, VOH), (VOH, VAc) et (VAc, VAc) dont l'intégration des pics permet d'accéder à $\overline{DH}$, n_0^{VAc} , n_0^{VOH} et η .

Les relations utilisées pour calculer n_0^{VAc} , n_0^{VOH} et η sont les suivantes :

$$n_0^{VOH} = \frac{2.(VOH)}{(VOH,VAc)} \quad (II-15)$$

$$n_0^{VAc} = \frac{2.(VAc)}{(VOH,VAc)} \quad (II-16)$$

$$\eta = \frac{(VOH,VAc)}{2.(VOH).(VAc)} \quad (II-17)$$

Avec $(VOH) = (VOH, VOH) + \frac{1}{2}(VOH, VAc)$ et $(VAc) = 1 - (VOH)$

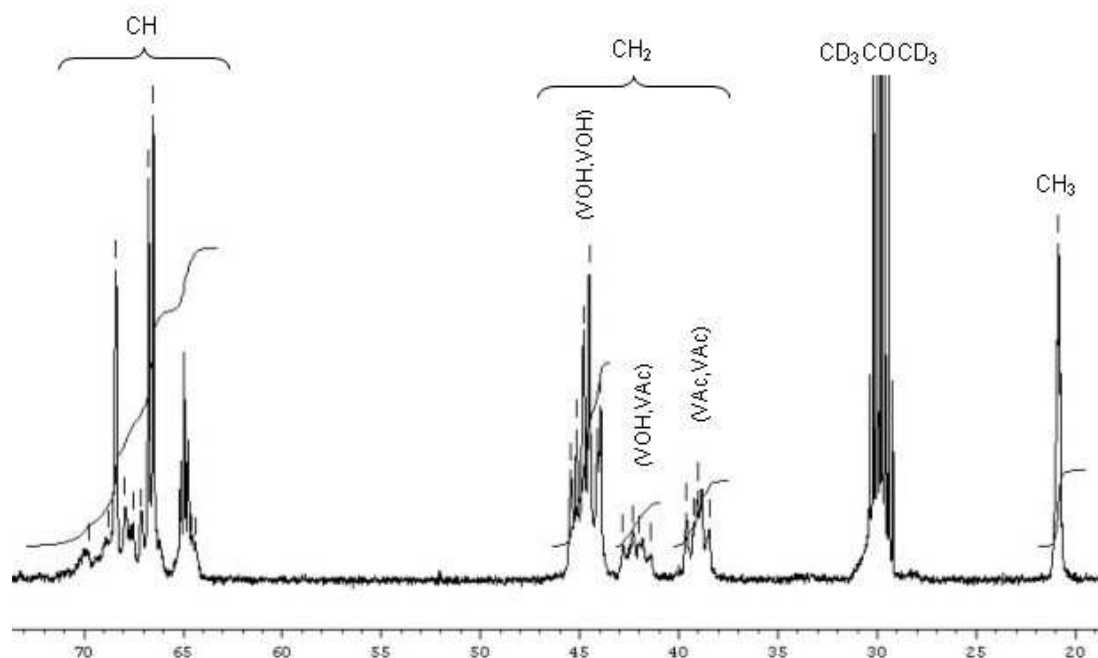


Figure II-4 : Spectre RMN ^{13}C du KP08 dans un mélange 50/50 (v/v) de D_2O/CD_3COCD_3

2.3.1. Les attributions des pics

Les attributions de tous les pics sont données dans le **Tableau II-6**.

Tableau II-6 : Attributions de pics selon les spectres RMN ^{13}C

Ppm		Pics	Remarques
43-46	A [-CH ₂ -]	(VOH,VOH)	Diade
42		(VAc,VOH)	Diade
39		(VAc,VAc)	Diade
66,3	B [-CH(OCOCH ₃)]	(VAc,VAc,VAc)	Triade acétate
67		(VAc,VAc,VOH)	Triade acétate
68		(VOH,VAc,VOH)	Triade acétate
65,2	C [-CH(OH)]	(VAc,VOH,VAc)	Triade alcool
65,5		(VAc,VOH,VOH)	Triade alcool
65,8		(VOH,VOH,VOH)	Triade alcool
20,2	D (-CH ₃)		Groupe méthyle
172	C=O		Groupe carbonyle
67,5 ; 68,5	[CH ₃ -CH(OH)-CH(OH)-CH ₂ -CH ₂]		1,2 glycol
28 ; 33	[CH ₂ -CH(OH)-CH(OH)-CH ₂ -CH ₂ (OH)]		1,2 glycol
30	CD ₃ COCD ₃		

Les résultats obtenus pour les différents PVA étudiés sont présentés dans le **Tableau II-7**.

Tableau II-7 : Degrés d'hydrolyse moyens et distributions des séquences de PVA calculés d'après les spectres RMN ^{13}C

PVA	$\overline{\text{DH}}$ (% mole)	n_0^{VAc}	n_0^{VOH}	η
KP08	72,5	4,1	10,2	0,34
Al 72,5	73,0	3,9	9,5	0,36
B72	73,2	3,7	9,4	0,38
L9	72,7	2,8	6,3	0,42
L9-78	76,0	2,7	8,2	0,51
KH17	80,3	3,5	11,3	0,46
Al8804	86,7	2,9	18,2	0,40
Al8847	88,2	2,3	17,1	0,49
Mowiol	88,3	2,3	17,0	0,48

Les $\overline{\text{DH}}$ et les nombres moyens de longueurs acétate et hydroxyle n_0^{VAc} et n_0^{VOH} déterminées par la RMN du carbone, sont en assez bon accord avec la RMN du proton.

2.4. Discussion et comparaison RMN ^1H et ^{13}C

Dans les paragraphes précédents nous avons caractérisé les PVA par RMN ^1H et ^{13}C . A ce stade il était intéressant de comparer les avantages et les inconvénients de chacune de ces techniques.

La RMN ^{13}C donne accès au $\overline{\text{DH}}$, aux longueurs moyennes des motifs d'une séquence acétate et hydroxyle, n_0^{VAc} et n_0^{VOH} , ainsi qu'à l'"indice de blockiness" η , en faisant appel aux *diades*.

Des valeurs précises de ces caractéristiques peuvent être obtenues du fait que les pics sont bien délimités ce qui facilite leur intégration.

Les caractéristiques des PVA telles que : le $\overline{\text{DH}}$, les longueurs moyennes des motifs d'une séquence acétate et hydroxyle, n_0^{VAc} et n_0^{VOH} peuvent être également obtenues par RMN ^1H à partir de *diades*. En plus, cette technique permet de déterminer les proportions molaires des *triades* (VOH,VAc,VOH), (VAc,VAc,VOH) et (VAc,VAc,VAc). En particulier, la *triade* (VOH,VAc,VOH) donne une indication de la distribution des unités isolées VAc, en complément de l'"indice de blockiness" η .

L'exploitation des données RMN ^1H peut cependant présenter certaines limitations du fait que les pics correspondant aux diades (VAc,VOH) et (VOH,VOH), respectivement aux *triades* (VOH,VOH,VOH), (VAc,VOH,VOH) et (VAc,VOH,VAc) sont moins bien résolus, ce qui implique une moindre précision sur l'intégration.

Pour la caractérisation des PVA par RMN on retiendra prioritairement les données obtenues par RMN du carbone ^{13}C .

3. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES DES PVA PAR CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (SEC)

La chromatographie d'exclusion stérique (Size Exclusion Chromatography, SEC) est une technique qui consiste à fractionner, selon leur volume hydrodynamique, les macromolécules présentes dans l'échantillon à analyser. Cette séparation se produit dans une colonne contenant un gel de polymère fortement réticulé, de porosité contrôlée. Les molécules de volume hydrodynamique le plus élevé sortent les premières de la colonne et ceux de faible volume en dernier.

L'appareil de SEC est calibré à l'aide d'étalons de polymère de masse connue.

3.1. Mode opératoire

Dans le cas des PVA, les analyses par SEC sont habituellement effectuées sur les PVA réacétylés, c'est-à-dire sur les PVAc correspondants qui sont solubles dans le THF. Plusieurs méthodes de réacétylation sont décrites dans la littérature^{13,14} ou préconisées par les fournisseurs de PVA¹⁵. Nous avons choisi la méthode proposée par Bugada et Rudin¹³, qui consiste à réacétyler le PVA dans un mélange de pyridine et d'anhydride acétique à 95°C pendant 4 h, sous agitation magnétique et atmosphère d'azote. Le PVAc ainsi obtenu est ensuite directement solubilisé dans du THF sans être précipité. Comme la totalité du PVAc est présente lors de l'analyse, il n'y a pas de risque de fractionnement.

Les échantillons sont préparés en dissolvant dans un flacon de 2 ml, environ 10 mg de polymère dans du THF. Les mesures de SEC sont réalisées à 30°C à l'aide d'un chromatographe liquide Shimadzu LC-20AD équipé de 2 colonnes VARIAN (PL gel 5 μm MIXED-C ; volume d'injection : 100 μL ; solvant : THF ; débit : 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$) et couplées à un détecteur réfractométrique différentiel Shimadzu RID-10A.

Afin de convertir les temps d'élution en masses molaires, les colonnes sont calibrées à l'aide d'étalons polystyrène PS de masse connue.

Pour accéder à la masse molaire du PVAc, il est nécessaire de faire appel à l'« *étalonnage universel* » qui tient compte des viscosités intrinsèques $[\eta]$ de chacun des polymères, sachant que $[\eta]$ est donné par la relation de Mark-Houwink soit :

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (II-18)$$

avec $[\eta]$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) la viscosité intrinsèque du polymère, M ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) sa masse molaire, K et a ses coefficients de Mark-Houwink.

En tenant compte des volumes hydrodynamiques respectifs de l'étalon PS et du polymère PVAc, on obtient :

$$[\eta]_{\text{PS}} \cdot M_{\text{PS}} = [\eta]_{\text{PVAc}} \cdot M_{\text{PVAc}} \quad (II-19)$$

Soit en combinant avec la relation de Mark-Houwink :

$$K_{\text{PS}} \cdot M_{\text{PS}}^{a_{\text{PS}}+1} = K_{\text{PVAc}} \cdot M_{\text{PVAc}}^{a_{\text{PVAc}}+1} \quad (II-20)$$

avec K_{PS} , a_{PS} , K_{PVAc} et a_{PVAc} : les coefficients de Mark-Houwink.

La masse molaire du PVAc est alors :

$$M_{\text{PVAc}} = (a_{\text{PVAc}}+1) \sqrt{\frac{K_{\text{PS}}}{K_{\text{PVAc}}}} M_{\text{PS}}^{a_{\text{PS}}+1} \quad (II-21)$$

A 30°C, les coefficients de Mark-Houwink du PS dans le THF sont : $K_{\text{PS}} = 11,4 \cdot 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ et $a_{\text{PS}} = 0,716$ d'après Beuermann et al. ¹⁶, et ceux du PVAc dans le THF sont : $K_{\text{PVAc}} = 15,8 \cdot 10^{-3} \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$ et $a_{\text{PVAc}} = 0,704$ (obtenus par interpolation en considérant les valeurs à 25 et 35 °C données dans le Polymer Handbook ¹⁷).

3.2. Résultats et discussion

A partir de des coefficients de Mark-Houwink du PS et du PVAc, ainsi que de la masse molaire moyenne en nombre en équivalent PS, il est possible de calculer la masse molaire moyenne en nombre du PVAc ($\overline{Mn}_{\text{PVAc}}$) ; en multipliant par l'indice de polymolécularité IP en équivalent PS, obtenu par expérience, on accède directement à $\overline{Mw}_{\text{PVAc}}$ (cf. **Tableau II-8**). Sachant que la masse molaire d'un motif vinyle acétate est de $86 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, on peut déduire le $\overline{DPn}$ et le $\overline{DPw}$ du PVAc.

Connaissant par ailleurs le degré d'hydrolyse molaire du PVA, on peut calculer $\overline{Mw}_{PVA}$ selon la relation $\overline{Mw}_{PVA} = \overline{DPw} \times (44 \times \overline{DH} + 86 \times (1 - \overline{DH}))$. Il est à noter que ce type de traitement fait abstraction des éventuels branchements dans le PVA.

Tableau II-8 : Masses molaires des PVA déterminées par SEC

PVA	$\overline{Mn}_{PS}^a$	$\overline{Mn}_{PVAc}^b$	IP	$\overline{Mw}_{PVAc}$	$\overline{DPw}$	$\overline{Mw}_{PVA}$	$\overline{Mn}_{PVA}$
KP08	32300	28700	2,05	58850	685	37700	18400
Al 72,5	27100	24050	2.52	60600	705	39500	15700
B72	26000	23050	2.41	55550	650	36400	15100
L9	26600	23600	4,54	107100	1250	69700	15400
L9-78	21400	18950	3,25	61600	720	38150	11750
KH17	93250	83450	2,16	180250	2095	108950	50450
Al8804	17750	15700	2,43	38150	445	21800	8950
Al8847	105300	94300	2,32	218800	2550	124950	53850
Mowiol	102300	91600	2.05	187800	2180	107000	52200

^a Mn en "équivalent PS"

^b Mn du PVAc par application de la "correction universelle"

Les résultats présentés dans le **Tableau II-8** sont les moyennes des valeurs obtenues à partir de différents chromatogrammes correspondants à un même PVA, chaque PVA ayant été réacétylé au moins deux fois. Ces résultats obtenus par SEC sont en accord avec les valeurs de viscosités des solutions de PVA à 4 % données par les fournisseurs (cf. **Tableau II-1**).

Les masses molaires moyennes en masse, $\overline{Mw}_{PVA}$, sont obtenues avec une incertitude inférieure ou égale à 5 %, ce qui est généralement admis pour des masses déterminées par SEC.

4. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES DES PVA PAR VISCOSIMETRIE

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ associée à un couple polymère/solvant traduit le caractère compact ou expansé de la conformation des macromolécules en solution.

Les viscosités η_i de solutions de polymère à différentes concentrations sont déterminées expérimentalement en comparant, soit leur temps d'écoulement à travers un tube capillaire d'un viscosimètre, soit le temps de chute d'une bille calibrée dans un viscosimètre Paar, à celui du solvant pur, selon la relation :

$$\eta_i = \eta_0 \frac{t_i}{t_0} \quad (II-22)$$

où t_0 est le temps d'écoulement du solvant pur, ou de chute de bille,

t_i le temps d'écoulement de la solution de polymère de concentration c_i , ou de chute de bille,

η_0 la viscosité du solvant pur,

η_i la viscosité de la solution de polymère de concentration c_i .

A partir de ces données expérimentales, on peut calculer la viscosité réduite η_r et la viscosité spécifique η_{sp} pour chaque solution de polymère de concentration c_i d'après les relations suivantes :

$$\eta_{r,i} = \frac{\eta_i}{\eta_0} \quad (II-23)$$

$$\eta_{sp,i} = \frac{\eta_i - \eta_0}{\eta_0} \quad (II-24)$$

D'autre part, la viscosité intrinsèque $[\eta]$, caractéristique de chaque solution de polymère, est définie comme étant la limite de η_{sp}/c , lorsque c tend vers zéro :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{1}{c} \frac{\eta_i - \eta_0}{\eta_0} \quad (II-25)$$

La viscosité intrinsèque $[\eta]$, généralement exprimée en ml/g, rend compte du volume hydrodynamique occupé par une macromolécule dans le solvant considéré.

Il est possible de déterminer graphiquement la viscosité intrinsèque $[\eta]$ par extrapolation à concentration nulle à partir de l'équation de Huggins ¹⁷ :

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H [\eta]^2 c \quad (II-26)$$

où k_H est appelé coefficient de Huggins.

Une seconde méthode de résolution graphique est proposée par Kraemer :

$$\frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta_0} = [\eta] - k_K [\eta]^2 c \quad (II-27)$$

où k_K est appelé coefficient de Kraemer.

De même qu'avec la méthode de Huggins, la viscosité intrinsèque $[\eta]$ se déduit de l'extrapolation de la relation de Kraemer à concentration nulle.

Les constantes de Huggins k_H et de Kraemer k_K sont, du point de vue purement mathématique, liées par la relation : $k_H - k_K = 0,5$

La viscosité intrinsèque d'un polymère est liée à sa masse moléculaire M par la relation expérimentale de Mark – Houwink – Sakurada :

$$[\eta] = K \times M^\alpha \quad (II-28)$$

L'exposant α , généralement compris entre 0,5 et 1, rend compte de la conformation adoptée par la macromolécule dans le solvant et est donc caractéristique de l'interaction solvant - polymère. Lorsque α est proche de 0,5, les molécules flexibles sont assimilées à des pelotes statistiques dans des conditions Θ . K est une constante caractéristique du système polymère – solvant à une température donnée.

Lorsqu'on augmente la concentration de la solution, les pelotes finissent par s'interpénétrer. Au seuil de recouvrement, soit à la concentration $C^*=1/[\eta]$, les pelotes commencent à s'enchevêtrer. C^* représente la limite entre le régime dilué et le régime semi-dilué pour une solution de polymère.

4.1. Mode opératoire

L'appareillage utilisé est un viscosimètre automatique à chute de bille AMVn (Anton Paar) muni d'un thermostat à effet Peltier qui fonctionne dans une gamme de température comprise entre 5 et 135°C avec une précision de $\pm 0.01^\circ\text{C}$. Le principe de fonctionnement est donné dans l'**Annexe II-1**.

Les viscosités intrinsèques $[\eta]$ sont déterminées pour les couples *PVA/eau* à 20°C. Les solutions de **PVA-73** et **PVA-78** sont obtenues par dissolution directe à température ambiante de la poudre brute de polymère dans l'eau à la concentration fixée ; pour le **PVA-88** un chauffage à 80°C de 30 minutes est nécessaire pour une dissolution totale. Dans les deux cas, l'agitation magnétique est maintenue à la température ambiante pendant 24 heures et les mesures sont effectuées immédiatement après avec des solutions filtrées sur des membranes de cellulose de porosité 0,45 μm .

4.2. Résultats et discussion

La **Figure II-5** montre les courbes typiques issues des équations de Huggins et de Kraemer, où $\frac{\eta_{sp}}{c}$ et $\frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta_0}$ sont représentés en fonction de la concentration dans le cas du KP08.

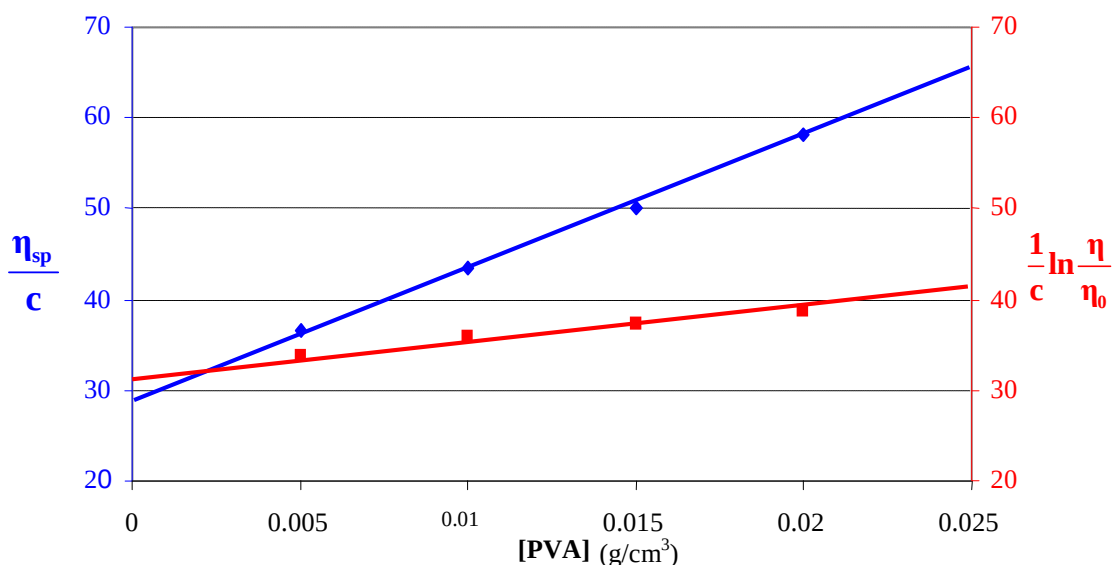


Figure II-5: Détermination de $[\eta]$ du KP08 en milieu aqueux à partir des relations de Huggins et de Kraemer

Les extrapolations à concentration nulle permettent d'accéder à la valeur de la viscosité intrinsèque $[\eta]$, ainsi qu'aux constantes k_H et k_K .

Ces valeurs sont récapitulées dans le **Tableau II-9** pour tous les *PVA*. R^2 correspondant au coefficient de corrélation est déterminé par régression linéaire des équations de Huggins et de Kraemer.

Tableau II-9: Caractéristiques des solutions aqueuses de PVA déterminées à partir des équations de Huggins et de Kraemer

PVA	Huggins				Kraemer			$k_H - k_K$
	$[\eta]$ (cm ³ /g)	C* (g/cm ³)	k_H	R ²	$[\eta]$ (cm ³ /g)	k_K	R ²	
KP08	29,5	0,034	1,69	0,999	32,2	-0,31	0,987	2,00
Al 72,5	31,9	0,031	1,22	0,974	32,7	-0,26	0,999	1,48
B72	32,1	0,031	0,99	0,993	32,3	-0,16	0,998	1,26
L9	26,9	0,037	1,58	0,996	29,2	-0,32	0,999	1,90
L9-78	37,4	0,027	0,90	0,994	39,6	-0,04	0,900	0,94
KH17	80,1	0,012	0,89	0,992	82,3	0,2	0,979	0,69
Al8804	33,7	0,030	0,64	0,997	35,3	-0,06	0,925	0,70
Al8847	97,8	0,010	0,76	0,998	106,1	-0,05	0,993	0,81
Mowiol	94,8	0,011	0,92	0,996	105,2	-0,03	0,999	0,95

Dans ce tableau on peut tout d'abord noter que les valeurs de $[\eta]$ obtenues par la méthode de Kraemer sont toujours légèrement supérieures à celles obtenues par la méthode de Huggins. Ce léger décalage de $[\eta]$, souvent mentionné dans la littérature¹⁸, a été attribué au fait qu'on a une incertitude expérimentale plus grande pour les droites de Huggins de pente plus élevée que pour celles de Kraemer.

La valeur de $[\eta]$ obtenue par la méthode de Kraemer est donc généralement considérée comme étant plus précise. Pour la pente par contre, et donc pour k_H , on retient préférentiellement celle correspondant à l'équation de Huggins.

Le point le plus intéressant de ce tableau concerne les valeurs de k_H et leur évolution en fonction du $\overline{DH}$ des PVA. Il apparaît en effet nettement que k_H diminue par augmentation de $\overline{DH}$. Les valeurs de $k_H > 1$, qu'on peut noter pour la série des **PVA-73**, sont caractéristiques de la présence d'associats, comme démontré dans la littérature à de nombreuses reprises¹⁹⁻²¹. Pour une gamme de PVA similaire à la nôtre, Lerner et Alon²¹ ont obtenues des valeurs de $0,67 < k_H < 1,3$.

Pamies et al.¹⁹ signalent en effet que

$$k_{H \text{ observé}} = k_{H1} + k_2$$

où k_{H1} est la valeur de la constante de Huggins théorique, soit de 0,4 à 0,8, suivant la masse molaire et l'interaction solvant – polymère d'une chaîne flexible unimère et où k_2 est notamment fonction du degré d'association des chaînes unimères.

Il s'en suit donc que les **PVA - 73** comportent des associés, ceux de $\overline{DH} = 78-80$ mole % et $\overline{DH} = 88$ mole %, par contre peuvent être considérés comme des chaînes unimères ou des chaînes faiblement associées.

Dans le **Tableau II-9**, sont indiquées les valeurs de $[\eta]$, à partir desquelles la concentration critique C^* d'enchevêtrement des pelotes peut être calculée. Il est à noter que C^* peut être de l'ordre de $0,01 \text{ g/cm}^3$ pour les **PVA - 88** de masse molaire élevée.

Comme les coefficients, K et α , de l'équation de Mark-Houwink $[\eta] = K M_w^\alpha$, sont connus dans la littérature pour les **PVA - 88**, il a été possible de calculer le $\overline{M_w}$ pour ces produits. Ces valeurs sont données dans le **Tableau II-10**. Il faut noter que pour les PVA de plus faible $\overline{DH}$, tels que les **PVA - 73** et **PVA - 78**, les coefficients de l'équation de Mark-Houwink n'ont pas été répertoriés dans la littérature.

Tableau II-10: M_w calculé avec l'équation de Mark-Houwink pour les **PVA - 88**

$K \times 10^4$	α	$\overline{M_w}$			Référence
		Al8804 [η] = 33,7 (cm^3/g)	Al8847 [η] = 94,8 (cm^3/g)	Mowiol [η] = 97,8 (cm^3/g)	
2,7	0,71	23 000	98 500	103 000	22
9,9	0,59	19 600	112 900	119 100	23
7,31	0,616	21 100	113 100	119 000	24
		21 800*	107 000*	124 950*	

* $\overline{M_{wPVA}}$ déterminées pour les PVA réacétylées.

On peut observer qu'il y a un bon accord entre les valeurs calculées et celles déterminées par SEC pour les PVA réacétylées (**Tableau II-8**).

5. DETERMINATION DES CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES DES PVA PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) permet de déterminer les propriétés thermiques des polymères et en particulier la température de transition vitreuse, T_g , qui correspond au passage du polymère de l'état vitreux à l'état caoutchoutique, ainsi que la température de fusion T_f pour les polymères cristallins ou semicristallins. Dans le cas des PVA, différents auteurs^{25,26} ont montré que la température de fusion attribuable aux séquences PVOH, n'est pas seulement fonction des $\overline{DH}$, mais également de la distribution des séquences. D'après Scholten et Bijsterbosch²⁵, l'abaissement du point de fusion par rapport au PVOH est déterminé, pour un PVA de $\overline{DH}$ donné, par le nombre de séquences VAc et non par leur longueur.

5.1. Mode opératoire

Les analyses thermiques sont effectuées à l'aide d'un calorimètre de TA Instruments. Le principe de fonctionnement de la DSC repose sur la comparaison de chaleur à fournir à l'échantillon à analyser et à la référence, pour que chacun d'eux soit à la même température au même moment, suivant la vitesse de montée en température imposée. Un événement exothermique (cristallisation) entraîne une diminution de la chaleur à fournir à l'échantillon, tandis qu'un phénomène endothermique (transition vitreuse, fusion) requiert une quantité de chaleur accrue.

La capsule, non hermétique, contenant entre 5 et 10 mg de produit est introduite dans le four à température ambiante en parallèle avec la référence (capsule vide), puis la température est abaissée à -20°C par un flux de N_2 gazeux. Ensuite, un gradient de température de -20°C à 120°C est réalisé avec une vitesse de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Parvenue à 120°C , la température est de nouveau abaissée à -20°C , toujours avec $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ grâce aux flux de N_2 gazeux, avant une deuxième montée en température dans les mêmes conditions. Le thermogramme de DSC ainsi obtenu permet la détermination de la T_g .

Après un nouveau refroidissement à -20°C , dans les mêmes conditions que précédemment, on effectue une nouvelle montée en température jusqu'à 200°C , pour les séries **PVA - $\overline{73}$** et **PVA - $\overline{78}$** , et 220°C pour la série **PVA - $\overline{88}$** . On a ainsi accès aux valeurs de T_g , T_f et de l'enthalpie. A partir de cette dernière on peut calculer le taux de cristallinité, connaissant la chaleur de fusion du PVOH cristallisé à 100%, soit $6,82 \text{ kJ/mole}$ ²⁷. Un exemple de calcul du taux de cristallinité est donné dans l'**Annexe II-2**.

Nous avons déterminé les caractéristiques thermiques des PVA lyophilisés pour nous affranchir de la présence éventuelle de solvants résiduels et/ou d'eau, dont l'effet plastifiant est bien connu.

Le premier passage en température peut donner un pic de relaxation d'enthalpie qui dépend des tensions internes, résultant du procédé de synthèse et de l'histoire thermique de l'échantillon et ne peut pas être utilisé comme base de comparaison entre les divers PVA. Pour éliminer l'« *histoire thermique* » des PVA les Tg sont déterminées à partir du deuxième passage pour tous les PVA.

5.2. Résultats et discussion

Les résultats obtenus sont donnés dans le **Tableau II-11**. Un exemple de thermogramme DSC d'un PVA, ainsi que la méthode de détermination de la Tg, sont donnés dans l'**Annexe II-2**.

Tableau II-11: Tg, Tf, enthalpies de fusion et taux de cristallinité pour tous les PVA

PVA	Tg* (°C)	Tf (°C)	Enthalpie de fusion (J/g)	Taux de cristallinité (%)
KP08	59	174	25,2	16,2
Al 72,5	62	166	13,7	8,8
B72	64	164	13,8	8,9
L9	65	168	9,8	6,3
L9-78	68	172	17,8	11,5
KH17	67	181	27,7	17,9
Al8804	74	198	46,1	29,7
Al8847	75	196	36,9	23,8
Mowiol	75	193	38,4	24,8

* les valeurs des Tg sont données avec une incertitude de $\pm 1^\circ\text{C}$ déterminées pour au moins deux mesures.

D'après ce tableau on constate que la Tg augmente avec le $\overline{\text{DH}}$ ce qui est en accord avec les données de la littérature²⁶⁻²⁸.

En premier approximation, les valeurs expérimentales sont en accord avec les valeurs théoriques calculées avec l'équation de Fox ($T_{g\text{PVAc}} \sim 30^\circ\text{C}$ et $T_{g\text{PVOH}} \sim 85^\circ\text{C}$)^{27,28}, soit :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\varphi_1}{T_{g1}} + \frac{(1-\varphi_1)}{T_{g2}}, \text{ avec } \varphi_1 \text{ la fraction massique du polymère 1} \quad (\text{II-29})$$

Conformément aux données de la littérature ²⁶, on peut noter que la valeur de T_f , ainsi que l'enthalpie de fusion et donc le taux de cristallinité, augmentent avec le $\overline{DH}$. Pour la série **PVA-73**, il apparaît que les valeurs de la T_f et l'enthalpie de fusion, sont les plus élevées pour le KP08, qui a la longueur moyenne des séquences acétate la plus importante de cette série. Ces résultats sont donc en accord avec ceux de Scholten et Bijsterbosch ²⁵.

6. RECAPITULATIF DES PRINCIPALES CARACTERISTIQUES MOLECULAIRES DE PVA

Les différentes techniques de caractérisation ont permis de déterminer :

- le degré d'hydrolyse moyen $\overline{DH}$ et la distribution séquentielle d'acétate n_0^{VAc} (RMN),
- le degré de polymérisation $\overline{DP_w}$ et l'indice de polymolécularité IP (SEC),
- le coefficient de Huggins k_H (viscosimétrie),
- les températures de transition vitreuse T_g et de fusion T_f (DSC).

Les résultats obtenus par toutes ces techniques sont récapitulés dans le **Tableau II-12**.

Tableau II-12: Récapitulation des résultats obtenus par les différentes techniques

PVA	Notations	RMN		SEC		k_H	DSC	
		$\overline{DH}$ (%mol)	$n_0^{VAc} *$	$\overline{DP_w}$	IP		T_g (°C)	T_f (°C)
KP08	PVA-73-685	72,5	4,3	685	2,05	1,69	59	174
Al 72,5	PVA-73-705	73,0	3,8	705	2,52	1,22	62	166
B72	PVA-73-650	73,2	3,6	650	2,41	0,99	64	164
L9	PVA-73-1250	72,7	2,9	1250	4,54	1,58	65	168
L9-78	PVA-76-720	76,0	2,6	720	3,25	0,90	68	172
KH17	PVA-80-2100	80,3	3,4	2095	2,16	0,89	67	181
Al8804	PVA-88-450	86,7	2,8	445	2,43	0,64	74	198
Al8847	PVA-88-2550	88,2	2,5	2550	2,32	0,76	75	196
Mowiol	PVA-88-2200	88,3	2,5	2180	2,05	0,92	75	193

* moyenne des valeurs déterminées par RMN ^1H et ^{13}C

Pour la suite de l'étude nous disposons ainsi de :

- 3 séries de PVA de $\overline{DH}$ respectivement de 73, 78 et 88 mole %,
- pour une série de $\overline{DH}$ donné, soit d'échantillons de différentes masses molaires, soit d'échantillons ayant différentes longueurs moyennes de séquences acétate.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE II

- ¹ **B.D. Flockhart**, *The effect of temperature on the critical micelle concentration of some paraffin-chain salts*, J. Colloid Sci., (1961), 16, 484-492
- ² **B. Lindman and H. Wennerström**, *Micelles. Amphiphile aggregation in aqueous solution*, Top. Curr. Chem., (1980), 87, 1-87
- ³ **M. Almgren, J. van Stam, C. Lindblad, P. Li, P. Stilbs and P. Bahadur**, *Aggregation of poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) triblock copolymers in the presence of sodium dodecyl sulfate in aqueous solution*, J. Phys. Chem., (1991), 95, 5677-5684
- ⁴ **B. Cabane, R. Duplessix and T. Zemb**, *High resolution neutron scattering on ionic surfactant micelles: SDS in water*, J. Phys., (1985), 46, 2161-2178
- ⁵ **V.P. Torchilin, A.N. Lukyanov, Z. Gao and B. Papahadjopoulos-Sternberg**, *Immunomicelles: Targeted pharmaceutical carriers for poorly soluble drugs*, Proc. Natl. Acad. Sci., (2003), 100, 6039-6044
- ⁶ **E.M.S. Azzam**, *The synergism effect between sodium dodecylbenzene sulfonate and a block copolymer in aqueous solution*, J. Surfact. Deterg., (2007), 10, 13-17
- ⁷ **T. Moritani and Y. Fujiwara**, *¹³C- and ¹H-NMR Investigations of sequence distribution in vinyl alcohol-vinyl acetate copolymers*, Macromolecules, (1977), 10, 532-535
- ⁸ **G. van der Velden and J. Beulen**, *300-MHz ¹H-NMR and 25-MHz ¹³C NMR Investigations of sequence distributions in vinyl alcohol-vinyl acetate copolymers*, Macromolecules, (1982), 15, 1071-1075
- ⁹ **S. Toppet, P.J. Lemstra and G. van der Velden**, *Nuclear magnetic resonance studies on sequence distributions in vinyl alcohol-vinyl acetate copolymers*, Polymer, (1983), 24, 507-512
- ¹⁰ **B.M. Budhall, K. Landfester, D. Nagy, E.D. Sudol, V.L. Dimonie, A. Klein and M.S. El-Aasser**, *Characterization of partially hydrolyzed poly(vinyl alcohol). I. Sequence distribution via ¹H and ¹³C-NMR and a reversed-phased gradient elution HPLC technique*, Macromol. Symp., (2000), 155, 63-84
- ¹¹ **T.K. Wu and D.W. Overnall**, *Proton and carbon -13 nuclear magnetic resonance studies of poly(vinyl alcohol)*, Macromolecules, (1973), 6, 582-584

- ¹² **S. Amiya, S. Tsuchiya, R. Qian and A. Nakajima**, *The study of microstructures of poly(vinyl alcohol) by NMR*, Pure Appl. Chem., (1990), 62, 2139-2146
- ¹³ **D.C. Bugada and A. Rudin**, *Characterization of poly (vinyl alcohol-acetate) by ¹³C n.m.r. and thermal analyses*, Polymer, (1984), 25, 1759-1766
- ¹⁴ **J.V. Dawkins, T.A. Nicholson, A.J. Handley, E. Meehan, A. Nevin and P.L. Shaw**, *Compositional heterogeneity in partially hydrolysed poly (vinyl alcohol) by reversed phase liquid chromatography*, Polymer, (1999), 40, 7331-7339
- ¹⁵ **J.P. Pickard**, *PVOH-Steric exclusion chromatography*, Harco, (1985), Internal Analytical Report No.1707
- ¹⁶ **S. Beuermann, D. A. J. Paquet, J. H. McMinin and R. A. Hutchinson**, *Determination of Free-Radical Propagation Rate Coefficients of Butyl, 2-Ethylhexyl and Dodecyl Acrylates by Pulsed-Laser Polymerization*, Macromolecules, (1996), 29, 4206-4215
- ¹⁷ **J. Brandrup, E. H. Immergut and E. A. Grulke**, *Polymer Handbook*, (1999), 4th Edition, VII-19
- ^{18a} **D.A. Smith**, *Addition Polymers*, Butterworth Edit., (1968), 200-208
- ^{18b} **R.B. Seymour**, *Polymer Chemistry*, M. Dekker Edit., (1988)
- ¹⁹ **R. Pamies, K. Zhu, A.L. Kjøniksen, K.D. Knudsen and B. Nyström**, *Temperature-induced intermicellization and contraction in aqueous mixtures of sodium dodecyl sulfate and an amphiphilic diblock copolymer*, J. Colloid Interf. Sci., (2008), 326, 76-88
- ²⁰ **K. Lewandowska, D.U. Staszewska and M. Bohdanecky**, *The Huggins viscosity coefficient of aqueous solution of poly (vinyl alcohol)*, Eur. Polym. J., (2001), 37, 25-32
- ²¹ **F. Lerner and M. Alon**, *Fractionation of partly hydrolyzed polyvinyl acetate*, J. Polym. Sci.: Part.A: Polym. Chem., (1987), 25, 181-189
- ²² **M.J. Garvey, Th. Tadros and B. Vincent**, *A comparison of the volume occupied by macromolecules in the adsorbed state and in bulk solution: Adsorption of narrow molecular weight fractions of poly(vinyl alcohol) at the polystyrene/water interface*, J. Colloid Interface Sci., (1974), 49, 57-68
- ²³ **J.M.G Lankveld and J. Lyklema**, *Adsorption of polyvinyl alcohol on the paraffin-water interface.I. Interfacial tension as a function of time and concentration*, J. Colloid Interface Sci., (1972), 41, 454-465

²⁴ **V.H.G. Elias**, *Konstitution und Lösungseigenschaften von Makromolekülen. III. Zur Bestimmung des Molekulargewichtes aus Staudinger Index und Konstitution*, Makromol. Chem., (1962), 54, 78-94

²⁵ **B.J.R. Scholtens and B.H. Bijsterbosch**, *Molecular architecture and physicochemical properties of some vinyl alcohol-vinyl acetate copolymers*, J. Polym. Phys., (1979), 17, 1771-1787

²⁶ **R.K. Tubbs**, *Melting point and heat of fusion of poly (vinyl alcohol)*, J. Polym. Sci.: Part. A, (1965), 3, 4181-4189

²⁷ **F. Lennart Marten**, *Vinyl Alcohol Polymers*, Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, (1990), 2nd Edition, 17, 167-198

²⁸ **W. Daniels**, *Vinyl Acetate Polymers*, Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, Wiley – Interscience, (1990), 2nd Edition, 17, 402-42

Chapitre III: CARACTERISATION DES NANOGELES DE PVA EN SOLUTION AQUEUSE

1. Techniques expérimentales	64
1.1. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)	65
1.1.1. Principe de la diffusion dynamique de la lumière	65
1.1.2. Mode opératoire	66
1.2. Viscosimétrie	66
1.3. Détermination du point de trouble	67
2. Résultats.....	67
2.1. Influence de caractéristiques des PVA : étude par DLS	68
2.1.1. Etude des PVA - 88	68
2.1.2. Etude des PVA - 78	70
2.1.3. Etude des PVA - 73	72
2.2. Influence de la température.....	74
2.2.1. Détermination du point de trouble par turbidimétrie	75
2.2.2. Détermination du point de trouble par DLS	76
2.2.3. Etude des PVA - 88 par DLS en fonction de la température	77
2.2.4. Etude des PVA - 78 par DLS en fonction de la température	77
2.2.5. Etude des PVA - 73 par DLS en fonction de la température	79
2.2.6. Etude viscosimétrique en fonction de la température.....	80
2.2.7. Etat d'équilibre des systèmes colloïdaux.....	80
3. Conclusions.....	82

Dans la partie bibliographique il est apparu que non seulement les PVOH, c'est-à-dire les poly (vinyle alcools) de $\overline{DH}$ voisin de 100 mole %, mais également les PVA de $\overline{DH}$ compris entre 70 et 90 mole % peuvent s'auto-associer en solution aqueuse pour former des agrégats, désignés selon les auteurs par « *pseudo-micelles* », « *microgels* », ou « *associats micellaires* »¹⁻⁴.

Ce sont en particulier Lewis et Robinson⁵, ainsi que Aladjoff et al.³ qui ont pu mettre en évidence par SEC et HPLC ces associats formés par « *interactions hydrophobes – hydrophobes* » inter- et intramoléculaire entre séquences VAc des PVA. Si ces auteurs ont pu déterminer la fraction volumique d'associats présents en solution aqueuse, aucune information n'existe à notre connaissance concernant la taille de ces agrégats.

Ce problème méritait donc d'être abordé en faisant notamment appel à la diffusion dynamique de la lumière (DLS), également désignée par spectroscopie de corrélation des photons. Cette technique permet en effet d'accéder à la taille des particules en présence, ainsi qu'aux fractions volumiques respectives pour des systèmes bimodaux, c'est-à-dire comportant à la fois des agrégats et des chaînes polymères non-associées.

La **Figure III-1** illustre à titre d'exemple les courbes de distribution des tailles obtenues en fonction du $\overline{DH}$ pour trois PVA représentatifs.

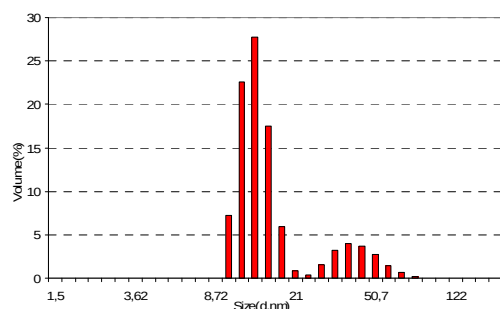


Figure III-1 :a)

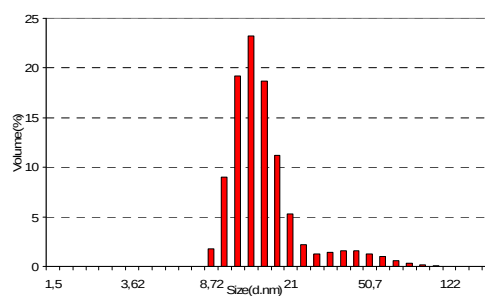


Figure III-1 :b)

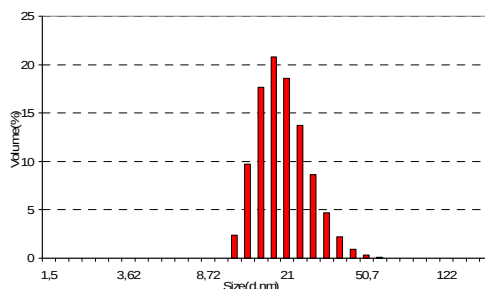


Figure III-1 :c)

Figure III-1 : Courbes de distribution des tailles par DLS : a) **PVA-73**
 b) **PVA-78**
 c) **PVA-88**

Ces résultats, montrent d'un part une distribution en taille bimodale, c'est-à-dire la présence des *nanogels* pour les PVA ayant un $\overline{DH}$ de 73 et 78 mole %, et d'autre part une distribution monomodale pour un PVA ayant un $\overline{DH}$ de l'ordre de 88 mole %.

Compte tenu de la taille inférieure à 100 nm de ces agrégats, nous les désignerons dans la suite de notre étude par *nanogels*.

Dans ce chapitre, nous aborderons donc successivement :

- les différentes techniques expérimentales mises en œuvre et en particulier la DLS,
- l'étude de l'influence des différents paramètres sur les caractéristiques des *nanogels*, dont la taille et la fraction volumique,
- la discussion des résultats.

1. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Pour la caractérisation des *nanogels* de PVA en solution aqueuse, les techniques expérimentales suivantes ont été mises en œuvre :

- la granulométrie laser par diffusion dynamique de la lumière (DLS),
- la viscosimétrie,
- la turbidimétrie.

Pour chacune de ces techniques on rappellera le principe de fonctionnement, ainsi que le mode opératoire, en partant de solutions aqueuses de PVA, préparées, sauf autres indications, de la façon suivante. Pour les **PVA-73** et **PVA-78**, les quantités requises de polymère ont été solubilisées directement dans l'eau bi distillée et filtrée (filtre 0,22 μ m Milipore) à température ambiante pendant 24 heures. Pour les **PVA-88** la dissolution a été opérée à 80°C pendant 30 min pour assurer la solubilisation totale du polymère. Ces solutions ont ensuite été agitées pendant 24 heures à température ambiante. Pour éviter les phénomènes de vieillissement bien connu dans les solutions de PVA ^{6,7} toutes les analyses ont été effectuées dans les 24h qui suivent la préparation.

1.1. Diffusion dynamique de la lumière (DLS)

An cours de ces dernières décennies, la diffusion dynamique de la lumière (DLS) est devenue un outil important pour la détermination des caractéristiques granulométriques des solutions et dispersions de polymères.

Nous rappellerons dans ce paragraphe le principe de fonctionnement de cette technique, ainsi que le mode opératoire, sachant que des compléments d'informations peuvent être trouvés dans l'**Annexe III-1**.

1.1.1. Principe de la diffusion dynamique de la lumière

La DLS est basée sur la mesure des fluctuations d'intensité de la lumière diffusée en fonction du temps par des particules en suspension soumises au mouvement brownien.

La fréquence des fluctuations de l'intensité diffusée, dues aux variations de position de la particule, varie selon la vitesse de déplacement, donc de la taille de la particule. Cette variation d'intensité est caractérisée par une fonction d'autocorrélation $G(t)$:

$$G(t) = \langle I(t) \times I(t+\tau) \rangle \propto \exp^{-2\Gamma\tau} \quad (III.1)$$

avec $I(t)$ [respectivement $I(t+\tau)$] : intensité détectée à l'instant t [respectivement $(t+\tau)$] ;

$\langle \rangle$: quantité moyennée dans le temps,

Γ : temps de décroissance de la fonction,

τ : intervalle de temps.

Cette fonction d'autocorrélation permet de déterminer le coefficient de diffusion D des particules. Ce coefficient est lui-même corrélé au rayon hydrodynamique R_h des particules par l'intermédiaire de la relation de Stokes-Einstein.

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_h} \quad (III.2)$$

avec k_B : constante de Boltzmann ($1,38 \cdot 10^{-32}$ J/K) ;

T : température (K) ; η : viscosité du solvant (poise).

Dans la pratique il est donc nécessaire de connaître la température et la viscosité du milieu dispersant.

A l'aide de différents algorithmes, on peut accéder à la valeur du diamètre hydrodynamique moyen en intensité Z de la population et à l'indice de polydispersité (PDI).

Le PDI est donné sur une échelle de 0 à 1, où 0 représente le plus haut niveau de monodispersité. La valeur de Z peut être utilisée pour des études comparatives aussi longtemps que la $PDI < 0,5$.

En utilisant la théorie de Mie, il est possible de convertir la distribution en intensité en une distribution en volume ou en nombre, ce qui nécessite cependant la connaissance de l'indice de réfraction des particules en suspension. A partir de ces distributions, on peut déduire les diamètres moyens en volume D_v et en nombre D_n . Pour des particules inférieures à 100 nm la relation suivante a été vérifiée par Nobbman et Morfesis⁸, soit :

$$Z > D_v > D_n$$

Dans le cas d'une distribution bimodale cette procédure donne accès non seulement aux valeurs de D_v et D_n mais également aux fractions volumiques correspondant à chacune des populations.

1.1.2. Mode opératoire

L'appareil utilisé est un Zetasizer Nano S (Malvern Instruments) opérant avec un laser 4 mW He-Ne à une longueur d'onde de 532 nm. Ce granulomètre permet théoriquement d'analyser des suspensions de particules de diamètres allant de 0,8 nm à 6000 nm. Des cuvettes en quartz ont été utilisées pour toutes les mesures. Les variations de viscosité du milieu dispersant en fonction de la température ont été également prises en compte.

Pour déterminer le diamètre des particules, les données ont été recueillies en mode automatique, chaque mesure nécessitant habituellement environ 70 secondes.

Le schéma de fonctionnement de l'appareil Zetasizer Nano S est donné dans l'**Annexe III-1**.

Le "rapport de qualité" des données incorporé dans le logiciel a indiqué « *bonne qualité* » pour toutes les données obtenues. Pour l'ensemble des échantillons caractérisés par la valeur Z , le PDI a été compris entre 0,2 et 0,4.

1.2. Viscosimétrie

Comme précisé dans le chapitre II-4 la viscosité des solutions aqueuses des PVA a été déterminée avec un viscosimètre automatique à chute de bille AMVn (Anton Paar) muni d'un thermostat à effet Peltier qui fonctionne dans une gamme de températures comprise entre 5 et 135°C avec une précision de $\pm 0.01^\circ\text{C}$. Le principe de fonctionnement et les détails opératoires sont donnés en **Annexe II-1**.

1.3. Détermination du point de trouble

Le point de trouble d'un *PVA* correspond à la température à partir de laquelle une solution aqueuse de ce *PVA* se trouble lorsqu'on la chauffe^{3,9}. A cette température critique il y a dessolvation des chaînes, les liaisons hydrogène avec l'eau sont rompues, et ce sont celles inter- et intra- moléculaires qui sont favorisées donnant le précipité à l'origine du trouble.

La détermination du point de trouble peut se faire visuellement soit directement par l'opérateur, soit à l'aide d'un turbidimètre schématisé en **Annexe III-2**, soit enfin par DLS.

Pour la détermination du point de trouble par turbidimétrie, des solutions à 1% massique en *PVA* préparées comme montré dans le paragraphe III-1 ont été utilisées. La concentration de 1% massique a été choisie, car S. Hong a montré que la température de trouble passe par un minimum à cette concentration¹⁰.

On opère sur 40 ml de solution de *PVA* à 1% massique qui sont introduits dans la cuve thermostatée à 20°C. La montée en température se fait à une vitesse de 2°C/min. Toutes les minutes, la température de la solution et la transmission optique, qui rend compte du trouble de la solution, sont relevées.

On opère de façon similaire pour la détermination du point de trouble par DLS, à la différence près que la montée en température est de 0,5°C/min.

2. RESULTATS

Le phénomène d'agrégation du *PVA* en solution aqueuse et la caractérisation des associés, par leur taille et leur fraction volumique seront examinés successivement en fonction des paramètres :

- caractéristiques moléculaires et concentration des *PVA*,
- température.

Dans ce but, appel sera fait systématiquement à la DLS et dans une moindre mesure à la turbidimétrie et à la viscosimétrie.

2.1. Influence de caractéristiques des PVA : étude par DLS

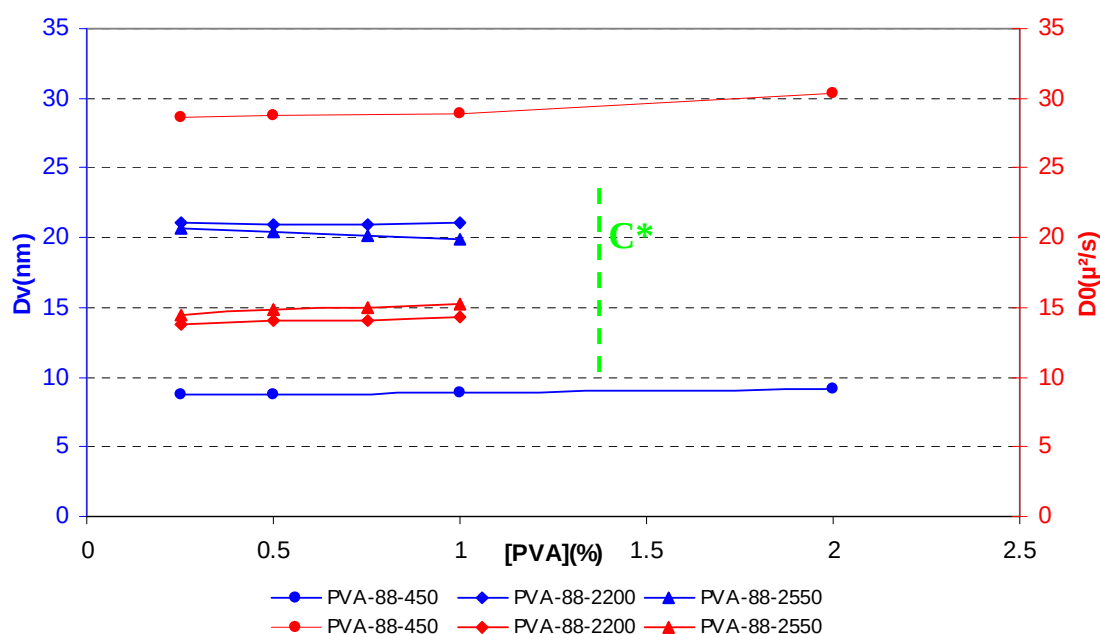
Dans ce paragraphe, nous aborderons l'étude des solutions aqueuses de PVA à 20°C par DLS en fonction de leur $\overline{DH}$, afin de déterminer :

- les caractéristiques, comme le coefficient de diffusion et la taille des « chaînes libres » pour les systèmes *monomodaux*,
- la taille des associés et des « chaînes libres », ainsi que les fractions volumiques respectives de ces espèces dans le cas des systèmes *bimodaux*.

2.1.1. Etude des PVA - $\overline{88}$

L'influence de la concentration en PVA, a tout d'abord été étudiée pour la série des **PVA - $\overline{88}$** qui d'après la littérature ^{1,3} ne comportent pas, ou à la rigueur une très faible proportion d'associats. Nous avons pu confirmer ce fait par DLS qui met en évidence une distribution monomodale en taille pour les PVA-88-450, PVA-88-2200 et PVA-88-2550.

La **Figure III-2** montre en fonction de la concentration en **PVA - $\overline{88}$** , l'évolution d'une part du coefficient de diffusion D et d'autre part de la taille moyenne en volume Dv .



C^* représente la concentration de début d'enchevêtrement des chaînes

Figure III-2 : Evolution du coefficient de diffusion D et du diamètre hydrodynamique moyen en volume Dv en fonction de la concentration en **PVA - $\overline{88}$** à 20°C

Dans l'intervalle de concentration 0,25 à 2 % massique de PVA, on note pour le PVA-88-450, donc celui de masse molaire la plus faible, une quasi-constance du coefficient de diffusion, soit $29,2 \pm 0,6 \mu^2/s$, qui est une valeur typique pour des chaînes non associées désignées par « chaînes libres » dans la suite de notre étude^{11,12}.

Pour les **PVA - 88** de masses molaires plus élevées, soit les PVA-88-2200 et PVA-88-2550, les coefficients de diffusion restent également constants soit respectivement $13,8 \mu^2/s$ et $14,5 \mu^2/s$ jusqu'à une concentration qui est celle de C^* , c'est-à-dire la concentration de début d'enchevêtrement des chaînes comme définie par la détermination de la viscosité intrinsèque $[\eta]$. Au-delà de cette valeur l'interprétation des résultats de DLS devient problématique comme montré par Hong et al.¹³.

Par rapport au PVA-88-450, on peut noter sur la **Figure III-2** des valeurs plus faibles de D et donc des valeurs plus élevées de D_v pour les échantillons PVA-88-2200 et PVA-88-2550. La quasi-constance de D en fonction des concentrations inférieures à C^* , montre que par extrapolation à concentration nulle de D , soit D_0 , on arrive à des valeurs comprises entre 15 et $30 \mu^2/s$ qui se trouvent dans l'intervalle de 20 à $80 \mu^2/s$ défini par la littérature¹¹.

Dans le **Tableau III-1** est présenté le diamètre moyen en volume, D_v , pour les 3 échantillons de **PVA - 88** à une concentration de 1 % massique en solution aqueuse.

Tableau III-1 : Caractéristiques granulométriques des solutions des **PVA - 88** à une concentration massique de 1 % à 20°C :

« Chaînes – libres »				
PVA	Fraction volumique (%)	D_v (nm)	SD (nm)	Distribution
PVA-88-450	100	$8,9 \pm 0,2$	$3,6 \pm 0,1$	Monomodale
PVA-88-2200	//	$21,2 \pm 0,5$	$7,3 \pm 0,4$	//
PVA-88-2550	//	$19,7 \pm 0,7$	$7,2 \pm 0,6$	//

On peut noter que le D_v augmente globalement avec le $\overline{DP_w}$. Ces valeurs de D_v , d'ailleurs très peu influencées par la concentration comme le montre la **Figure III-2**, sont typiques du diamètre hydrodynamique de « chaînes libres » de **PVA - 88** comme nous le démontrerons par la suite dans le paragraphe III-3.

2.1.2. Etude des PVA- $\overline{78}$

Les PVA de $\overline{DH}$ compris entre 76-80 mole % se trouvent, comme révélé par DLS, à la limite des systèmes mono- et bimodaux. C'est ainsi que l'échantillon PVA-76-720 présente une distribution bimodale en taille, tandis que celle du PVA-80-2100 est typiquement monomodale.

Les systèmes monomodaux peuvent, comme précédemment pour les **PVA- $\overline{88}$** , être caractérisés seulement par leur Dv. En revanche pour les systèmes bimodaux, il est nécessaire de donner les caractéristiques des *nanogels* et des « chaînes libres », à savoir les Dv et les fractions volumiques respectives.

Dans le **Tableau III-2** sont présentées les caractéristiques granulométriques des **PVA- $\overline{78}$** déterminées par DLS pour une concentration en PVA de 1 % massique.

Tableau III-2 : Caractéristiques granulométriques des solutions des **PVA- $\overline{78}$** à une concentration massique de 1 % à 20°C :

PVA	Z (nm)	Nanogels		« Chaînes – libres »		Distribution
		Fraction volumique (%)	Dv (nm)	Fraction volumique (%)	Dv (nm)	
PVA-80-2100	-	-	-	100	20,6 ± 0,5	Monomodale
PVA-76-720	37,5 ± 0,3	9,6 ± 0,1	39,1 ± 1,5	90,4 ± 0,1	12,1 ± 1,5	Bimodale

Pour des systèmes bimodaux, tels que celui du PVA-76-720, il est plus commode de caractériser leur taille moyenne par la valeur Z, qui rappelons-le est une moyenne en intensité qui prend surtout en compte les particules de taille élevée. On peut d'ailleurs constater dans le **Tableau III-2** que la valeur de Dv pour les *nanogels* de l'échantillon PVA-76-720, soit Dv 39,1 ± 1,5 nm est proche de la valeur correspondante de celle de Z, soit 37,5 nm.

Le fait que l'échantillon PVA-76-720 comporte une fraction volumique de *nanogels* de 9,6 % est en accord avec les données d'Aladjoff et al.³. Sa différence par rapport à l'échantillon PVA-80-2100, qui lui présente une distribution monomodale de « chaînes libres », peut être attribuée au $\overline{DH}$ plus faible du PVA-76-720 et/ou à sa polydispersité en masse molaire (IP=3,25) nettement plus élevée que celle du PVA-80-2100.

On peut examiner de plus près l'évolution des caractéristiques du PVA-76-720 en fonction de la concentration, en ce qui concerne la taille Dv et la fraction volumique des *nanogels*. Ces caractéristiques sont données dans la **Figure III-3** et les valeurs correspondantes extrapolées à concentration nulle figurent dans la **Tableau III-3**. Bien que notre intérêt porte essentiellement sur les *nanogels*, nous avons également fait figurer dans ce tableau les caractéristiques granulométriques des « chaînes libres » extrapolées à concentration nulle à 20°C.

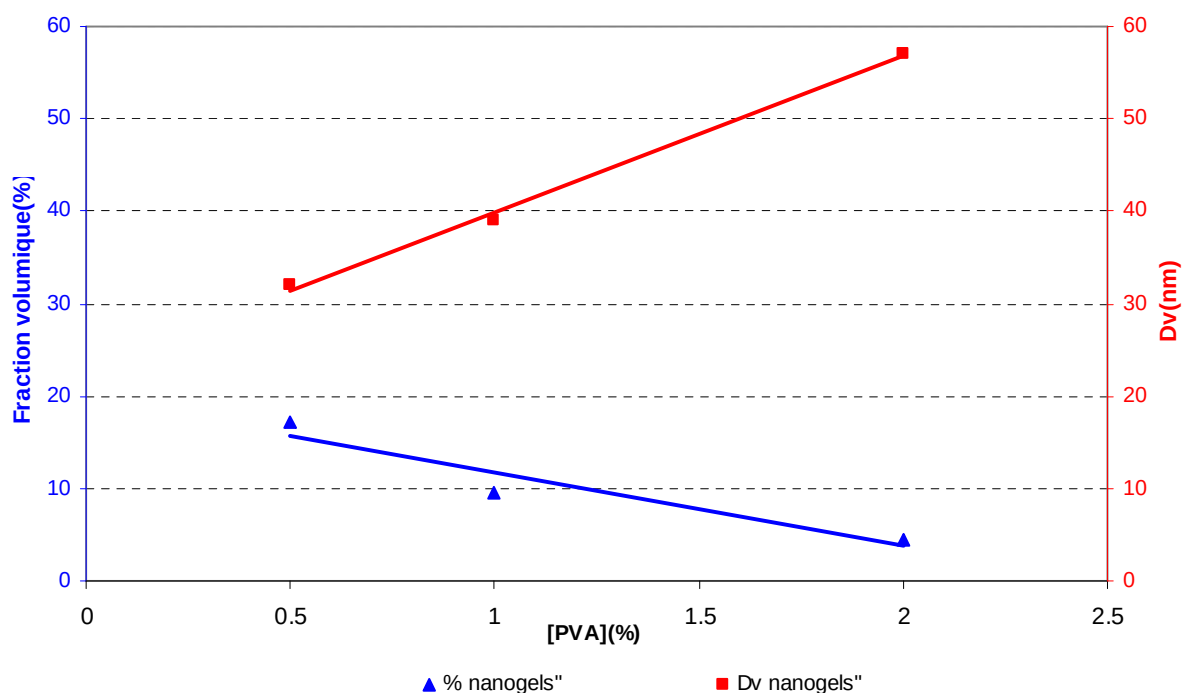


Figure III-3 : Evolution de Dv et de la fraction volumique en fonction de la concentration pour les nanogels du PVA-76-720 à 20°C

Tableau III-3 : Valeurs de Dv et de fraction volumique pour le PVA-76-720 extrapolées à concentration nulle à 20°C:

PVA	Nanogels		« Chaînes – libres »	
	Fraction volumique (%)	Dv (nm)	Fraction volumique (%)	Dv (nm)
PVA-76-720	19,7	23,1	80,3	7,9
	R ² =0,913	R ² =0,996	R ² =0,913	R ² =0,968

Sur la **Figure III-3** il apparaît nettement que par augmentation de la concentration on assiste à une agrégation partielle des *nanogels* accompagnée d'une diminution de la

fraction volumique. On peut noter par ailleurs dans le **Tableau III-3** qu'à concentration nulle, la taille des *nanogels* tend vers 23 nm et celle des « chaînes libres » vers 8 nm.

2.1.3. Etude des PVA- $\overline{73}$

Pour tous ces échantillons, dont la valeur de $\overline{DH}$ est proche de 73 mole %, une distribution bimodale a pu être mise en évidence par DLS. Comme précédemment nous avons déterminé les caractéristiques granulométriques des **PVA- $\overline{73}$** d'une part à une concentration de 1 % massique et d'autre part à concentration nulle par extrapolation.

L'ensemble des valeurs ainsi obtenues pour une concentration de 1 % massique à 20°C est donné dans le **Tableau III-4**.

Tableau III-4: Caractéristiques granulométriques des solutions des **PVA- $\overline{73}$** à une concentration massique de 1 % à 20°C :

PVA	Z (nm)	Nanogels		« Chaînes – libres »		Distribution
		Fraction volumique (%)	Dv (nm)	Fraction volumique (%)	Dv (nm)	
PVA-73-650	39,6 ± 0,4	18,0 ± 0,8	38,0 ± 0,9	82,0 ± 1,2	11,4 ± 0,5	Bimodale
PVA-73-685	37,5 ± 0,2	22,9 ± 0,5	39,8 ± 0,5	77,1 ± 0,6	14,2 ± 0,4	//
PVA-73-705	41,8 ± 0,4	20,7 ± 0,7	41,5 ± 0,5	79,3 ± 0,6	11,9 ± 0,6	//
PVA-73-1250	45,0 ± 0,3	21,4 ± 1,2	46,1 ± 0,4	78,6 ± 1,5	17,5 ± 0,8	//

En ce qui concerne les *nanogels*, on peut noter qu'à une concentration de 1 % de PVA, les fractions volumiques s'échelonnent de 18 à 23 %, ce qui est en parfait accord avec les données d'Aladjoff et al. ³. En considérant les trois premiers échantillons de ce tableau, dont le $\overline{DH}$ et le $\overline{DPw}$ sont similaires, on peut remarquer que le pourcentage de fraction volumique peut être corrélé à n_0^{VAc} , la longueur moyenne des séquences acétate (cf. Tableau II-12), sachant que cette valeur est la plus élevée pour le PVA-73-685 et la plus faible pour le PVA-73-650.

Pour les tailles des *nanogels*, qui auparavant n'avaient jamais été déterminées, il apparaît que leurs valeurs de Dv, ainsi que celles de Z, se situent entre 38 et 46 nm.

Les « chaînes libres » correspondent par conséquent à une fraction volumique de 77 à 82 % avec des Dv qui sont typiquement celles de chaînes « unimères ». On peut

également noter que l'échantillon PVA-73-1250 qui est le plus polydisperse en masse molaire conduit à la taille la plus élevée pour les *nanogels*.

A titre d'exemple, la **Figure III-4** montre l'évolution des caractéristiques granulométriques du PVA-73-685 pour les *nanogels* en fonction de la concentration.

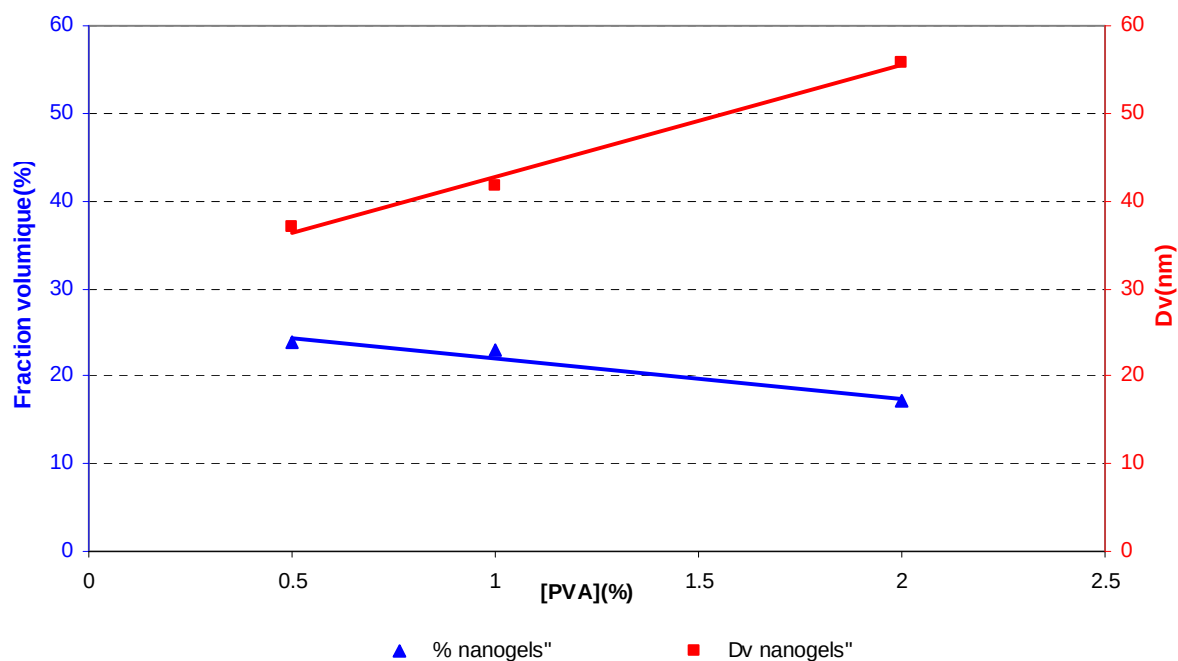


Figure III-4 : Evolution de D_v et de la fraction volumique en fonction de la concentration pour les nanogels du PVA-73-685 à 20°C

Comme précédemment pour le PVA-76-720, on peut noter que pour les *nanogels* on assiste à une augmentation nette de D_v avec en parallèle une diminution de leur fraction volumique. Ceci est donc le signe manifeste que l'augmentation de concentration en PVA favorise globalement la formation d'associats. Une analyse plus détaillée de ce phénomène sera présentée dans la discussion des résultats à la fin de ce chapitre (cf. paragraphe III-3). Les valeurs correspondantes obtenues par extrapolation à concentration nulle sont rassemblées dans le **Tableau III-5**.

L'ensemble des données expérimentales pour les **PVA-73** est donné en **Annexe III-3**.

Tableau III-5 : Valeurs de D_v et de fraction volumique pour le PVA-73-685 extrapolées à concentration nulle à 20°C:

PVA	Nanogels		« Chaînes – libres »	
	Fraction volumique (%)	D_v (nm)	Fraction volumique (%)	D_v (nm)
PVA-73-650	23,7	23,9	76,3	9,1
	$R^2=0,952$	$R^2=0,999$	$R^2=0,962$	$R^2=0,983$
PVA-73-685	26,7	30,0	73,3	12,2
	$R^2=0,966$	$R^2=0,994$	$R^2=0,939$	$R^2=0,924$
PVA-73-705	27,6	26,5	73,4	11,0
	$R^2=0,980$	$R^2=0,999$	$R^2=0,962$	$R^2=0,964$
PVA-73-1250	29,5	35,1	70,5	12,5
	$R^2=0,999$	$R^2=0,952$	$R^2=0,996$	$R^2=0,973$

Les caractéristiques des *nanogels* et des « chaînes libres » déterminées par extrapolation à concentration nulle pour l'ensemble des échantillons de **PVA-73** confirment celles indiquées ci-dessus à titre d'exemple dans la **Figure III-4** pour le PVA-73-685 à savoir que :

- la taille des *nanogels* est typiquement de l'ordre d'une trentaine de nm,
- la fraction volumique de *nanogels* se situe entre 24 et 31 % en accord avec les valeurs d'Aladjoff et al. ³ obtenues par SEC en milieu aqueux,
- la taille D_v des « chaînes libres » de 9 à 12 nm est bien celle attendue pour des chaînes de PVA non - associées.

2.2. Influence de la température

Dans le paragraphe précédent, nous avons clairement démontré le comportement, et notamment la formation de *nanogels*, des solutions aqueuses de PVA à 20°C en fonction de la concentration et de leur $\overline{DH}$. Il était donc intéressant d'étendre cette étude à des températures plus élevées, sachant que les PVA de $\overline{DH}$ compris entre 70 et 80 mole % présentent une « température inférieure critique de solubilité » (LCST = lower critical solution temperature)^{3,9}.

Cette LCST, qui pour des **PVA-73** est de l'ordre de 30°C, température à laquelle on assiste à une précipitation macroscopique de polymère, peut atteindre des valeurs proches de 100°C pour des PVA de $\overline{DH}$ plus élevé ¹⁴.

Pour des solutions aqueuses de PVA à une concentration de 1 % massique, nous avons donc déterminé successivement :

- le point de trouble par turbidimétrie d'une part et par DLS de l'autre,
- les caractéristiques colloïdales, en particulier la taille et la fraction volumique des *nanogels*, dans l'intervalle de température de 20°C à la LCST.

A titre d'exemple trois PVA représentatifs ont été examinés plus en détail :

- un **PVA-88** qui ne comporte que des « chaînes libres » à 20°C,
- un **PVA-78** et un **PVA-73** qui présentent une distribution bimodale en taille comme montré dans le paragraphe précédent.

Pour ces systèmes l'étude DLS sera complétée par viscosimétrie.

2.2.1. Détermination du point de trouble par turbidimétrie

Le point de trouble (P_T) est déterminé par le début de la précipitation en fonction de la température. A partir de cette température critique il y a désolvatation des chaînes, les liaisons hydrogène avec l'eau étant rompues, et ce sont celles inter- et intra- moléculaires qui sont favorisées pour donner le précipité à l'origine du trouble. La **Figure III-5** présente les courbes de transmission optique en fonction de la température pour trois PVA représentatifs à une concentration de 1 % massique.

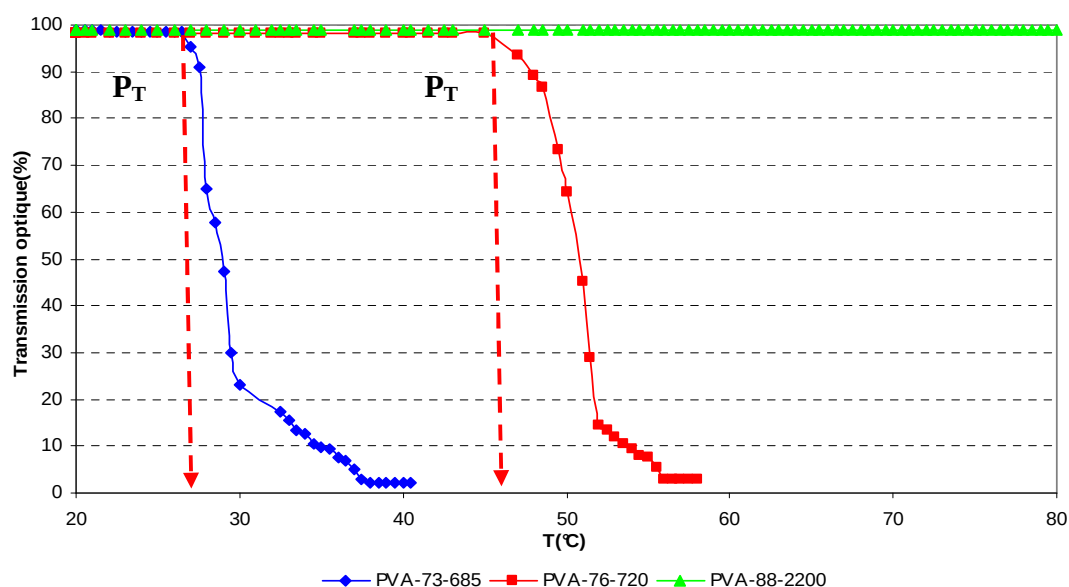


Figure III-5 : Evolution de la transmission optique des solutions de PVA à une concentration massique de 1 % en fonction de la température

Cette figure confirme que le point de trouble est déplacé vers les températures plus élevées avec l'augmentation du $\overline{DH}$ des PVA en accord avec Eagland et Crowther⁹.

2.2.2. Détermination du point de trouble par DLS

Sachant que la turbidité dépend du nombre de particules et de leur taille il était intéressant de suivre par DLS l'évolution de taille en fonction de la température. Cette évolution est donnée par la **Figure III-6** et par le tableau comparatif des 2 procédés de détermination (cf. **Tableau III-6**).

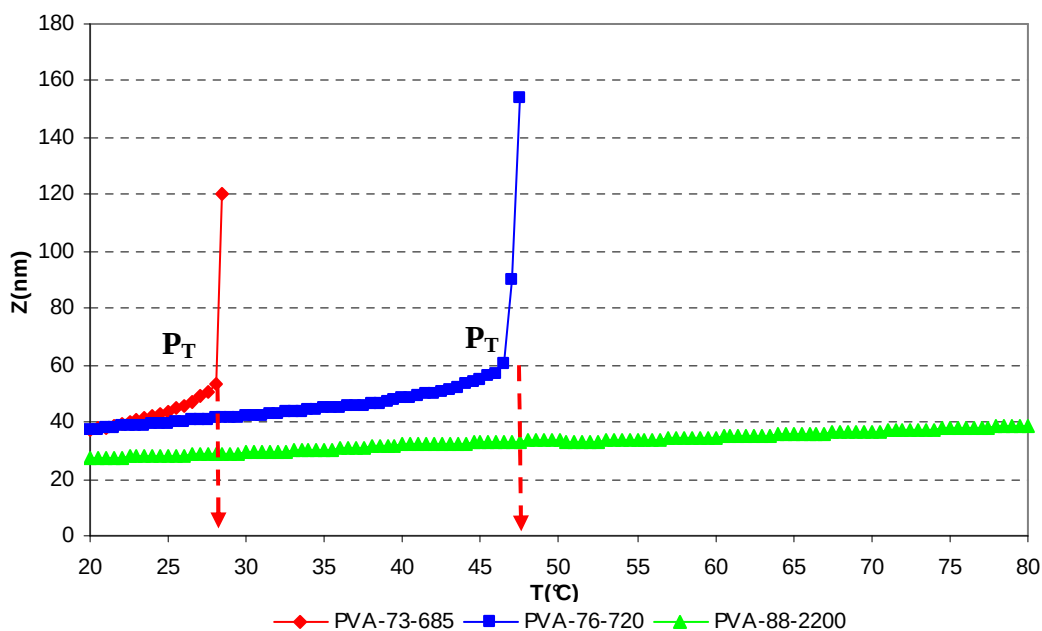


Figure III-6 : Evolution de la valeur Z pour des PVA à une concentration massique de 1 % en fonction de la température

Tableau III-6 : Comparaison des points de trouble déterminés par turbidimétrie et par DLS pour des PVA à une concentration massique de 1 %

PVA	Turbidimétrie	DLS
PVA-73-650	28,5	28,5
PVA-73-685	27,5	28,0
PVA-73-705	28,0	28,5
PVA-73-1250	28,0	28,5
PVA-76-720	47,5	47,0
PVA-80-2100	47,5	48,0

D'après ce tableau il apparaît que les deux techniques de détermination du point de trouble conduisent à des valeurs concordantes.

On peut ainsi noter que pour les échantillons de la série **PVA-73** le point de trouble est autour de 28°C, pour les **PVA-78** le P_T est autour de 48°C tandis que pour la série **PVA-88** le P_T est supérieur à 80°C, qui est la limite maximale de montée en température possible avec notre appareillage.

2.2.3. Etude des PVA-88 par DLS en fonction de la température

Dans le **Tableau III-7** est montrée l'évolution de la taille en fonction de la température pour le PVA-88-2200 à 1 % massique dans l'eau. Rappelons que dans ce cas il s'agit d'un système avec une distribution monomodale.

Tableau III-7 : Evolution des caractéristiques granulométriques d'une solution de PVA-88-2200 à une concentration massique de 1 % en fonction de la température

T (°C)	« Chaînes – libres »		
	Fraction volumique (%)	Dv (nm)	SD (nm)
20	100	19,9 ± 0,8	7,3 ± 0,4
30	//	20,9 ± 0,5	8,2 ± 0,5
40	//	21,2 ± 0,3	8,6 ± 0,8
50	//	23,5 ± 0,8	9,0 ± 0,8
60	//	25,0 ± 0,7	9,6 ± 0,9
20 ^a	//	20,3 ± 1,1	7,5 ± 0,3

^a réversibilité

La valeur de Dv augmente légèrement, ce qui peut être attribué à un début de formation d'associats entre « chaînes libres », notamment de celles de faible DH compte tenu de la polydispersité en composition de cet échantillon.

Comme la série **PVA-88** présente une distribution monomodale on peut aussi suivre la déviation standard (SD). On observe que la SD augmente avec la température ce qui est indicatif d'un phénomène d'association des chaînes polymères.

Il est intéressant de noter la réversibilité d'un tel système. En effet, on retrouve la taille initiale pour une solution chauffée à 60°C puis refroidie directement à 20°C avec une stabilisation de 15 min.

2.2.4. Etude des PVA-78 par DLS en fonction de la température

Dans le **Tableau III-8** est montrée l'évolution de la taille en fonction de la température pour le PVA-76-720 à 1 % massique dans l'eau, ce PVA présentant une distribution bimodale en taille dès la température ambiante.

Tableau III-8 : Evolution des caractéristiques granulométriques d'une solution de PVA-76-720 à une concentration massique de 1 % en fonction de la température

T (°C)	Z (nm)	Nanogels		« Chaînes – libres »	
		Fraction volumique (%)	Dv (nm)	Fraction volumique (%)	Dv (nm)
20	37,5 ± 0,3	9,6 ± 0,1	39,1 ± 1,5	90,0 ± 0,1	12,1 ± 1,5
30	41,7 ± 0,2	14,5 ± 1,5	43,9 ± 1,9	85,5 ± 1,5	12,8 ± 1,8
40	47,8 ± 0,2	18,7 ± 1,8	49,8 ± 1,8	80,3 ± 2,3	14,0 ± 1,5
45	55,8 ± 0,5	20,1 ± 0,7	52,7 ± 2,5	79,9 ± 1,3	16,7 ± 0,8
20 ^a	38,2 ± 0,4	10,2 ± 0,4	40,3 ± 2,1	89,8 ± 0,5	12,5 ± 0,9

^a réversibilité

Pour ce copolymère PVA-76-720 dont le point de trouble est de 48°C, il a été possible d'étudier l'évolution des caractéristiques granulométriques entre 20 et 45°C. On peut noter que la valeur de Z du système, ainsi que la taille des *nanogels* donnée par Dv, augmentent dans cette plage de température. Comme cet accroissement de taille est accompagné par une augmentation de la fraction volumique des *nanogels* on peut déduire que par élévation de température on assiste à une agrégation partielle des particules de *nanogels*.

L'hypothèse d'un gonflement des *nanogels* pour expliquer l'augmentation de taille et de la fraction volumique peut en effet être écartée, sachant que l'eau devient un « mauvais solvant » du PVA plus on se rapproche de la température du point de trouble.

En ce qui concerne l'évolution des caractéristiques granulométriques des « chaînes libres », on peut remarquer une faible décroissance de la fraction volumique avec en parallèle une légère augmentation de Dv. Une agrégation entre les « chaînes libres » elles mêmes et/ou entre les « chaînes libres » et les *nanogels* n'est donc pas à exclure a priori.

Pour confirmer la réversibilité dans le cas de cette série, l'échantillon a été chauffé au-dessus du P_T, à 50°C pendant 30 minutes puis refroidi lentement à 20°C avec une stabilisation de 15 minutes à cette température. Dans les limites des erreurs expérimentales, il peut être remarqué que les *nanogels* formés après ce cycle de chauffage et de refroidissement ont la même taille et la même fraction volumique que la solution initiale.

2.2.5. Etude des PVA-73 par DLS en fonction de la température

Pour le PVA-73-685 dont le point de trouble est de 28°C le domaine d'étude est plus restreint.

Dans le **Tableau III-9** est montrée l'évolution de la taille en fonction de la température pour le PVA-73-700 à 1 % massique dans l'eau.

Tableau III-9 : Evolution des caractéristiques granulométriques d'une solution de PVA-73-685 à une concentration massique de 1 % en fonction de la température

T (°C)	Z (nm)	Nanogels		« Chaînes – libres »	
		Fraction volumique (%)	Dv (nm)	Fraction volumique (%)	Dv (nm)
20	37,5 ± 0,2	22,1 ± 0,5	39,8 ± 0,5	79,2 ± 0,6	14,2 ± 0,4
27	50,1 ± 0,4	25,6 ± 2,4	50,7 ± 1,4	74,4 ± 2,6	17,6 ± 1,5
20 ^a	37,6 ± 0,3	20,9 ± 0,9	37,9 ± 1,6	79,1 ± 0,9	12,8 ± 0,8

^a réversibilité

Pour ce copolymère un comportement similaire à celui du PVA-76-720 peut être observé. En effet, on note les mêmes tendances en ce qui concerne les caractéristiques des *nanogels* et des « *chaînes libres* » en fonction de la température.

La réversibilité a été confirmée et pour ce système en chauffant l'échantillon au-dessus du P_T, à 35°C pendant 30 minutes, suivi d'un refroidissement lent à 20°C avec une stabilisation de 15 minutes à cette température.

Il faut noter aussi que on a observé le même comportement pour toute la série des **PVA-73**.

2.2.6. Etude viscosimétrique en fonction de la température

La **Figure III-7** montre l'évolution du coefficient de Huggins k_H en fonction de la température pour les trois PVA représentatifs.

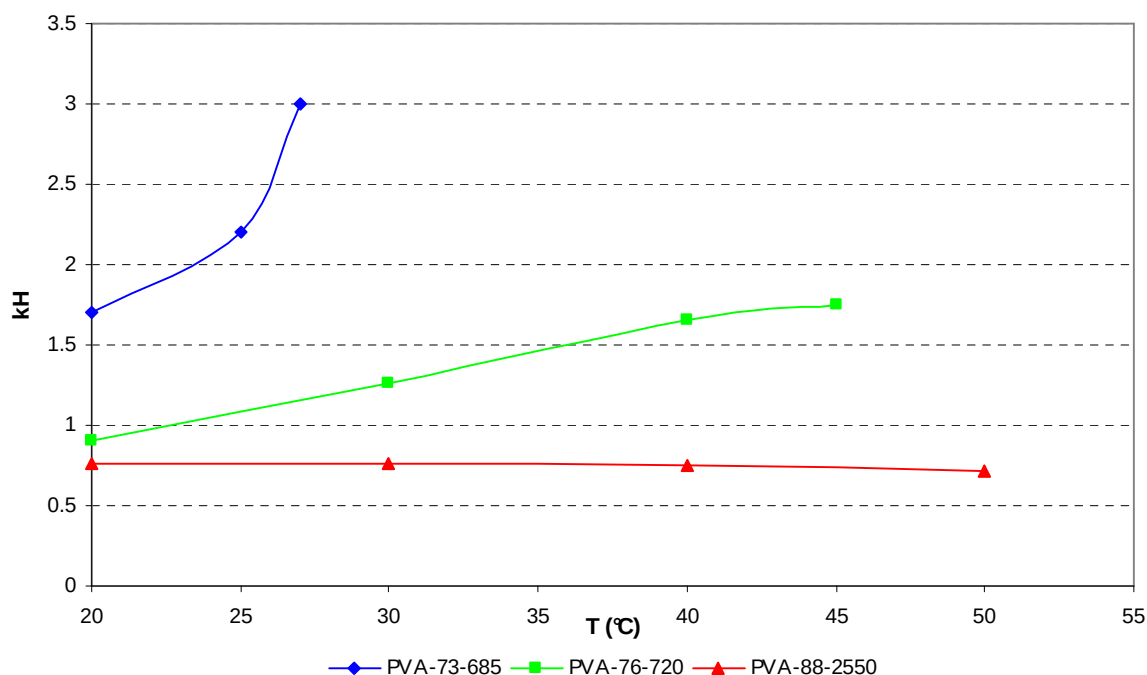


Figure III-7 : Evolution du coefficient de Huggins k_H en fonction de la température pour les PVA-73-685, PVA-76-720 et PVA-88-2550

Sur cette figure il apparaît que si k_H est quasiment constant pour les **PVA-88**, une nette augmentation du k_H avec la température peut être observée pour les **PVA-73** et **PVA-78**. Cette augmentation de k_H confirme qu'on assiste à des phénomènes d'agrégation pour ces deux systèmes.

2.2.7. Etat d'équilibre des systèmes colloïdaux

Dans les paragraphes précédents nous avons pu démontrer, pour les 3 séries des PVA, la réversibilité des caractéristiques granulométriques en fonction de la température, c'est-à-dire après une montée suivie d'un abaissement de température.

Pour compléter cette démonstration il a été intéressant d'apporter la preuve qu'à une concentration et une température donnée on a atteint un état d'équilibre.

Cette démonstration a porté sur :

- l'effet de la dilution,
- le rôle des ultrasons,
- l'influence de la cryogénie.

a) Effet de la dilution

Dans l'étude qui précède les solutions de *PVA* ont été préparées directement à la concentration requise pour l'analyse, soit 0,5 ; 1 et 2 % massique. Il s'agit donc de vérifier si le même état d'équilibre est atteint par dilution d'une « *solution mère* » de concentration plus élevée.

En d'autres termes il s'agit de montrer qu'en partant d'une « *solution mère* » de 2 % respectivement de 7,5 % utilisée par la suite dans le Chapitre V, conduit par une dilution à 1 % à un système des mêmes caractéristiques granulométriques que celui préparé directement.

b) Rôle des ultrasons

Pour la préparation des dispersions colloïdales il est courant d'utiliser les ultrasons pour en assurer la dispersion.

Les solutions de *PVA* préparées directement à une concentration de 1 % ont été soumises à l'action des ultrasons pendant 1 h. Pour ce faire, les flacons contenant la solution de *PVA* sont placés dans un bain à ultrasons de type Elma T460/H avec une puissance 170 W en maintenant une température constante de 20-25°C.

c) Influence de la cryogénie

Lozinsky et Damshkaln ¹⁵ ont démontré que la cryogénie des solutions de PVOH peut donner lieu à la formation des microgels. Il s'agissait donc de vérifier si un tel traitement peut avoir une incidence sur les caractéristiques granulométriques dans le cas du *PVA*.

Le procédé consiste à geler à -20°C une solution de *PVA* de 1 % massique, de la maintenir à cette température pendant 20 h puis de la ramener à la température ambiante pendant 4 h.

Les résultats de ces tests sont rassemblés dans le **Tableau III-10** pour 2 *PVA* typique, le PVA-73-685 avec une distribution bimodale et le PVA-88-2200 avec une distribution monomodale.

Tableau III-10 : Caractéristiques granulométriques des PVA-73-685 et PVA-88-2200 à une concentration massique de 1 % en fonction de la méthode de préparation

PVA	Méthode	Z (nm)	Nanogels		« Chaînes – libres »	
			Fraction volumique (%)	Dv (nm)	Fraction volumique (%)	Dv (nm)
PVA-73-685	Direct	37,5	22,9 ± 0,5	39,8 ± 0,5	77,1 ± 0,6	14,2 ± 0,4
	Dilution	36,8 ^a	22,3 ± 1,0 ^a	37,1 ± 1,0 ^a	77,7 ± 0,8 ^a	13,3 ± 0,8 ^a
	Dilution	37,6 ^b	23,7 ± 1,5 ^b	37,1 ± 1,5 ^b	76,3 ± 1,3 ^b	13,1 ± 0,7 ^b
	Ultrasons	37,2	22,5 ± 0,7	38,1 ± 0,9	77,5 ± 0,7	13,2 ± 0,6
	Cryogénie	37,5	21,5 ± 0,5	38,6 ± 0,7	78,5 ± 0,3	12,9 ± 0,9
PVA-88-2200	Direct	27,5				21,2 ± 0,5
	Dilution	27,3 ^a				20,9 ± 0,3 ^a
	Ultrasons	27,2			100	20,6 ± 0,6
	Cryogénie	27,1				20,2 ± 0,7

^a dilution à partir d'une solution de 2 %^b dilution à partir d'une solution de 7,5 %

D'après ce tableau il apparaît que dans leur ensemble les caractéristiques granulométriques ne sont pas modifiées par les différentes méthodes de préparation. On peut donc considérer qu'un état d'équilibre est atteint à une température de 20°C et une concentration massique de 1 %. Une preuve supplémentaire de la formation de *nanogels* en solution aqueuse a été apportée en partant d'une solution de PVA-73-685 dans le DMSO qui est un solvant commun du PVAc et du PVOH, cette solution étant ensuite dialysée contre de l'eau. Une expérience analogue a été réalisée en utilisant un mélange eau-acétone (voir détails en **Annexe III-4**).

3. DISCUSSION ET CONCLUSIONS

A ce stade de l'étude, il a été possible par mise en œuvre de la technique de diffusion dynamique de la lumière (DLS) de confirmer :

- que les solutions de PVA de $\overline{DH} > 80$ mole % peuvent être considérées comme des *systèmes monomodaux*,
- que les solutions aqueuses de PVA, de $\overline{DH}$ compris entre 70 et 80 mole %, sont des *systèmes bimodaux* en taille qui comportent en plus des « chaînes libres », des *nanogels* qui sont des associés stables formés par « interactions hydrophobes – hydrophobes » entre séquences de VAc du PVA.

La fraction volumique de ces *nanogels*, qui peut s'échelonner de 0-30 %, suivant les paramètres, est en accord avec les données d'Aladjoff et al. ³. La DLS a donc permis d'estimer pour la première fois la taille moyenne des deux populations en présence. Le diamètre hydrodynamique moyen en volume (D_v) des *nanogels* se situe entre 20 et 60 nm suivant la concentration et la température.

Dans la suite, nous nous proposons de discuter successivement l'influence des paramètres qui conditionnent les caractéristiques de ces deux types de systèmes, les monomodaux d'une part et les bimodaux de l'autre.

En ce qui concerne les systèmes *monomodaux* qui sont obtenus pour les PVA ayant un $\overline{DH}$ supérieur ou égal à 80 mole %, en particulier les **PVA-88**, il est apparu en accord avec Budhall et al. ¹ qu'on est essentiellement en présence de « chaînes libres », c'est-à-dire des PVA peu ou non-associées. En effet, selon Damas et al. ¹⁶, le rayon hydrodynamique R_h de ces « chaînes libres » tel que déterminé par DLS devrait également correspondre à celui calculé à partir de la viscosité intrinsèque $[\eta]$ (cf. **Tableau II-9**) et de la masse molaire M , sachant que le volume hydrodynamique R_h est défini par :

$$R_h = \left(\frac{3 [\eta] M}{10 \pi N_a} \right)^{1/3} \quad (III.3)$$

où N_a est le nombre d'Avogadro et M est soit $\overline{Mn}$ soit $\overline{Mw}$.

Ces valeurs, calculées d'une part avec $\overline{Mn}$ et d'autre part avec $\overline{Mw}$, sont données dans le **Tableau III-11**.

Tableau III-11 : Les rayons hydrodynamiques R_h déterminés par DLS et les R_h calculés à partir des $\overline{Mn}$ et $\overline{Mw}$ pour les PVA monomodaux

PVA	$D_v/2^a$ (nm)	R_h^b (nm)	R_h^c (nm)
PVA-78-2100	10,3	8,1	10,5
PVA-88-450	4,5	3,7	4,9
PVA-88-2200	10,6	9,2	11,7
PVA-88-2550	9,9	9,4	12,5

^avaleur expérimentale

^b R_h calculé avec la $\overline{Mn}$

^c R_h calculé avec la $\overline{Mw}$

De ces résultats, il s'avère que $D_v/2$, le rayon hydrodynamique moyen en volume obtenu par les mesures de DLS se situe entre les valeurs de R_h calculées en tenant compte de la viscosité intrinsèque en combinaison avec respectivement les valeurs de $\overline{M}_n$ et de $\overline{M}_w$.

Pour ces systèmes *monomodaux* dont le point de trouble est supérieur à 80°C, il est apparu par ailleurs que les valeurs de D_v ne varient que faiblement en fonction de la température, tout au plus peut-on noter une légère tendance à l'agrégation pour une température supérieure à 50°C.

Pour les systèmes *bimodaux*, correspondant aux PVA de $\overline{DH}$ compris entre 70 et 80 mole % et comportant à la fois des « chaînes libres » et des *nanogels*, il a été démontré qu'à une température et concentration données il existe un équilibre entre ces « chaînes libres » et ces *nanogels* et la réversibilité en fonction de la température a pu être prouvée.

L'influence des principaux paramètres sur les caractéristiques de ces deux espèces est donnée de façon synoptique dans le **Tableau III-12**.

Tableau III-12 : Evolution des caractéristiques granulométriques des PVA en fonction du $\overline{DH}$, de la concentration et de la température

Paramètres	Nanogels		« Chaînes – libres »	
	Fraction volumique (%)	D_v (nm)	Fraction volumique (%)	D_v (nm)
DH : 72→78	28 ↘ 20	29 ↘ 23	↗	Variable suivant DPw
Concentration : 0→2%	↘	↗	↗	-----↗
Température : 20° →point de trouble	↗	↗	↘	-----↘

Pour ce qui est des « chaînes libres », on peut ainsi noter que leur fraction volumique augmente avec le $\overline{DH}$ et la concentration en PVA. Leur diamètre hydrodynamique, qui varie peu avec la concentration, est essentiellement fonction du $\overline{DPw}$ des PVA.

L'influence de la température sur la taille des « chaînes libres » est peu marquée. La diminution de la fraction volumique qu'on constate avec l'augmentation de température est un signe de la formation d'associats.

L'influence de ces mêmes paramètres sur les caractéristiques des *nanogels* fait apparaître :

- que leur fraction volumique et leur taille diminuent pour des $\overline{DH}$ croissants, pour ne donner que des « chaînes libres » au-delà d'un $\overline{DH}$ de 80 mole %,
- que l'augmentation de concentration conduit à un accroissement de la taille accompagnée d'une diminution de la fraction volumique, ce qui signifie que les particules de *nanogel* ont tendance à s'agglomérer entre elles en fonction de ce paramètre,
- que leur taille augmente avec la concentration en PVA et avec un accroissement de température entre 20°C et la valeur de la LCST, caractérisée par le point de trouble du système ; l'augmentation en parallèle de la fraction volumique de *nanogels* avec la température est significative d'une agglomération de *nanogels* et/ou des « chaînes libres » ; ce comportement peut être expliqué par le fait que les « chaînes libres » de PVA deviennent moins solubles en milieu aqueux suite aux ruptures des liaisons d'hydrogène avec la température, ce qui peut faciliter leur agrégation avec les *nanogels* préexistants.

Ce processus d'association en fonction de l'accroissement de la température peut donc être schématisé comme indiqué dans la **Figure III-8**.

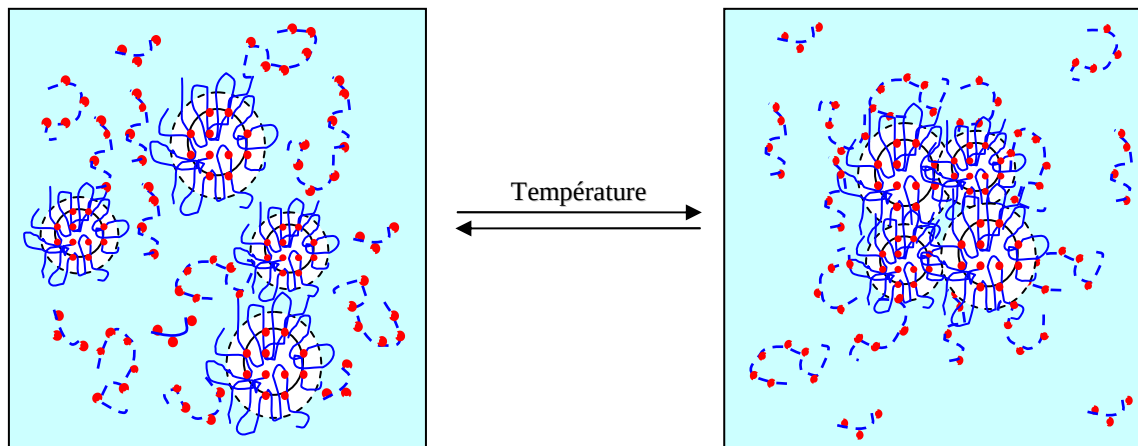


Figure III-8 : Représentation schématique du processus d'association en fonction de la température

Ayant démontré l'équilibre *nanogels* / « chaînes libres » à une température et concentration données, une tentative a été faite pour évaluer l'influence des caractéristiques moléculaire des **PVA-73** sur :

- le nombre moyen de « chaînes libres » par particule de *nanogel*, qu'on désignera par $N_{\text{agrégation}}$, en faisant l'hypothèse que son gonflement est équivalent à celui de la pelote d'une « chaîne libre » de PVA,
- le pourcentage en nombre des *nanogels* par rapport au total des « chaînes libres » et *nanogels*.

On peut accéder au nombre des « chaînes libres » par particule de *nanogels* ayant déterminé les Dv respectifs de ces espèces en présence par DLS. Ainsi,

$$N_{\text{agrégation}} = \frac{\text{Volume hydrodynamique des nanogels}}{\text{Volume hydrodynamique des "chaines libres"}} = \frac{Dv_{\text{nanogels}}^3}{Dv_{\text{libres}}^3} \quad (\text{III.4})$$

Le pourcentage en nombre des *nanogels* par rapport au nombre total des espèces présentes peut être défini comme suit :

$$\% \text{nanogels} = \frac{N_{\text{nanogels}}}{N_{\text{nanogels}} + N_{\text{libres}}} = \frac{\frac{f_{\text{nanogels}}}{Dv_{\text{nanogels}}^3}}{\frac{f_{\text{nanogels}}}{Dv_{\text{nanogels}}^3} + \frac{f_{\text{libres}}}{Dv_{\text{libres}}^3}} \quad (\text{III.5})$$

où f – la fraction volumique des ces deux espèces.

Les valeurs des Dv et des f sont des valeurs extrapolées (cf. **Tableau III-5**)

Ces données sont rassemblées dans le **Tableau III-13**.

Tableau III-13 : Nombre agrégation des « chaînes libres » dans un nanogel et le pourcentage en nombre de nanogels dans les PVA

PVA	$N_{\text{agrégation}}$	% en nombre des nanogels
PVA-73-650	14	1,7
PVA-73-685	15	2,4
PVA-73-705	18	2,6
PVA-73-1250	22	1,9

En conclusion de ce tableau il apparaît :

- que le nombre moyen des « *chaînes libres* » par particule de *nanogel* peut être estimé à 15-20, ce qui est en accord avec les données d'Aladjoff et al.³ obtenues par SEC,
- que le pourcentage en nombre de *nanogels* par rapport à l'ensemble des espèces présentes, « *chaînes libres* » et *nanogels*, est compris entre 1 et 2 %, l'ordre de grandeur de ces valeurs est en accord avec celles déterminées directement par DLS, soit environ 1 % en nombre, en considérant les distributions des tailles en nombre (voir **Annexe III-1**).

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE III

- ¹ **B.M. Budhall, K. Landfester, E.D. Sudol, V.L. Dimonie, A. Klein and M.S. El-Aasser**, *Characterization of partially hydrolyzed poly (vinyl alcohol). Effect of poly (vinyl alcohol) molecular architecture on aqueous phase conformation*, *Macromolecules*, (2003), 36, 9477-9484
- ² **T. Matsuo and H. Inagaki**, *Über den Lösungszustand des Polyvinylalkohols in Wasser*, *Inst. Chem. Research, Kyoto University, Japan*, (1961), 130-144
- ³ **I. Aladjoff, H. Nilsson, C. Silvegren and B. Tornell**, *Poly (vinyl alcohol) polymers with a low degree of hydrolysis. I. Formation and dissociation of multimers in aqueous solution*, *Acta Chem. Scand.*, (1982), 36, 259-266
- ⁴ **B. Garnaik and S.M. Thombre**, *Self-association through hydrogen bonding and sequence distribution in poly (vinyl acetate-co-vinyl alcohol) copolymers*, *J. Appl. Polym. Sci.*, (1999), 72, 123-133
- ⁵ **K.E. Lewis and C.P. Robinson**, *The interaction of sodium dodecyl sulfate with methyl cellulose and polyvinyl alcohol*, *J. Colloid Polym. Sci.*, (1970), 32, 539-546
- ⁶ **L. Mrkvickova, E. Prokopova and O. Quadrant**, *An investigation of aging aqueous poly (vinyl alcohol) solutions by the light scattering method*, *Colloid Polym. Sci.*, (1987), 265, 978-981
- ⁷ **E. Gruber, B. Soehendra and J. Schurz**, *Ordering in solutions of poly (vinyl alcohol) in water as detected by light scattering*, *J. Polym. Sci.*, (1974), 44, 105-117
- ⁸ **U. Nobbmann and A. Morfesis**, *Light scattering and nanoparticles*, *Mater. Today*, (2009), 12, 52-54
- ⁹ **D. Eagland and N.J. Crowther**, *Influence of composition and segment distribution upon lower critical demixing of aqueous poly (vinyl alcohol-stat-vinyl acetate) solutions*, *Eur. Polym. J.*, (1991), 27, 299-301
- ¹⁰ **S. Hong**, *Modelisation de dispersions eau-VCM-PVC en présence de tensio-actifs macromoléculaires à base de PVA*, *These UHA*, (2005)
- ¹¹ **J. Brandrup, E. H. Immergut and E. A. Grulke**, *Polymer Handbook*, (1999), 4th Edition, VII-19
- ¹² **J. E. Glass**, *Adsorption Characteristics of Water-Soluble Polymers. I. Poly(vinyl alcohol) and Poly(vinylpyrrolidone) at the Aqueous-Air Interface*, *J. Chem. Phys.*, (1968), 72, 4450-4458

- ¹³ **P.D. Hong, C.M. Chou and C.H. He**, *Solvent effects on aggregation behaviour of polyvinyl alcohol solutions*, Polymer, (2001), 42, 6105-6112
- ¹⁴ **F. Lennart Marten**, *Vinyl Alcohol Polymers*, Encyclopedia of Polymer Science & Engineering, Wiley-Interscience, (1990), 2nd Edition, 17, 167-198
- ¹⁵ **V.I. Lozinsky and L.G. Damshkaln**, *Study of cryostructuration of polymer systems. XVII. Poly(vinyl alcohol) cryogels: Dynamics of the cryotropic gel formation*, J. Appl. Polym. Sci., (2000), 77, 2017-2023
- ¹⁶ **C. Damas, T. Leprince, T.H.V. Ngo and R. Coudert**, *Behaviour study of polyvinyl alcohol aqueous solution in presence of short chain micelle-forming polyols*, Colloid Polym. Sci., (2008), 286, 999-1007

Chapitre IV: DESAGREGATION DE NANOGELS PAR COMPLEXATION AVEC DES TENSIOACTIFS ANIONIQUES

1. Techniques expérimentales	93
1.1. Mise en solution.....	93
1.2. SEC en milieu aqueux.....	94
2. Etude de l'influence de la concentration en SDS par DLS.....	96
2.1. Etude des <i>PVA - 88</i>	96
2.2. Etude des <i>PVA - 78</i>	98
2.3. Etude des <i>PVA - 73</i>	98
3. Etude de l'influence de la concentration en SDS par viscosimétrie	102
4. Etude de l'influence de la concentration en SDS en fonction de la température	104
4.1. Etude de la complexation par turbidimétrie.....	105
4.2. Etude de la complexation en fonction de la température par DLS	107
5. Etude de paramètres complémentaires.....	108
5.1. Etude de l'influence de NaCl sur la complexation	108
5.2. Etude du système PVA / Dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS).....	111
6. Discussion et conclusions.....	113

L'étude bibliographique du Chapitre I a mis en évidence que les *nanogels* de PVA peuvent être désagrégés par formation de complexes avec des tensioactifs anioniques^{1,2}.

Si la complexation PVA/dodécyle sulfate de sodium (SDS) et son effet déstructurant sur les *nanogels* a été nettement démontré par des techniques chromatographiques, aucune étude n'a cependant été faite en ce qui concerne l'évolution de la taille des *nanogels* en fonction des principaux paramètres, comme la concentration en SDS et la température.

Dans ce chapitre, et après avoir rappelé les techniques expérimentales, nous nous proposons par conséquent :

- de confirmer par SEC aqueux l'effet désagréant du SDS par formation de complexe avec les PVA,
- de suivre par DLS l'évolution de la taille des espèces en présence en fonction de la concentration en SDS pour des PVA de différents $\overline{DH}$,
- d'examiner par viscosimétrie l'évolution de viscosité spécifique η_{sp} en fonction de la concentration en SDS,
- de déterminer par turbidimétrie le point de trouble des PVA complexés par du SDS,
- de montrer le rôle de certains additifs, comme celui de NaCl, sur les caractéristiques des complexes,
- de comparer la désagrégation des *nanogels* en présence de SDS et de Dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS),
- d'établir un mécanisme réactionnel en fonction de l'ensemble de ces données.

1. TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

Les principales techniques expérimentales, DLS, viscosimétrie et turbidimétrie, ayant été décrites dans les Chapitres II et III, nous ne mentionnerons que les points particuliers concernant la mise en œuvre de ces techniques lorsqu'on est en présence de tensioactif. Une description plus détaillée ne sera donc donnée que pour la SEC en milieu aqueux.

1.1. Mise en solution

Dans un premier temps, nous avons examiné l'influence de la méthode de mise en solution des réactifs. La méthode standard (méthode I) consiste à dissoudre la quantité requise de PVA dans une solution préformée de SDS de concentration connue. La solubilisation du PVA est assurée comme décrit précédemment, à savoir pendant 24 heures

à température ambiante pour les **PVA-73** et **PVA-78** et 30 minutes à 80°C suivie d'une agitation pendant 24 heures à température ambiante.

La deuxième méthode (méthode II) consiste à mettre en contact les solutions préformées, respectivement de PVA et de SDS. Ainsi pour préparer une solution finale comportant 1 % de PVA et 1 % de SDS par rapport au PVA, on mélange des volumes égaux d'une solution de PVA à 2 % et d'une solution à 0,02 % massique en SDS, la taille étant déterminée après 24 h d'agitation à température ambiante.

Dans le **Tableau IV-1** nous avons donné d'une part les valeurs de Dv et d'autre part celles de la valeur Z pour les complexes de PVA-73-685 préparés suivant les deux modes décrits précédemment.

Tableau IV-1 : Caractéristiques granulométriques par DLS du complexe PVA-73-685/SDS en fonction de la méthode de préparation

Méthode	Z (nm)	Dv (nm)
I	22,5 ± 0,5	17,5 ± 0,4
II	22,7 ± 0,4	16,4 ± 0,5

Aux erreurs expérimentales près, on obtient des valeurs concordantes pour la taille des particules et dans la suite de notre étude seule la méthode I sera utilisée.

Pour la méthode I nous avons suivi l'évolution de la valeur Z, pour une solution de PVA en absence et en présence de 1 % SDS par rapport au PVA, en fonction de la durée de stockage. Aucune variation significative de taille ne peut être notée pendant les 5 premiers jours (cf. **Annexe IV-1**).

1.2. SEC en milieu aqueux

Aladjoff et al. ¹ ainsi que Meehan et al. ³ ont pu montrer par SEC en milieu aqueux la présence de *nanogels* qui sont élués à des temps faibles et de « chaînes libres » qui apparaissent aux volumes d'éluion élevés. Ils ont par ailleurs pu estimer les fractions volumiques respectives de ces deux espèces en présence en fonction du $\overline{DH}$ de différents PVA.

Nous nous limiterons donc dans le cas présent à une simple confirmation de ces résultats, en prenant comme PVA typiques, un **PVA-73** et un **PVA-88**.

Pour ce faire on a utilisé un chromatographe (PL-GPC 120, Polymer Laboratories) équipé de trois colonnes PL-Aquagel-OH 20/40/60, 8µm, 300 x 7,5 mm et d'un détecteur réfractométrique.

Les solutions préparées dans les conditions standards et filtrées sur un filtre de 0,45 μm ont été injectées directement dans l'appareil avec un volume d'injection de 100 μL . Toutes les analyses ont été effectuées à 20°C en ayant comme éluant l'eau à un débit de 1 ml/min.

La SEC, comme toute chromatographie, est une méthode analytique secondaire et requiert une calibration pour convertir les données expérimentales en valeurs absolues. Une courbe d'étalonnage représentant les masses molaires en fonction du volume d'élution a été établie à l'aide d'homopolymères PEO de faibles indices de polydispersité et de masses molaires comprises entre 420 et 895 500 mole/g.

Pour le PVA-88-2200 un chromatogramme avec une distribution monomodale a été obtenu, dont le maximum du pic se situe à 21,33 min, tandis que le PVA-73-685 présente une distribution bimodale. Un premier pic de masse molaire élevée est apparu pour un temps d'élution de 18,65 min avec un deuxième pic à 25,75 min. Pour la population de masse molaire élevée, la fraction volumique relative, déterminée par une extrapolation à concentration nulle, se situe autour de 26 %. Ces résultats sont en concordance avec ceux obtenus par DLS, en extrapolant à concentration nulle (cf. **Tableau III-5**), ainsi qu'avec ceux d'Aladjoff et al.¹.

Aladjoff et al.¹ et plus tard Meehan et al.³ ont étudié plus en détail par SEC et par HPLC l'interaction entre le SDS et des PVA de $\overline{DH}$ compris entre 70 et 90 mole %. Ces auteurs ont démontré que les associés formés en milieu aqueux sont désagrégés en présence de concentrations élevées en SDS.

Nous avons ainsi pu confirmer que même en présence d'une faible concentration en SDS le pic correspondant aux *nanogels* n'est plus détectable. En effet, à une concentration en SDS de 0,01 % massique en solution, soit 1 % par rapport au PVA-73-685, on assiste à la disparition du pic à 18,65 min (cf. **Tableau IV-2**) correspondant aux *nanogels* et à un léger décalage, vers un temps d'élution plus élevé, du pic attribué aux « chaînes libres ».

Pour le PVA-88-2200, par contre, aucun changement n'est constaté pour le volume d'élution.

Ces résultats sont résumés dans le **Tableau IV-2**.

Tableau IV-2 : Temps d'élution par SEC aqueux pour les PVA-73-685 et PVA-88-2200 en fonction de la concentration en SDS en solution aqueuse à 20°C

[SDS] (%)	PVA-73-685		PVA-88-2200
	Temps d'élution 1 ^{er} pic (min)	Temps d'élution 2 ^{ème} pic (min)	
0	18,65	25,75	21,23
0,01	-	25,88	21,25

Ce décalage vers des durées légèrement plus élevées, de 25,75 à 25,88 minutes, donc vers un volume hydrodynamique plus faible, peut être attribué, comme montré par Nilsson ⁴ et Yan et al. ⁵, au fait que la complexation d'un polymère hydrosoluble par du SDS peut entraîner une réduction de son volume hydrodynamique. Il n'est pas exclu par ailleurs que la variation de volume hydrodynamique résulte des chaînes libérées par désagrégation des *nanogels* qui auraient une masse molaire plus faible. Ceci impliquerait que les chaînes constitutives des *nanogels* aient des masses molaires et/ou une moindre solubilité que la moyenne des « chaînes libres ».

2. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SDS PAR DLS

Pour l'étude de ce paramètre, nous avons examiné successivement l'influence de la concentration en SDS sur les 3 séries de PVA, à savoir **PVA-73**, **PVA-78** et **PVA-88**. Cette étude a été effectuée à des concentrations en SDS inférieures à la concentration micellaire critique C.M.C de ce tensioactif.

2.1. Etude des **PVA-88**

Pour ces PVA qui ne comportent pas de *nanogels* au départ, on peut noter sur la **Figure IV-1** que les distributions en taille évoluent peu avec les concentrations croissantes en SDS jusqu'à des teneurs de 5 % de SDS par rapport au PVA

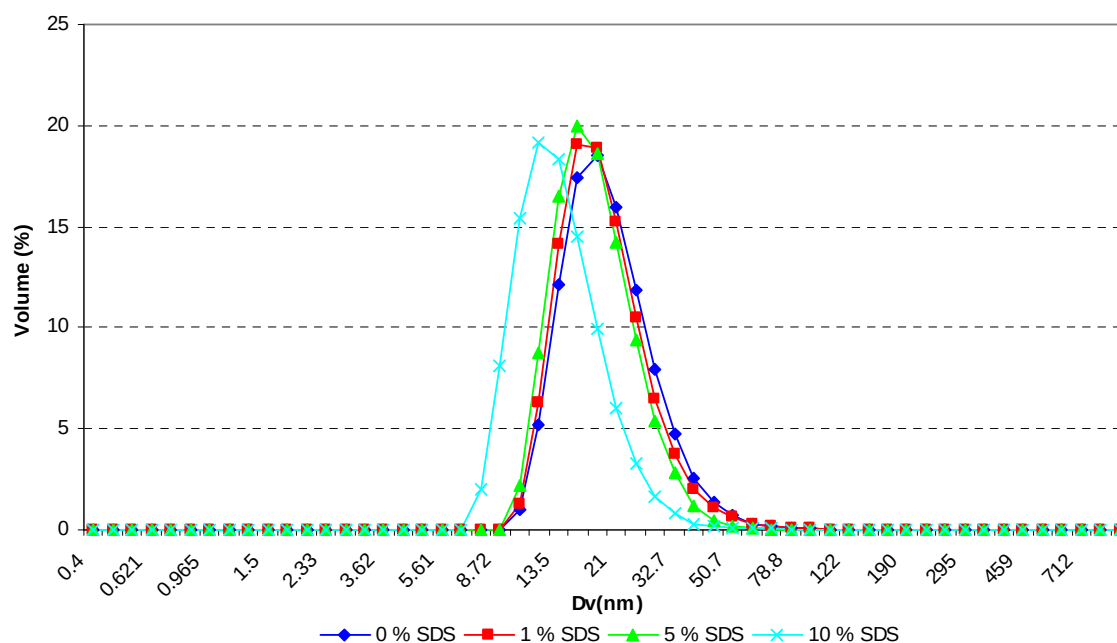


Figure IV-1 : Courbes de distribution des tailles en volume par DLS pour le PVA-88-2200 à une concentration massique de 1 % en fonction de la concentration en SDS par rapport au PVA à 20°C

Les valeurs correspondantes de Dv sont récapitulées dans le **Tableau IV-3** :

Tableau IV-3 : Diamètres hydrodynamiques Dv des **PVA-88** à une concentration massique de 1 % en fonction de la concentration en SDS par rapport au PVA à 20°C

PVA	Dv (nm)			
	0 % SDS	1 % SDS	5 % SDS	10 % SDS
PVA-88-450	8,9 ± 0,2	9,4 ± 0,3	8,4 ± 0,2	6,9 ± 0,2
PVA-88-2200	21,2 ± 0,5	19,7 ± 0,5	18,7 ± 0,4	13,6 ± 0,5
PVA-88-2550	19,7 ± 0,7	19,1 ± 0,6	18,9 ± 0,5	14,2 ± 0,6

On confirme ainsi que les valeurs de Dv changent peu jusqu'à des concentrations de 5 % en SDS par rapport au PVA. La décroissance de Dv au-delà de cette teneur en SDS peut très probablement être attribuée à une réduction du volume hydrodynamique par formation de complexe comme suggéré par Nilsson ⁴ et Yan et al. ⁵.

Pour ces PVA de $\overline{DH}$ élevé on peut donc admettre que la *concentration critique d'association (C.A.C)* se situe au-delà de 5 % de SDS par rapport au PVA.

2.2. Etude des PVA- $\overline{78}$

Pour le PVA-80-2100 on observe le même comportement que précédemment pour les PVA- $\overline{88}$. Pour le PVA-76-720 par contre, on assiste pour des teneurs croissantes en SDS à une désagrégation des *nanogels* puis à une décroissance des valeurs de Dv. L'ensemble de ces données est résumé dans le **Tableau IV-4**.

Tableau IV-4 : Caractéristiques granulométriques par DLS (Dv et fraction volumique) des PVA- $\overline{78}$ à une concentration massique de 1 % en fonction de la concentration en SDS par rapport au PVA à 20°C

PVA	0 % SDS				0,5 %	1 %	5 %	10 %
					SDS	SDS	SDS	SDS
	Nanogels		« Chaînes libres »		Dv*	Dv*	Dv*	Dv*
	Fraction volumique (%)	Dv (nm)	Fraction volumique (%)	Dv (nm)				
PVA-80-2100	-	-	100	20,6 ± 0,5	19,5 ± 0,5	18,8 ± 0,4	12,3 ± 1,3	6,7 ± 0,7
PVA-76-720	9,1	39,1 ± 1,5	90,9	12,1 ± 1,5	24,5 ± 0,6	17,2 ± 0,8	10,0 ± 0,9	6,1 ± 0,5

*distribution monomodale

2.3. Etude des PVA- $\overline{73}$

Pour ces échantillons qui comportent initialement des *nanogels* et des « chaînes libres », l'effet du SDS est particulièrement bien marqué, comme on peut le noter dans la **Figure IV-2**.

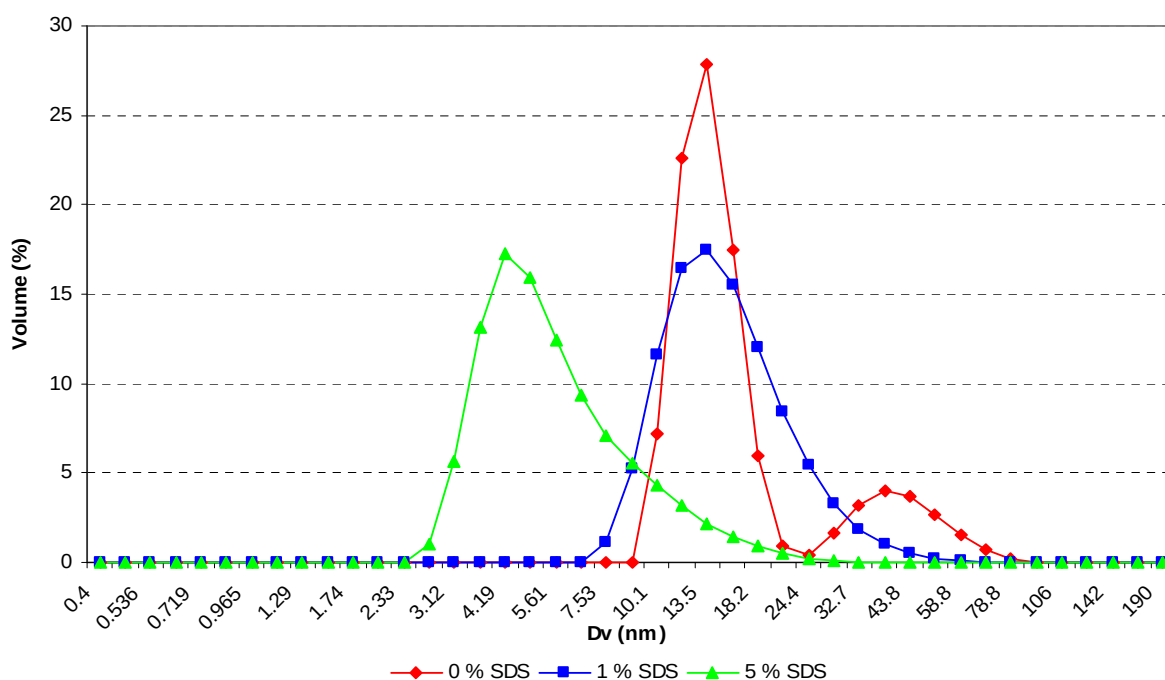


Figure IV-2 : Courbes de distribution des tailles en volume par DLS pour le PVA-73-685 à une concentration massique de 1 % en fonction de la concentration en SDS par rapport au PVA à 20°C

Pour une distribution initiale nettement bimodale, on assiste par addition de 1 % SDS par rapport au PVA à une distribution monomodale. L'allure de cette distribution, avec une « traînée » vers les fortes valeurs indique cependant qu'il subsiste une certaine fraction de *nanogels* dont la taille a diminué par rapport à leur valeur initiale.

Comme à ce stade les distributions des deux populations initiales ne sont plus nettement séparées, la valeur de Dv obtenue expérimentalement représente une moyenne pour le système considéré.

Sur cette même distribution à 1 % de SDS, il apparaît par ailleurs que le maximum du pic reste proche du maximum initialement détecté pour les « chaînes libres ». Enfin le léger décalage de la courbe de distribution à 1 % de SDS vers des tailles plus faibles peut éventuellement être attribué :

- soit au fait que la désagrégation des *nanogels* génère des « chaînes libres » de plus faible taille,
- soit, comme suggéré par Nilsson ⁴ et Yan et al. ⁵, à des « chaînes libres » de PVA, dont le volume hydrodynamique a diminué par complexation avec du SDS.

Par augmentation de la concentration en SDS, soit 5 % par rapport au PVA, on peut noter le décalage de la courbe de distribution vers de plus faibles valeurs avec cependant encore une « *traînée* » située sous les distributions initiales des « *chaînes libres* ». A ce niveau l'interprétation des valeurs de Dv devient plus délicate, puisqu'on est en présence de « *chaînes libres* » complexées avec du SDS et éventuellement des prémicelles de SDS fixées sur la chaîne PVA comme suggéré par Cabane ⁶ pour les complexes PEO/SDS.

A 10 % de SDS par rapport au PVA, donc toujours à une concentration inférieure à la C.M.C du SDS, le Dv est nettement décalé vers les faibles tailles, soit de l'ordre de 4 nm qui sont typiques de la taille des prémicelles de SDS déterminées par Cabane ⁶ pour le système PEO/SDS.

Dans le **Tableau IV-5** sont résumées les données concernant la série de **PVA-73**.

Tableau IV-5 : Caractéristiques granulométriques par DLS (Dv et fraction volumique) des **PVA-73** à une concentration massique de 1 % en fonction de la concentration en SDS par rapport au PVA à 20°C

PVA	0 % SDS				0,5 % SDS	1 % SDS	5 % SDS	10 % SDS
	<i>Nanogels</i>		« <i>Chaînes libres</i> »		Dv (nm)	Dv (nm)	Dv (nm)	Dv (nm)
	Fraction volumique (%)	Dv (nm)	Fraction volumique (%)	Dv (nm)				
PVA-73-650	18,0	38,0 ± 0,9	82,0	11,4 ± 0,5	24,9 ± 0,8	21,7 ± 0,6	8,5 ± 0,7	5,3 ± 0,5
PVA-73-685	22,9	39,8 ± 0,5	77,1	14,2 ± 0,4	22,8 ± 0,5	17,5 ± 0,6	6,4 ± 0,3	4,0 ± 0,4
PVA-73-705	20,7	41,5 ± 0,5	79,3	11,9 ± 0,6	25,9 ± 1,5	24,9 ± 0,3	10,4 ± 0,7	5,4 ± 0,4
PVA-73-1250	21,4	46,1 ± 0,9	78,6	17,5 ± 0,7	20,6%-38,1 79,4%-10,0	20,9 ± 0,5	15,7 ± 0,6	5,7 ± 0,2

Pour cette série homologue de **PVA-73**, il était intéressant d'évaluer leur efficacité à désagréger les *nanogels*. Pour ce faire la méthode la plus précise est celle suggérée par Nobbmann et al. ⁷ qui consiste à suivre l'évolution de la valeur Z en fonction de la concentration en SDS, sachant que Z tient en effet compte des faibles proportions de *nanogels* qui peuvent encore être présents dans le système. Cette représentation graphique est donnée par la **Figure IV-3**.

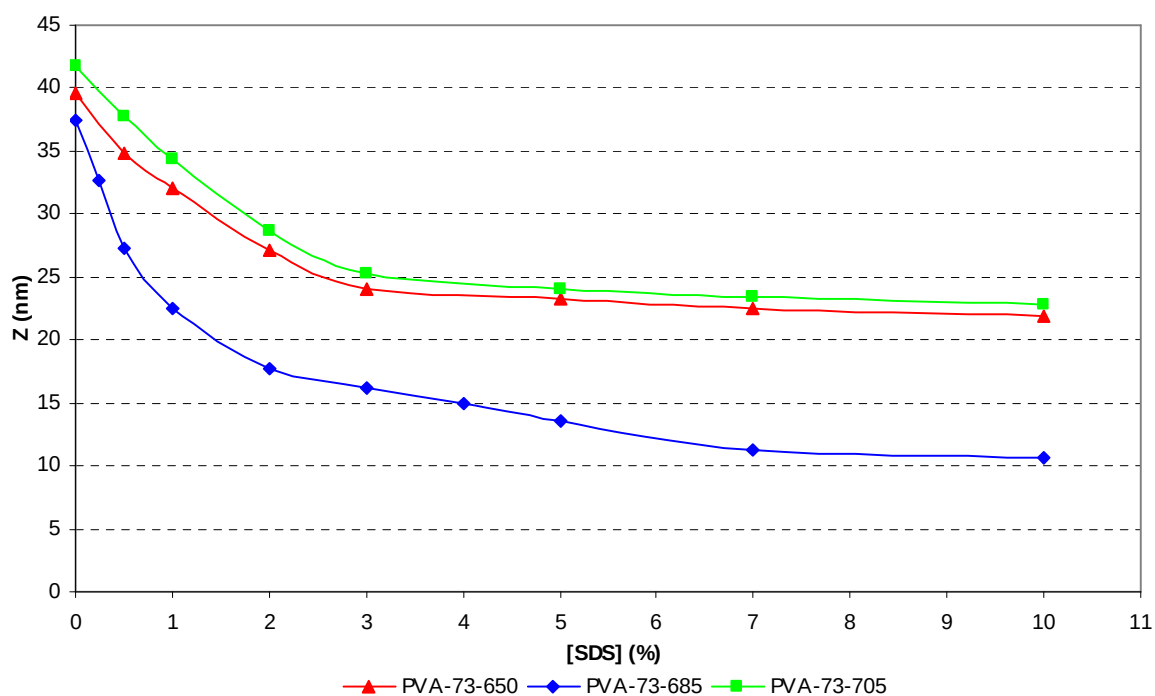


Figure IV-3 : Evolution de la valeur Z pour les PVA-73-685, PVA-73-650 et PVA-73-705 à une concentration massique de 1 % en fonction de la concentration en SDS par rapport au PVA à 20°C

D'après cette figure on peut noter qu'à même teneur en SDS, la réduction de taille est plus importante pour le PVA-73-685, qui rappelons-le, est caractérisé par une longueur moyenne des séquences acétate n_0^{VAc} la plus élevée. Les échantillons PVA-73-650 et PVA-73-705 ont des comportements similaires.

Pour ces 3 PVA il apparaît par ailleurs que de très faibles concentrations en SDS, soit inférieures à 0,5 % massique par rapport au PVA induisent une diminution de Z . Ceci semble donc indiquer que la C.A.C est inférieure à 0,5 %.

Un classement semi-quantitatif peut également être établi en considérant la réduction relative de taille Z , soit $(Z_0 - Z)/Z_0$ à une concentration donnée en SDS respectivement 1 et 5 % massique de SDS par rapport au PVA. Ces données sont rassemblées dans le **Tableau IV-6**.

Tableau IV-6 : Réduction relative de taille Z pour les PVA-73-685, PVA-73-650 et PVA-73-705 à une concentration en SDS donnée, respectivement de 1 et 5 % massique de SDS par rapport au PVA

PVA	1 % SDS	5 % SDS
PVA-73-650	18 %	41 %
PVA-73-685	40 %	67 %
PVA-73-705	18 %	42 %

C'est donc bien le PVA-73-685 qui se démarque des deux autres, puisqu'une concentration de 1 % de SDS par rapport au PVA est suffisante pour réduire la taille des *nanogels* de 40 %.

3. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SDS PAR VISCOSIMETRIE

La détermination de la viscosité du système PVA/SDS en fonction de la concentration en SDS peut fournir des renseignements complémentaires sur la formation des complexes entre un polymère hydrosoluble et un tensioactif anionique comme suggéré par Nakagaki et al.⁸ pour le système PVA/SDS et par Lewis et Robinson⁹ pour le couple méthyle cellulose/SDS, bien que ces études aient été effectuées à de très fortes concentrations en SDS, c'est-à-dire à des teneurs nettement supérieures à la C.M.C du SDS en milieu aqueux. Toutes ces études ont été réalisées pour des PVA d'un $\overline{DH}$ supérieur à 80 mole %, qui au départ ne comportent pas de *nanogels*. Il était donc intéressant d'examiner le comportement viscosimétrique des **PVA-73** à des concentrations en SDS inférieures à la C.M.C de ce dernier.

La désagrégation des *nanogels* avec libération des « chaînes libres » devrait se traduire par une variation des caractéristiques viscosimétriques.

Deux approches ont été envisagées :

- la détermination, pour une concentration constante en PVA et des teneurs variables en SDS, de la viscosité spécifique $\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$, avec : η – la viscosité du système

PVA/SDS et η_0 – la viscosité de la solution aqueuse de SDS à la concentration allant de 0 à 0,1 % massique,

- la détermination de la viscosité intrinsèque par extrapolation à concentration nulle de $\frac{\eta_{sp}}{C}$ pour des solutions de *PVA* à concentration variable et teneur fixe en SDS.

L'évolution de la η_{sp} pour les PVA-73-685 et PVA-73-1250 à une concentration de 1 % massique en fonction de la concentration en SDS est donnée dans la **Figure IV-4** :

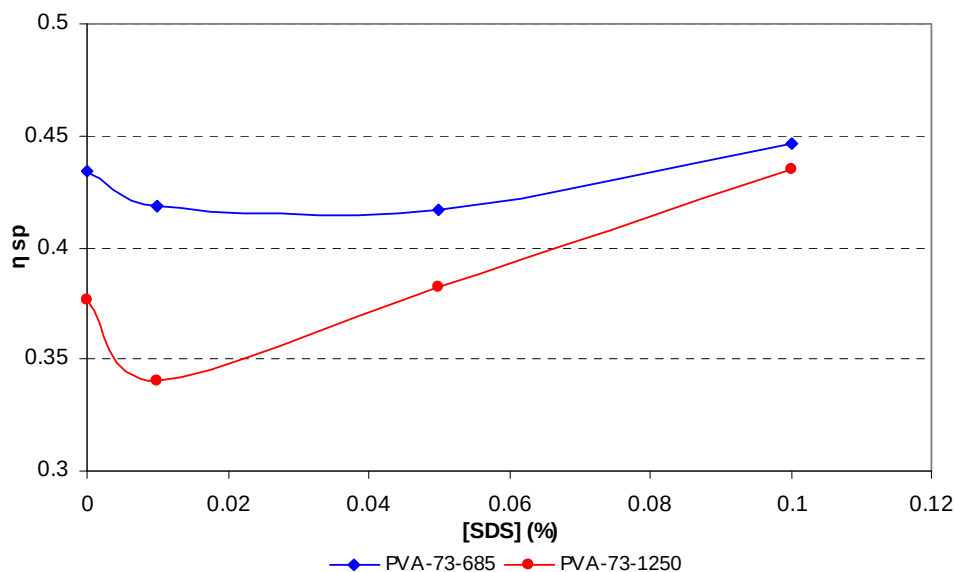


Figure IV-4 : Evolution de la viscosité spécifique des PVA-73-685 et PVA-73-1250 à une concentration massique de 1 % en fonction de la concentration en SDS des solutions aqueuses à 20°C

Pour ces 2 échantillons de **PVA-73** il apparaît un minimum caractéristique de η_{sp} pour des concentrations entre 1-5 % en SDS par rapport au PVA.

Dans la deuxième approche on a déterminé la viscosité intrinsèque par extrapolation à concentration nulle de $\frac{\eta_{sp}}{C}$ des solutions *PVA/SDS*. Ces solutions ont été préparées en gardant une concentration fixe en SDS soit 0,01 ; 0,05 et 0,1 % massique dans l'eau et en variant la concentration en polymère dans ces solutions respectivement de 0,5 ; 1 et 2 % massique.

Les résultats ainsi obtenus sont donnés dans la **Figure IV-5**.

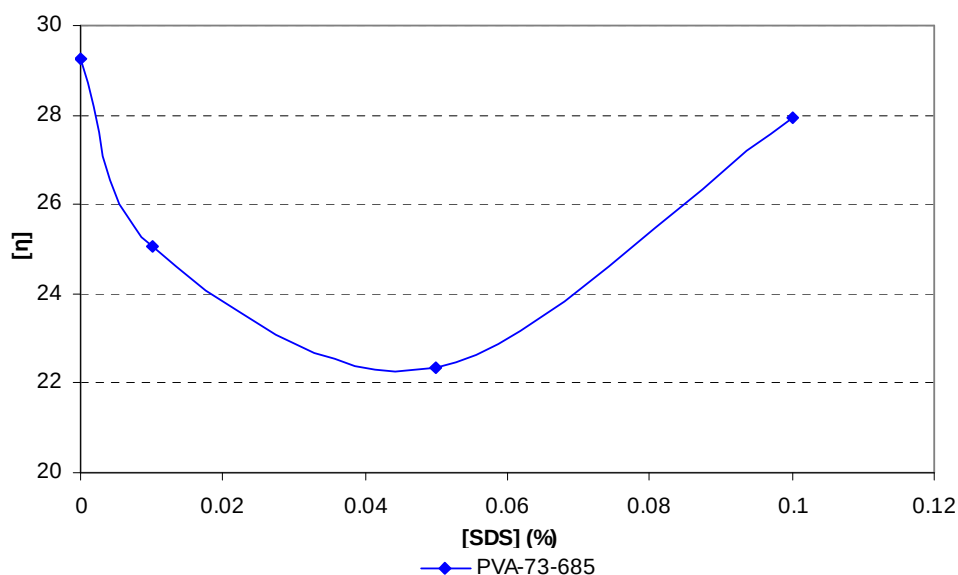


Figure IV-5 : Evolution de la viscosité intrinsèque du PVA-73-685 en fonction de la concentration en SDS des solutions aqueuses à 20°C

Une conjonction des différents paramètres peut expliquer ce comportement :

- aux faibles concentrations en SDS, la diminution de la viscosité peut résulter des courtes chaînes issues des *nanogels* ; phénomène déjà constaté par DLS (cf. **Figure IV-2**),
- la formation de complexe entre les « *chaînes libres* » et le SDS qui conduit à une diminution de la taille et à une contraction de volume hydrodynamique,
- aux fortes concentrations en SDS, l'effet polyélectrolyte devient notable ⁹.

4. ETUDE DE L'INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN SDS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Différents auteurs, comme Aladjoff et al. ¹, avaient remarqué que par formation de complexes *PVA/SDS* le point de trouble en solution aqueuse est déplacé vers des températures plus élevées.

Comme aucune étude systématique n'a été effectuée sur ce sujet, notamment par un suivi granulométrique, nous nous sommes proposés :

- de déterminer par turbidimétrie le déplacement du point de trouble en fonction de la concentration en SDS pour des *PVA* de différents $\overline{DH}$,
- de suivre par DLS l'évolution de la taille des complexes *PVA/SDS*, à différents taux de SDS, en fonction de la température.

4.1. Etude de la complexation par turbidimétrie

La **Figure IV-6** montre d'une part l'évolution de la transmission optique pour une série de *PVA-73*, à une concentration de 1 % dans l'eau, et d'autre part le comportement de ces solutions en présence de 1 % SDS par rapport au *PVA*.

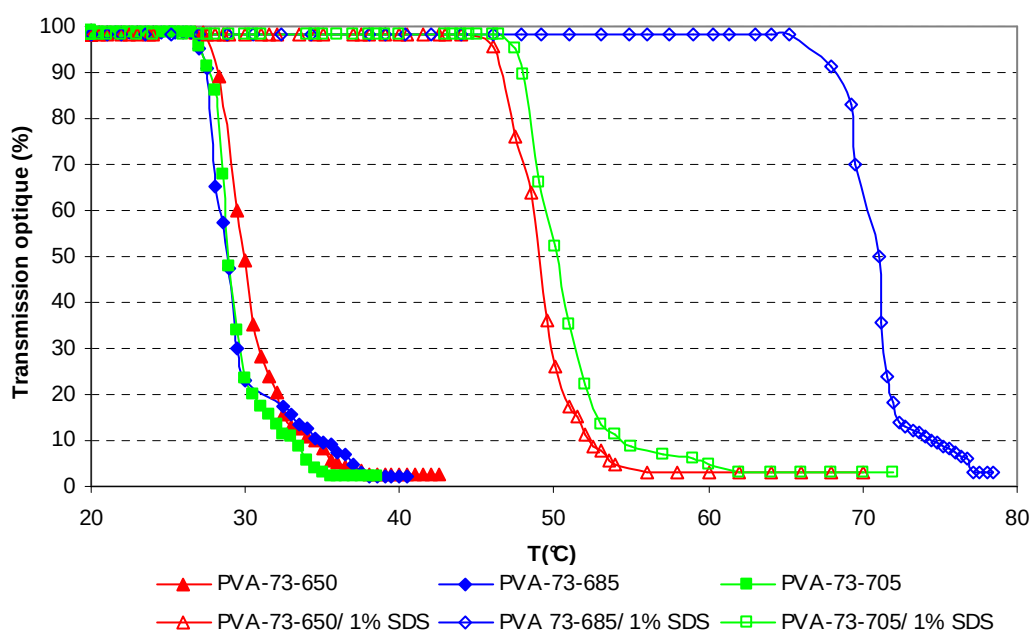


Figure IV-6 : Evolution de la transmission optique des solutions des PVA-73-650, PVA-73-685 et PVA-73-705 à une concentration massique de 1 % en absence et en présence de SDS. Concentration en SDS de 1 % massique par rapport au PVA

Des différences peu significatives du point de trouble sont notées pour les 3 *PVA-73*.

L'addition de 1 % de SDS par rapport au *PVA* provoque un déplacement important du point de trouble, d'une vingtaine de degrés pour le PVA-73-650 et le PVA-73-705 et d'une quarantaine de degrés pour le PVA-73-685, dont la longueur des séquences acétate est plus importante que celle des 2 autres *PVA*, comme montré au Chapitre II.

Cette étude a été complétée, en déterminant pour un PVA donné, le PVA-73-685, l'évolution du point de trouble en fonction de concentrations croissantes en SDS, comme montré sur la **Figure IV-7**.

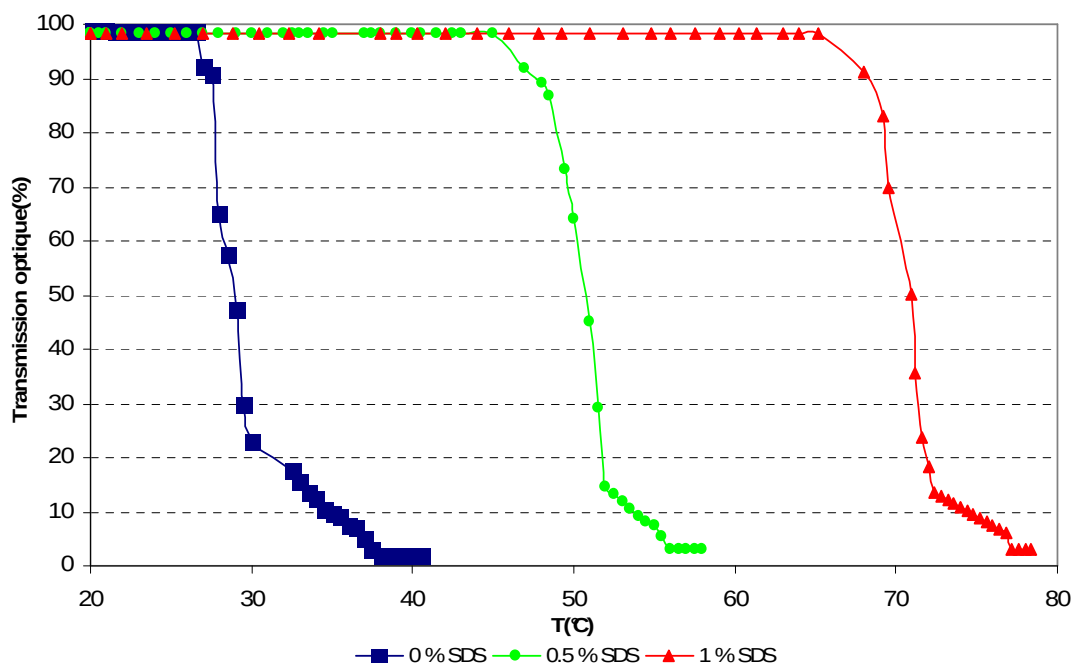


Figure IV-7 : Evolution de la transmission optique d'une solution de PVA-73-685 à une concentration massique de 1 % en fonction de la concentration en SDS par rapport au PVA

En accord avec Aladjoff et al. ¹ on note une augmentation très nette du point de trouble en fonction de la concentration en SDS.

Ces points de trouble pour l'ensemble des échantillons qui ont une distribution bimodale en taille sont rappelés dans le **Tableau IV-7**.

Tableau IV-7 : Ensemble des points de trouble pour les PVA comportant des nanogels à une concentration massique de 1 % en fonction de la concentration en SDS par rapport au PVA

SDS (%)	P _T (°C)				
	PVA-73-650	PVA-73-685	PVA-73-705	PVA-73-1250	PVA-76-720
0	28,5	28,5	28,0	28,5	47,0
0,5	39,0	48,5	39,5	34,5	53,0
1	47,5	68,0	48,0	50,0	65,0
5	>80	>80	>80	>80	>80

Il est intéressant de comparer dans ce tableau l'échantillon PVA-73-685, dont le point de trouble est de 48,5°C à une concentration de 0,5 % de SDS par rapport au PVA, avec l'échantillon PVA-76-720 ayant un point de trouble à 47°C en absence de SDS. Cette comparaison met donc directement en évidence que la complexation du PVA avec le SDS augmente le caractère hydrophile du polymère.

4.2. Etude de la complexation en fonction de la température par DLS

L'influence de la concentration en SDS en fonction de la température peut être examinée par ailleurs en suivant l'évolution de la taille des particules. Vu la relative complexité du système, qui suivant la teneur en SDS peut comporter des proportions différentes de « chaînes libres » et de nanogels complexés ou non, il était plus commode de faire appel à la valeur Z.

La **Figure IV-8** montre ainsi l'évolution de Z en fonction de la température pour le PVA-73-685 à 3 niveaux de concentration en SDS.

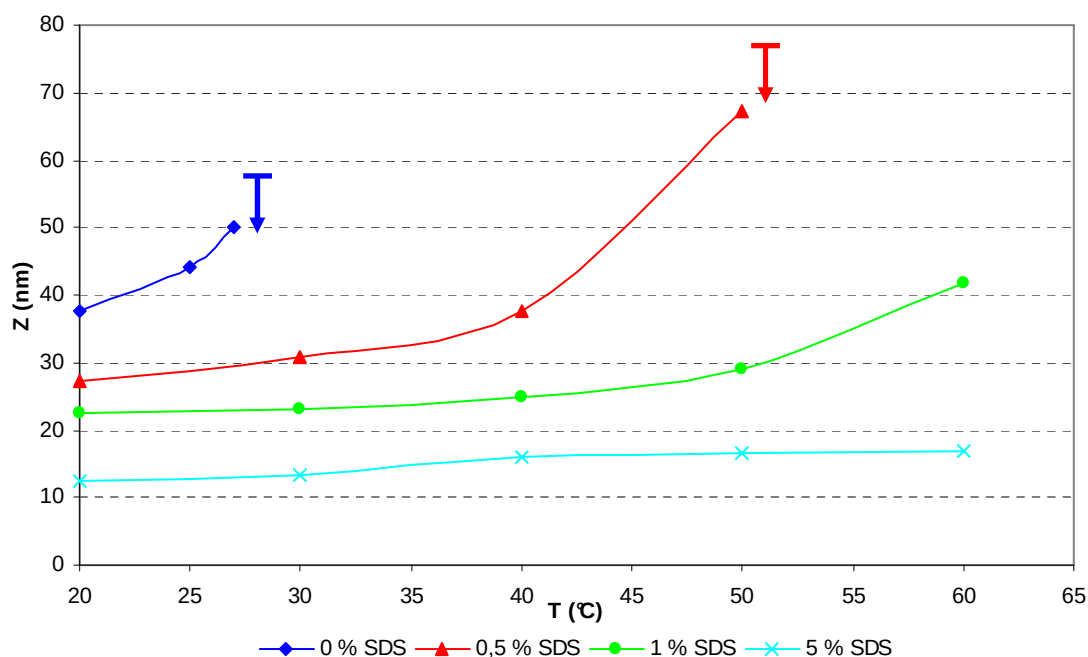


Figure IV-8 : Evolution de la valeur Z du complexe PVA-73-685/SDS à différentes concentrations en SDS par rapport au PVA en fonction de la température

De façon globale, on peut observer que Z a tendance à augmenter lorsque la température se rapproche de celle du point de trouble.

On peut donc admettre que dans cette zone de température proche du point de trouble, les espèces présentes (« chaînes libres » complexées, nanogels résiduels) ont tendance à s'associer par formation de liaisons d'hydrogène intermoléculaires.

Cette tendance apparaît également très nettement dans le **Tableau IV-8** pour un **PVA-78** et dans une moindre mesure seulement pour le **PVA-88**, qui vu son $\overline{DH}$ de 88 mole % ne forme pratiquement pas de complexe avec le SDS.

Tableau IV-8 : Ensemble des valeurs Z pour les PVA-73-685, PVA-76-720 et PVA-88-2200 à des concentrations en SDS de 1 et 5 % par rapport au PVA en fonction de la température

T (°C)	Z (nm)					
	PVA-73-685		PVA-76-720		PVA-88-2200	
	1 % SDS	5 % SDS	1 % SDS	5 % SDS	1 % SDS	5 % SDS
20	22,5	12,3	33,2	22,4	25,6	26,0
30	23,0	13,4	37,0	26,9	28,1	27,1
40	24,8	15,9	41,5	32,2	30,5	30,2
50	29,1	16,1	45,4	38,1	32,4	31,9
60	41,8	17,5	79,6	42,2	34,0	32,7
20 ^a	22,7	12,2	33,3	22,2	25,6	26,3

^a essai de réversibilité : chauffage à 60°C puis retour à 20°C.

Dans la limite des erreurs expérimentales, la réversibilité de ces systèmes en fonction de la température a été démontrée.

5. ETUDE DE PARAMETRES COMPLEMENTAIRES

En plus des paramètres que nous venons de passer en revue, il apparaît que la formation de complexes entre polymères hydrosolubles et tensioactifs anioniques peut être influencée par la nature du tensioactif anionique et par l'adjonction d'électrolytes. Ce sont donc ces deux paramètres que nous nous proposons d'examiner brièvement pour vérifier leur influence sur la désagrégation des *nanogels* de PVA.

5.1. Etude de l'influence de NaCl sur la complexation

D'après les premiers travaux de Saito ¹⁰ en 1969, suivis de ceux de Eagland et Crowther ¹¹ en 1991, il est apparu que l'addition d'électrolytes, en modifiant la structure de l'eau, peut avoir une influence sur la solubilité des PVA, donc sur le point de trouble. Cet effet a été montré par Saito ¹⁰ pour des PVA pour lesquels l'addition de NaCl conduit à une diminution du point de trouble. Un effet similaire a été mis en évidence par Eagland et Crowther ¹¹, qui ont montré de plus que la réduction du point de trouble peut être corrélée,

non à la teneur totale en acétate, mais plutôt aux longueurs relatives des séquences acétate et hydroxyle.

Aucun de ces auteurs n'a cependant examiné, l'influence des électrolytes sur les caractéristiques des *nanogels*, ni l'action combinée de NaCl et du SDS sur les PVA.

Sachant que les électrolytes peuvent avoir une action notable sur la micellisation de SDS, comme montré par exemple par Corti et Degiorgio ¹² et par Mazer et al. ¹³, il était intéressant :

- de déterminer dans un premier temps par DLS la taille des micelles de SDS seul,
- de confirmer ensuite pour le PVA-73-685, d'une part la décroissance du point de trouble en présence de NaCl et d'autre part d'évaluer les variations de taille des *nanogels* induites par adjonction de NaCl,
- de montrer l'action combinée de SDS et de NaCl sur le point de trouble et sur les caractéristiques granulométriques des *nanogels*.

Pour la taille des micelles de SDS, déterminée à 20°C et une concentration molaire en NaCl de 0,15 molaire, on trouve ainsi un diamètre hydrodynamique D_v de 4,5 nm pour une concentration de 1 % massique de SDS, soit 0,00287 molaire, en rappelant que la C.M.C du SDS dans ces conditions est de 0,001 molaire ¹². Cette valeur de 4,5 nm est donc en bon accord avec celle de 5,1 nm déterminée à 25°C par Corti et Degiorgio ¹² dans les mêmes conditions que les nôtres.

L'action combinée du SDS et du NaCl sur le point de trouble conduit à une situation antagoniste. En effet, l'augmentation de la concentration en SDS a tendance à déplacer le point de trouble vers des températures plus élevées, tandis que l'accroissement de la concentration en NaCl diminue le point de trouble. Cette situation est illustrée par le **Tableau IV-9**.

Tableau IV-9 : Points de trouble pour le PVA-73-685 à une concentration massique de 1 % en fonction de la concentration en NaCl et en SDS par rapport au PVA

[SDS] (%)	P _T (°C)		
	0 M NaCl	0,05 M NaCl	0,1M NaCl
0	28,0	27,0	25,0
1	68,0	26,5	25,0
5	>80	26,5	24,5

D'après ce tableau on met en évidence, aussi bien en absence qu'en présence de SDS à des concentrations respectivement de 1 et 5 % par rapport au PVA, que l'addition du NaCl conduit à une très nette décroissance du point de trouble.

On peut donc noter le rôle prédominant du NaCl par rapport au SDS. Le sel a un effet notable sur les liaisons d'hydrogène intra- et intermoléculaires au niveau du PVA ainsi que sur le taux de dissociation du SDS ¹⁰.

Pour ces mêmes solutions nous avons examiné leurs caractéristiques granulométriques à une température inférieure au point de trouble. Dans le **Tableau IV-10** sont données les valeurs Z de ces systèmes déterminées à 20°C.

Tableau IV-10 : Ensemble des valeurs Z du PVA-73-685 à une concentration massique de 1 % en fonction de la concentration en NaCl et en SDS par rapport au PVA à 20°C

[SDS] (%)	Z (nm)		
	0 M NaCl	0,05 M NaCl	0,1 M NaCl
0	37,5*	38,9*	40,4*
1	22,5	39,0*	40,5*
5	12,3	31,4	34,5

* systèmes bimodaux, les autres étant monomodaux

D'après ce tableau il apparaît :

- qu'en absence de SDS on assiste à une légère augmentation de Z avec des concentrations croissantes en NaCl, la distribution en taille restant bimodale,
- qu'à une concentration de 1 % de SDS par rapport au PVA et en présence de NaCl on passe d'une distribution initialement monomodale à des distributions bimodales en taille avec augmentation de la valeur Z,
- qu'à une concentration de 5 % en SDS par rapport au PVA, la valeur Z augmente avec la concentration en NaCl ; les distributions en taille restent monomodales pour toutes les concentrations en sel.

5.2. Etude du système PVA / Dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS)

Une comparaison entre SDS et SDBS était intéressante dans une première approche. En effet, à notre connaissance il n'existe pas de travaux concernant le système *PVA/SDBS*, bien qu'a priori le SDBS pourrait avoir certains avantages par rapport au SDS. Ainsi pour des applications nécessitant l'exposition prolongée aux températures élevées, le principal avantage du SDBS serait sa meilleure résistance à l'hydrolyse.

En vu de comparer les efficacités respectives du SDS et du SDBS quant à leur pouvoir désagrégeant des *nanogels* de PVA, nous avons fait appel au PVA-73-685, qui est le **PVA-73** le plus typique.

En premier lieu, nous avons donné sur la **Figure IV-9** l'évolution des distributions en taille à différentes concentrations en SDBS.

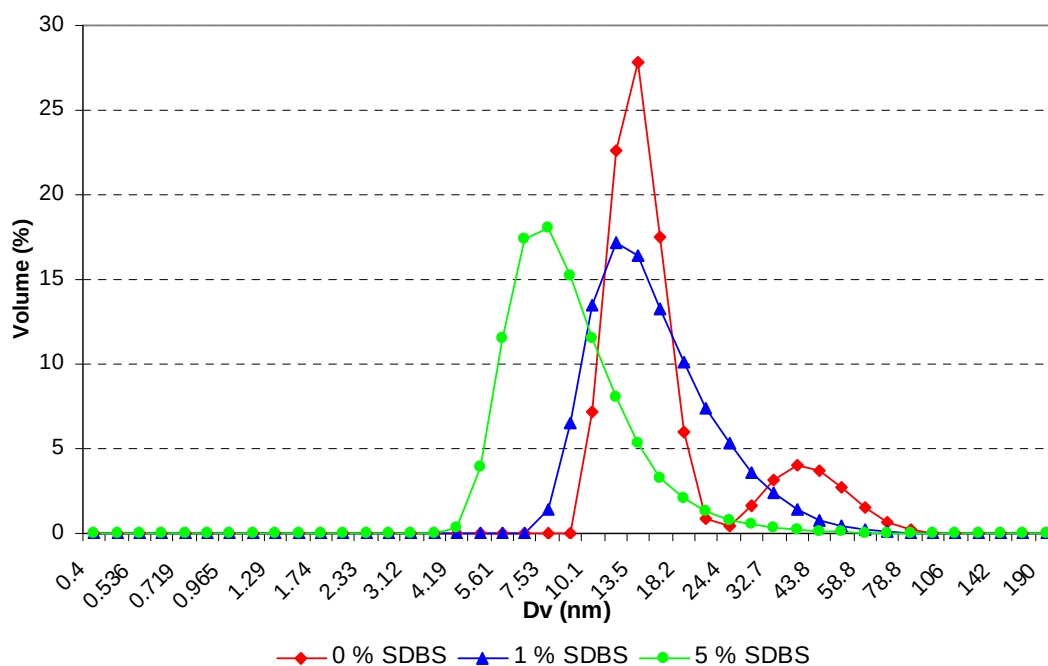


Figure IV-9 : Courbes de distribution des tailles en volume par DLS pour le PVA-73-685 à une concentration massique de 1 % en fonction de la concentration en SDBS par rapport au PVA à 20°C

Comme dans le cas du SDS, on peut noter qu'en partant d'un système bimodal initial, l'adjonction de concentrations croissantes en SDBS conduit à des distributions monomodales attribuables aux « chaînes libres » avec tout au plus un très faible « résidu » de *nanogels* de moindre taille.

Dans le **Tableau IV-11**, nous avons donc indiqué la valeur de D_v , ainsi que la valeur Z pour tenir compte de ce « résidu » de *nanogels*.

Tableau IV-11 : Caractéristiques granulométriques par DLS du PVA-73-685 à une concentration massique de 1 % en fonction des concentrations massique en SDBS par rapport au PVA à 20°C

	0 % SDBS		0,5 %	1 %	5 %	10 %
	<i>Nanogels</i>	« Chaînes libres »	SDBS	SDBS	SDBS	SDBS
D_v(nm)	39,8	14,2	28,6	15,8	9,8	7,7
Z (nm)		37,5	28,6	25,4	18,2	16,5

Dans les deux cas, on note bien la décroissance de taille en fonction de la teneur en SDBS.

Pour faciliter la comparaison entre SDBS et SDS, nous avons reporté sur la **Figure IV-10** l'évolution du Z en fonction des *concentrations molaires* en tensioactif.

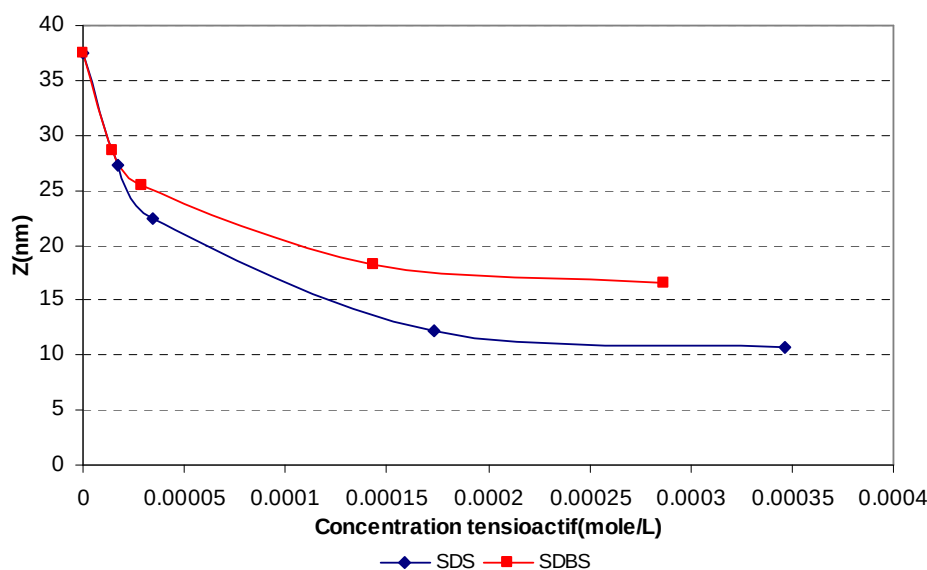


Figure IV-10 : Evolution de la valeur Z du PVA-73-685 à une concentration massique de 1 % en fonction de la concentration molaire en SDS et en SDBS à 20°C

Il apparaît ainsi nettement l'efficacité accrue du SDS par rapport au SDBS quant à leur action de désagrégation des *nanogels* de PVA.

6. DISCUSSION ET CONCLUSIONS

L'étude de l'interaction tensioactifs anioniques avec des PVA de différents $\overline{DH}$ a ainsi permis de confirmer :

- ✓ la formation de complexes en faisant appel pour la première fois à la DLS,
- ✓ la désagrégation des *nanogels*, observée par SEC aqueux, en accord avec les données d'Aladjoff et al. ¹,
- ✓ le déplacement du point de trouble vers des températures plus élevées, en fonction de la concentration en SDS, déterminé par turbidimétrie.

Notre contribution originale a consisté à mettre en évidence, en particulier par DLS :

- ☆ la désagrégation des *nanogels* en fonction de la concentration en SDS et des caractéristiques moléculaires des PVA pour passer d'une distribution en taille initiale bimodale à une distribution monomodale,
- ☆ l'évolution de la taille des complexes en fonction de la température et la réversibilité du processus,
- ☆ le rôle de la concentration en NaCl et son effet antagoniste avec le SDS,
- ☆ le comportement similaire du SDBS par rapport au SDS sur la désagrégation des *nanogels* de PVA.

En s'appuyant sur les données de la littérature on peut esquisser le mécanisme de complexation PVA/SDS. C'est ainsi que Nilsson ⁴, pour un système hydroxypropylméthyle cellulose/SDS, et Yan et al. ⁵, pour des copolymères acryliques hydrosolubles, ont montré qu'il existe une concentration critique d'association (C.A.C) qui correspond au début de la fixation de molécules de tensioactif sur la chaîne polymère. Il a par ailleurs été montré par différentes techniques, comme par exemple par RMN, calorimétrie, spectroscopie de fluorescence, que le début de fixation de SDS sur le polymère hydrosoluble, tel que le PEO ou la PVP, se produit à des concentrations nettement inférieures à celle de la C.M.C du tensioactif en absence de polymère ^{14,15}.

Sur la base de ces éléments de la littérature, nous sommes en mesure de proposer un schéma général sur l'interaction PVA/SDS en fonction du $\overline{DH}$ des PVA et de la concentration en SDS. Ce mécanisme donné par la **Figure IV-11** tient compte de la présence des *nanogels* formés par des « interactions hydrophobes – hydrophobes ».

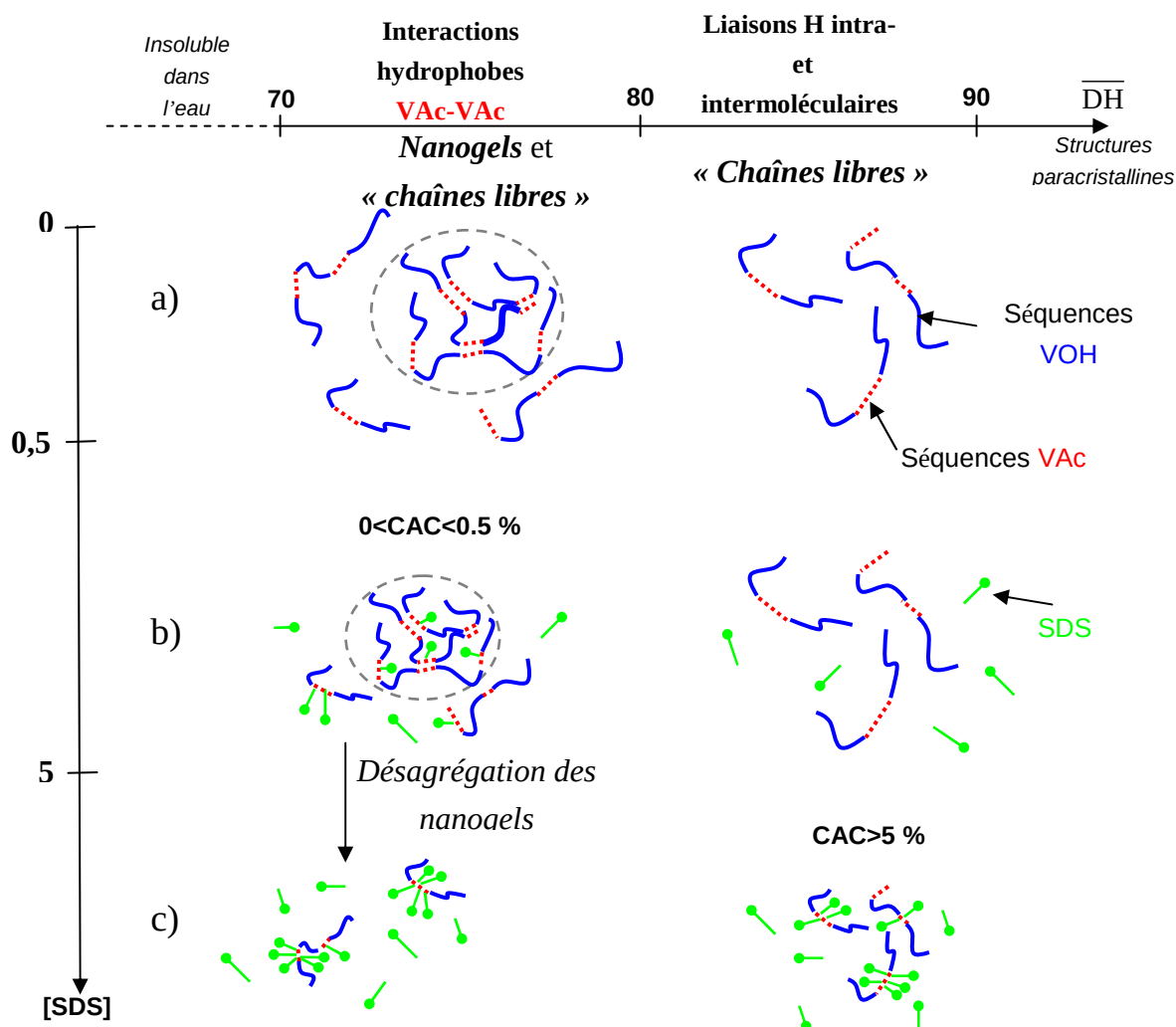


Figure IV-11 : Représentation schématique pour le mécanisme d'interaction entre PVA et SDS

Trois stades peuvent être envisagés en ce qui concerne le mécanisme d'interaction entre les PVA et le SDS.

Dans le stade (a), en absence de SDS, les PVA avec un $\overline{DH}$ compris entre 70 et 80 mole % comporte des « chaînes libres » et des nanogels, formés par des « interactions hydrophobes - hydrophobes » entre les chaînes les plus riches en acétate et de longueur moyenne des séquences acétate la plus élevée ; les solutions aqueuses des PVA avec un $\overline{DH}$ supérieur à 80 mole % comportent seulement des « chaînes libres ».

Dans le stade (b) les PVA avec un $\overline{DH}$ compris entre 70 et 80 mole % ont une concentration d'agrégation critique (C.A.C), qui représente la concentration à partir de laquelle les molécules de tensioactifs interagissent avec les séquences VAc, inférieure à 0,5 % SDS par rapport au PVA ; cette concentration marque le début de la désagrégation des *nanogels* par une diminution de taille. L'interaction préférentielle du SDS avec ces *nanogels* se traduit par l'augmentation de l'hydrophilie qui est à la base du phénomène de désagrégation.

Pour ce phénomène de désagrégation on passe progressivement, en fonction de la concentration en SDS, d'une distribution bimodale en taille à une distribution monomodale. Dans le cas des PVA avec un $\overline{DH}$ supérieur à 80 mole % aucune diminution de taille n'est observée dans cette fourchette de concentration.

Dans le stade (c) pour une concentration en SDS à partir de 5 % par rapport au polymère, tous les *nanogels* sont désagrégés pour générer des « chaînes libres » sous forme de complexe avec le SDS. A ces concentrations en SDS, la complexation pourrait être accompagnée, comme montré par Yan et al. ⁵ et par Nilsson ⁴, d'un phénomène de « clustering » intramoléculaire entraînant une réduction du volume hydrodynamique des chaînes. La diminution de η_{sp} que nous avons mise en évidence par viscosimétrie semble confirmer cette hypothèse. Pour les PVA de $\overline{DH} = 88$ mole % comportant initialement des « chaînes libres » et pour lesquelles seules des variations mineures de taille ont été observées par addition de SDS, on peut admettre que la complexation débute à des valeurs de C.A.C nettement plus élevées, qu'on peut estimer vers 5-10 % de SDS par rapport au PVA.

En définitive, il est apparu que dans la série des **PVA-73**, c'est le PVA-73-685 qui est le plus apte à former des complexes avec le SDS, compte tenu de sa valeur élevée de n_0^{VAc} . A une concentration donnée en SDS, c'est également pour ce PVA que la désagrégation des *nanogels* est la plus notable.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE IV

- ¹ **I. Aladjoff, H. Nilsson, C. Silvegren and B. Tornell**, *Poly (vinyl alcohol) polymers with a low degree of hydrolysis. I. Formation and dissociation of multimers in aqueous solution*, Acta Chem. Scand., (1982), 36, 259-266
- ² **I. Aladjoff, H. Nilsson, C. Silvegren and B. Tornell**, *Poly (vinyl alcohol) polymers with a low degree of hydrolysis. II. Complex formation with ammonium laurate and sodium lauryl sulfate*, Acta Chem. Scand., (1982), 36, 267-272
- ³ **E. Meehan, F.P. Warner, S.P. Reid, M. Patterson and J.V. Dawkins**, *Characterization of poly (vinyl alcohol) by liquid chromatographic techniques*, Int. J. Polym. Anal. Char., (1995), 2, 71-82
- ⁴ **S. Nilsson**, *Interactions between water-soluble cellulose derivatives and surfactants. 1. The HPMC/SDS/water system*, Macromolecules, (1995), 28, 7837-7844
- ⁵ **H. Yan, H. Kawamitsu, Y. Kushi, T. Kuwajima, K. Ishii and N. Toshima**, *Calorimetric study on interaction of water-soluble copolymers with ionic surfactant*, J. Colloid Interface Sci., (2007), 315, 94-98
- ⁶ **B. Cabane**, *Structure of some polymer-detergent aggregates in water*, J. Phys. Chem., (1977), 81, 1639-1645
- ⁷ **U. Nobbmann and A. Morfesis**, *Light scattering and nanoparticles*, Mater. Today, (2009), 12, 52-54
- ⁸ **M. Nakagaki and Y. Ninomiya**, *Colloid chemical studies on starching materials. VI. Viscometric studies of the interaction between polyvinyl alcohol and sodium dodecyl sulfate*, Bull. Chem. Soc. Jpn, (1964), 37, 817-821
- ⁹ **K.E. Lewis and C.P. Robinson**, *The interaction of sodium dodecyl sulfate with methyl cellulose and polyvinyl alcohol*, J. Colloid Polym. Sci., (1970), 32, 539-546
- ¹⁰ **S. Saito**, *Salt effect on polymer solutions*, J. Polym. Sci. Part. A: Polym. Chem., (1969), 7, 1789-1802
- ¹¹ **D. Eagland and N.J. Crowther**, *Influence of composition and segment distribution upon lower critical demixing of aqueous poly (vinyl alcohol-stat-vinyl acetate) solutions*, Eur. Polym. J., (1991), 27, 299-301
- ¹² **M. Corti and V. Degiorgio**, *Quasi-elastic light scattering study of intermicellar interactions in aqueous sodium dodecyl sulphate solutions*, J. Phys. Chem., (1981), 85, 711-717
- ¹³ **N.A. Mazer, G.B. Benedek and M.C. Carey**, *An investigation of the micellar phase of sodium dodecyl sulfate in aqueous sodium chloride using quasielastic light scattering spectroscopy*, J. Phys.Chem., (1976), 80, 1075-1084
- ¹⁴ **S.J. Bosco, H. Zettl, J.J. Crassous, M. Ballauff and G. Krausch**, *Interactions between methyl cellulose and sodium dodecyl sulfate in aqueous solution studied by single molecule fluorescence correlation spectroscopy*, Macromolecules, (2006), 39, 8793-8798

- ¹⁵ **A.M. Blokhus and K. Klok**, *Interactions between poly(ethylene oxide) and sodium alkylcarboxylates as studied by conductivity and gel permeation chromatography*, J. Colloid Interface Sci., (2000), 230, 448-451

Chapitre V: FRACTIONNEMENT : REPARTITION DES NANOGELS

1. Procédure expérimentale.....	122
2. Caractérisation des fractions	123
2.1. Caractérisation des phases en présence – Limites de séparation de phase	124
2.2. Caractérisation des fractions par RMN.....	127
2.3. Caractérisation des fractions par SEC	129
2.4. Caractérisation des fractions par viscosimétrie.....	130
2.5. Caractérisation des fractions par DSC	131
2.6. Conclusions.....	132
3. Mise en évidence des nanogels dans les différentes fractions – Formation de complexes avec du SDS.....	133
3.1. Caractérisation des fractions par leur point de trouble	133
3.2. Caractéristiques granulométriques des différentes fractions	135
3.2.1. <i>Caractéristiques granulométriques des fractions en absence de SDS</i>	136
3.2.2. <i>Caractéristiques granulométriques des fractions en présence de SDS</i>	142
4. Fractionnement d'un complexe PVA/SDS	145
4.1. Caractéristiques moléculaires des phases en présence	147
4.2. Caractéristiques granulométriques des fractions par DLS.....	148
4.3. Hypothèse sur la composition des <i>nanogels</i> : répartition du SDS sous forme de complexe	149
5. Discussion et conclusions.....	153

Dans les chapitres précédents, nous avons pu mettre en évidence la présence d'une fraction *nanogel* dans les échantillons de PVA, dont la proportion est nettement plus importante pour les PVA de faible $\overline{DH}$, soit de l'ordre de $\overline{DH} = 73$ mole %. Or il a été démontré par différents auteurs, dont Lerner et Alon ¹, Zilberman et al. ² ainsi que par Dawkins et al. ³ que les PVA présentent une polydispersité en *masse molaire* et en *composition*. C'est ainsi que Dawkins et al. ³ ont montré par chromatographie liquide de haute performance (HPLC) qu'un PVA de degré d'hydrolyse moyen $\overline{DH} = 73$ mole %, comporte des chaînes dont les $\overline{DH}$ s'échelonnent de 65 à 85 mole %.

Comme il est a priori difficile de séparer directement les *nanogels* des « chaînes libres », si ce n'est peut-être par ultra-centrifugation, il était intéressant de vérifier les teneurs et les caractéristiques des *nanogels* dans les différentes fractions d'un PVA. Pour ce faire, nous avons eu recours à la technique de « *fractionnement par point de trouble* » (cloud point fractionation) bien documentée dans la littérature pour le fractionnement en masse molaire d'homopolymères ^{4,5}. Par la suite, cette technique a été préconisée par Lerner et Alon ¹ pour le fractionnement de copolymères du type PVA. Cette méthode a l'avantage, d'après ces auteurs, de pouvoir isoler des fractions de différentes compositions *avec une influence moindre de la masse molaire*.

Cette technique a été appliquée à la série de **PVA-73** pour laquelle les fractions volumiques en *nanogels* sont les plus élevées. Cette série, composée des PVA-73-685, PVA-73-650 et PVA-73-705, dont les $\overline{DPw}$ sont en plus très proches, devrait nous permettre d'établir des corrélations entre les caractéristiques des fractions et la longueur moyenne des séquences acétate n_0^{VAc} des PVA de départ.

Après une description détaillée du processus opératoire, nous examinerons les caractéristiques moléculaires des PVA contenus dans les différentes fractions, en faisant appel à la RMN, la SEC, la viscosimétrie et la DSC.

Le point principal de l'étude concernera ensuite la mise en évidence par DLS des *nanogels* dans chaque fraction. Leur caractérisation portera sur leur taille moyenne, sur leur fraction volumique et sur leur désagrégation par formation de complexes avec du SDS.

Cette étude sera complétée en appliquant le concept du « *fractionnement par point de trouble* » aux complexes PVA/SDS.

1. PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Le principe du « fractionnement par point de trouble » est schématisé sur la **Figure V-1**.

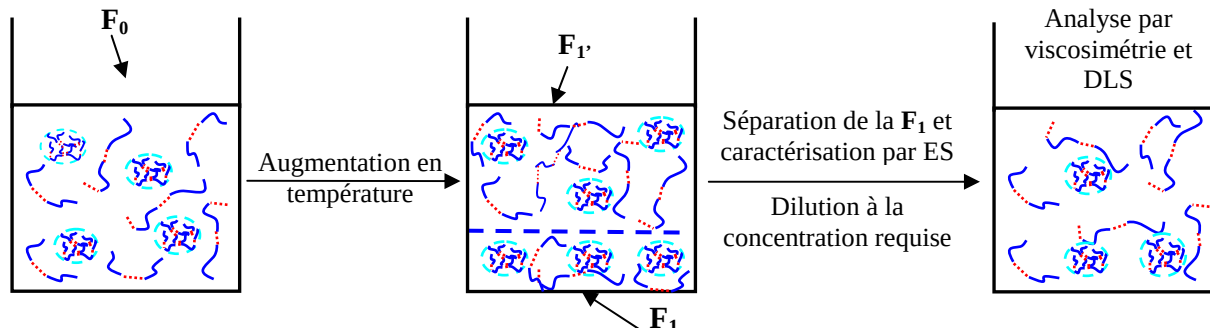


Figure V-1 : Principe du fractionnement par « point de trouble »

On part d'une solution aqueuse de PVA à une concentration donnée comportant comme nous l'avons démontré précédemment une certaine fraction volumique de *nanogels*. Cette solution, désignée par F_0 , se sépare en deux phases, un coacervat F_1 et une solution surnageante F_1' , par chauffage au-dessus de la température du point de trouble. Ces deux phases sont séparées à la température de fractionnement même, puis ramenées à 20°C en vue des différentes analyses après dilution si nécessaire.

Le fractionnement est ensuite effectué sur la fraction F_1' en augmentant la température. Cette fraction F_1' donne ainsi naissance à un coacervat F_2 et à la fraction F_2' , laquelle, après séparation de F_2 , est fractionnée à son tour par une nouvelle augmentation de température. On récupère le coacervat F_3 et la solution surnageante désignée par F_4 . L'ensemble de ces opérations est représenté de façon schématique sur la **Figure V-2**.

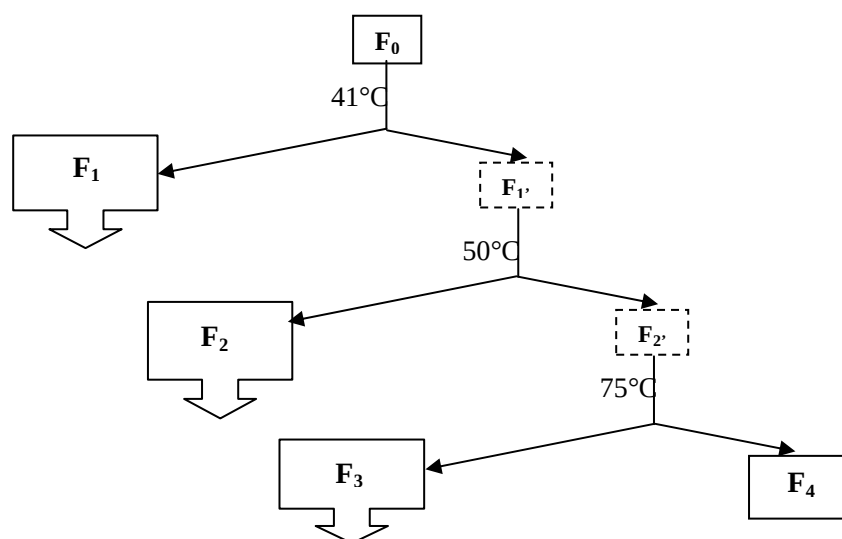


Figure V-2 : Représentation schématique des différentes étapes de fractionnement

Du point de vue pratique, ces opérations de fractionnement sont réalisées dans une ampoule à décanter en mettant en œuvre des solutions initiales de *PVA* à une concentration massique de 7,5 %, soit 7,50 g de *PVA* et 92,50 g d'eau distillée. Après solubilisation du polymère (24 heures sous agitation à température ambiante), les solutions sont placées dans une étuve thermostatée, dont la température peut être réglée à $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ près.

Après une série d'expériences préliminaires et en nous référant aux données de Lerner et Alon ¹, la première étape du fractionnement a été effectuée à 41°C , pendant 24 heures, suivie d'une opération à 50°C puis à 75°C . Bien que Lerner et Alon ¹ préconisent une durée de 3 heures pour chaque étape, nous avons préféré opérer pendant 24 heures, pour assurer une séparation de phase aussi complète que possible.

Chaque fraction isolée est caractérisée par :

- son extrait sec **ES**, déterminé par dessiccation sous vide partiel et par lyophilisation ; sachant que l'extrait sec a également été réalisé sur les fractions **F₁** et **F₂** par prélèvement d'une partie aliquote,
- sa masse, par *pesée des fractions*, sachant qu'une pesée est plus précise qu'une détermination de volume vu la viscosité relativement élevée des différents systèmes.

Chaque fraction, après dilution adéquate, est ensuite soumise aux diverses analyses (RMN, SEC, viscosimétrie, DLS).

2. CARACTERISATION DES FRACTIONS

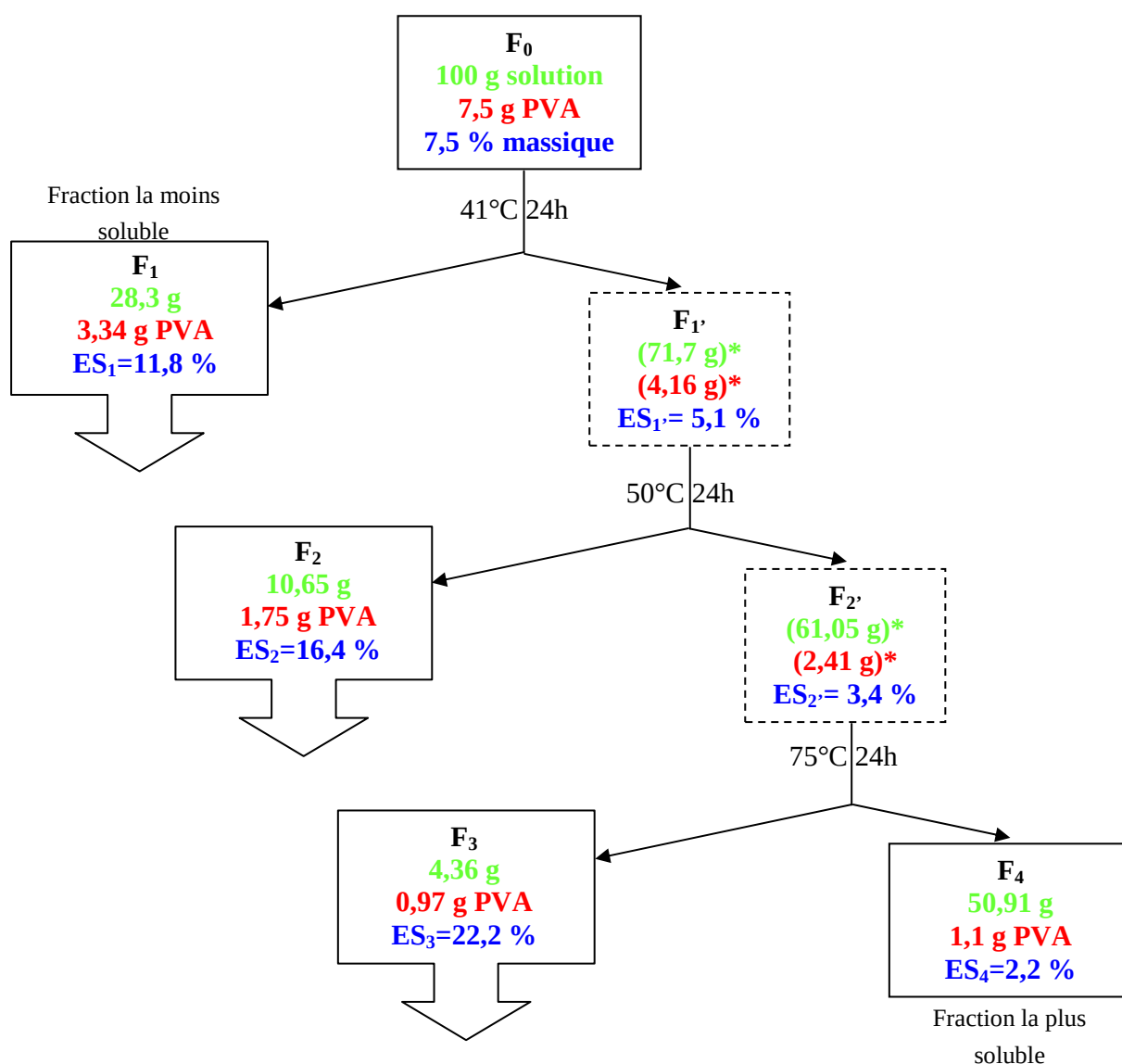
Dans une opération de fractionnement il importe de pouvoir suivre à chaque étape :

- la répartition des masses de solutions et de leur extrait sec en *PVA*, ce qui permet d'accéder à la concentration en *PVA* des phases en présence,
- les caractéristiques moléculaires du *PVA* dans chacune des fractions, à savoir leur $\overline{DH}$, $\overline{DPw}$, $[\eta]$, température de transition vitreuse T_g , en faisant appel aux techniques classiques de RMN, viscosimétrie et DSC.

2.1. Caractérisation des phases en présence – Limites de séparation des phases

Pour illustrer notre démarche, nous avons pris comme exemple typique le fractionnement du PVA-73-685.

Sur la **Figure V-3** nous avons représenté de façon synoptique les caractéristiques des phases en équilibre à une température donnée, soit F_1 et $F_{1'}$ à 41°C, F_2 et $F_{2'}$ à 50 ainsi que F_3 et F_4 à 75°C.



* les valeurs entre parenthèses sont obtenues par différence.

Figure V-3 : Caractéristiques des phases en équilibre pour les différentes fractions issues du PVA-73-685 aux différentes températures de fractionnement

En partant d'une solution initiale F_0 à 7,5 % massique en PVA, on peut ainsi noter qu'à 41°C, il se forme un coacervat F_1 de masse 28,3 g ayant un extrait sec ES_1 en PVA de 11,8 %. On en déduit que F_1 comporte 3,34 g de PVA par rapport aux 7,5 g initialement engagés.

Pour la fraction F_1 , en équilibre avec F_1 , on détermine l'extrait sec, soit $ES_1=5,1$ %, par prélèvement d'une partie aliquote de cette phase, laquelle est refractionnée à son tour en augmentant la température du système à 50°C.

Sur ce schéma on peut par ailleurs noter que ce sont les phases de coacervats F_1 , F_2 et F_3 qui sont les plus concentrées en PVA, typiquement de 11,8 à 22,2 % (masse/masse).

Un simple bilan des teneurs en PVA, montre qu'on a un taux de récupération de 95,5 %, à comparer avec 87,5 % pour le fractionnement opéré par Lerner et Alon¹ sur un PVA de caractéristiques similaires.

Avec ces données il est également possible de pouvoir esquisser le « *diagramme de phase température/concentration* » pour ce PVA. L'allure de ce diagramme est donnée par la **Figure V-4**.

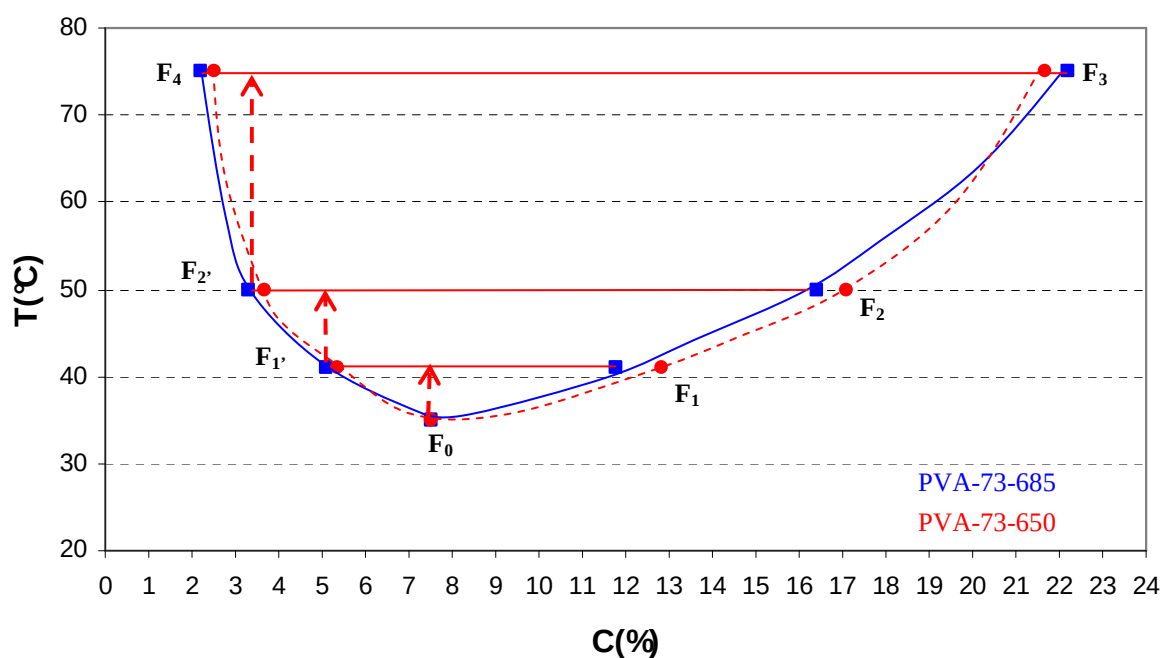


Figure V-4 : Diagramme de phase température/concentration pour les différentes fractions issues des PVA-73-685 et PVA-73-650

Cette figure illustre bien le fait que la LCST (lower critical solution temperature) pour une concentration de 7,5 % (masse/masse) de PVA se situe autour de 30-35°C.

En toute rigueur, ce type de diagramme de phase ne reflète pas complètement un équilibre thermodynamique comme on a l'habitude de le voir pour un fractionnement en masse molaire d'un homopolymère. En effet, dans le cas de cette étude qui avait également un but préparatif, la séparation des phases a pu être quelque peu incomplète du fait :

- de la concentration relativement élevée, soit 7,5 %, de la solution de départ,
- des viscosités élevées des fractions de coacervats,
- de la présence des *nanogels* formant des systèmes colloïdaux.

La même démarche a été adoptée pour le fractionnement des échantillons PVA-73-650 et PVA-73-705. Les caractéristiques des différentes phases sont récapitulées dans le **Tableau V-1**.

Tableau V-1 : Caractéristiques des phases en équilibre pour les différentes fractions issues des PVA-73-650 et PVA-73-705 aux différentes températures de fractionnement

T (°C)	Fractions	Caractéristiques	PVA-73-650	PVA-73-705
41	F ₁	g solution	22,43	24,93
		g PVA	2,89	2,88
		C % massique	12,9	11,6
50	F _{1'}	C % massique	5,4	5,5
	F ₂	g solution	9,96	11,02
		g PVA	1,71	1,75
		C % massique	17,1	15,9
	F _{2'}	C % massique	3,7	3,7
75	F ₃	g solution	4,57	4,88
		g PVA	0,99	1,07
		C % massique	21,7	21,9
	F ₄	g solution	58,14	54,4
		g PVA	1,45	1,34
		C % massique	2,5	2,4

Les seules différences significatives entre ces 2 échantillons (PVA-73-650 et PVA-73-705) et le PVA-73-685 se situent au niveau de la fraction F₁. Pour le coacervat correspondant à cette fraction, on peut noter que sa masse est plus importante, soit 28,3 g, que celles obtenues pour la fraction F₁ du PVA-73-650 et PVA-73-705, soit respectivement

22,4 g et 25 g. La situation est inversée pour la fraction **F₄**, où la masse la plus élevée peut être notée pour l'échantillon PVA-73-650.

A titre indicatif, nous avons également reporté sur la **Figure V-4** les points correspondants aux différentes fractions des échantillons PVA-73-685 et PVA-73-650. De légères différences existent au niveau des fractions **F₁** et **F₂**, qui restent cependant dans les limites des erreurs expérimentales.

Dans le **Tableau V-2** nous avons récapitulé les pourcentages en masse des fractions récupérées par rapport à la masse initiale engagée.

Tableau V-2 : Pourcentages en masse w_i des différentes fractions issues des PVA-73-650, PVA-73-685 et PVA-73-705

Fractions	W _i (%)		
	PVA-73-650	PVA-73-685	PVA-73-705
F₁	38,5	44,5	38,4
F₂	22,7	23,3	23,3
F₃	13,2	12,9	14,3
F₄	19,3	14,6	17,8

Une différence nette peut être notée pour le PVA-73-685 par rapport aux deux autres. En effet le PVA-73-685 a la valeur w_i la plus élevée pour la fraction **F₁** et la moins élevée pour la **F₄**.

2.2. Caractérisation des fractions par RMN

En vue de déterminer le $\overline{DH}$ et les longueurs moyennes des séquences n_0^{VAc} et n_0^{VOH} de chacune des fractions, nous avons fait appel à la RMN ^{13}C comme spécifié au Chapitre II. L'ensemble de ces résultats est consigné dans le **Tableau V-3**.

Tableau V-3 : Valeurs de $\overline{DH}$, n_0^{VAc} et n_0^{VOH} des différentes fractions issues des PVA-73-650, PVA-73-685 et PVA-73-705 : valeurs obtenues par ^{13}C RMN

PVA	$\overline{DH}$ (% mole)	n_0^{VAc}	n_0^{VOH}
F0-PVA-73-650	73,2	3,6	9,4
F1	70,0	4,0	9,3
F2	70,9	3,9	9,3
F3	71,5	3,8	9,7
F4	79,9	2,9	11,5
$\Sigma *$	72,5	3,7	9,6
F0-PVA-73-685	72,5	4,3	10,3
F1	70,7	4,5	10,1
F2	71,5	4,1	10,1
F3	71,8	4,1	10,5
F4	79,4	3,0	11,5
$\Sigma *$	72,4	4,2	10,4
F0-PVA-73-705	73,0	3,8	9,5
F1	71,0	4,1	9,3
F2	71,1	4,0	9,3
F3	71,5	3,9	9,7
F4	79,9	2,9	11,6
$\Sigma *$	72,8	3,8	9,7

* Σ valeurs de bilan

Pour chacun des PVA, il apparaît :

- que les premières fractions, à savoir **F₁**, **F₂** et **F₃** ont une valeur de $\overline{DH}$ inférieure à celle de **F₀**, le produit de départ du fractionnement ; ceci signifie que les chaînes les plus riches en acétate précipitent tout d'abord pour former les coacervats ,
- que les $\overline{DH}$ augmentent légèrement, mais de façon significative, en passant de **F₁** à **F₃**,
- que la dernière fraction **F₄**, donc celle qui n'a pas précipité à 75°C, a une valeur de $\overline{DH}$ qui tend vers 80 mole %.

En accord avec les données de Lerner et Alon ¹, ceci est par conséquent une preuve que le fractionnement par point de trouble s'opère, du moins en partie, en fonction de la teneur en acétate.

En faisant le bilan des fractions **F₁** à **F₄** du point de vue $\overline{DH}$, soit $\Sigma DH = \frac{\sum w_i \overline{DH}_i}{\sum w_i}$ on obtient, en tenant compte des valeurs de w_i données dans la

Figure V-3 et le **Tableau V-2**, un très bon accord avec le degré d'hydrolyse des produits de départ.

Il est par ailleurs intéressant de noter que la fraction **F₁**, en particulier, présente une valeur de n_0^{VAc} supérieure à celle de **F₀**. Ceci indique que le fractionnement s'opère non seulement en fonction de $\overline{DH}$, mais dans une certaine mesure aussi en fonction de la longueur des séquences VAc.

2.3. Caractérisation des fractions par SEC

Rappelons que d'après Lerner et Alon ¹, le « *fractionnement par point de trouble* » de PVA est peu affecté par la masse molaire.

Pour vérifier cette conclusion, à laquelle ces auteurs sont arrivés par détermination des viscosités intrinsèques des fractions, nous avons soumis l'ensemble des échantillons fractionnés à une analyse par SEC.

A titre d'exemple, la **Figure V-5** montre la comparaison des chromatogrammes du produit de départ **F₀** et des fractions **F₁** et **F₄** analysées après réacétylation. On peut noter que **F₁** a une masse légèrement supérieure à **F₀**. La différence la plus marquée apparaît cependant pour la fraction **F₄**.

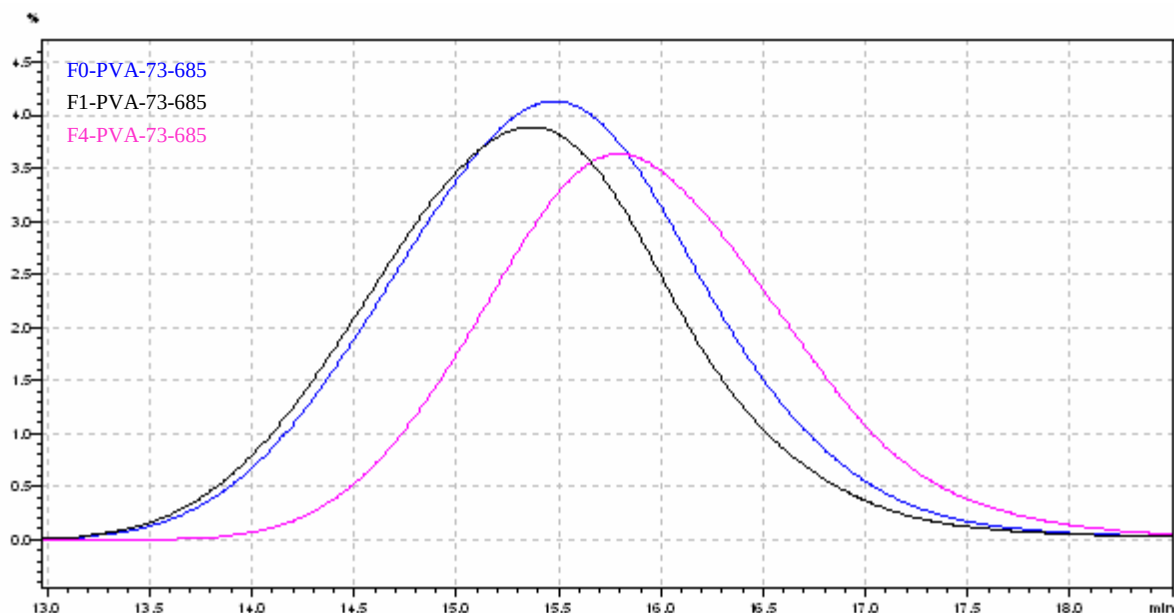


Figure V-5 : Superposition des chromatogrammes SEC des fractions **F₁** et **F₄** issues du PVA-73-685 ; **F₀** étant le PVA non fractionné

L'ensemble des résultats consignés dans le **Tableau V-4** montre que le fractionnement s'opère non seulement en $\overline{DH}$, mais également en $\overline{DPw}$.

Tableau V-4 : Valeurs des $\overline{DPw}$ et des $\overline{Mw_{PVAc}}$ des différentes fractions issues des PVA-73-650, PVA-73-685 et PVA-73-705 : valeurs obtenues par SEC

Fractions	PVA-73-650		PVA-73-685		PVA-73-705	
	$\overline{DPw}$	$\overline{Mw_{PVAc}}$	$\overline{DPw}$	$\overline{Mw_{PVAc}}$	$\overline{DPw}$	$\overline{Mw_{PVAc}}$
F₀	650	55550	685	58850	705	60600
F₁	720	62300	720	62200	810	69300
F₂	760	65000	740	63100	910	78700
F₃	600	51750	540	46600	570	49300
F₄	360	30000	360	30900	460	32200
Σ	640	55000	645	55500	730	62700

A titre indicatif, nous avons pu vérifier qu'en faisant le bilan des $\overline{DPw}$, des différentes fractions soit $\sum DP_w = \frac{\sum w_i \overline{DP_{wi}}}{\sum w_i}$, on arrive à une concordance très satisfaisante avec les valeurs correspondantes de **F₀**.

2.4. Caractérisation des fractions par viscosimétrie

Dans le but de comparer nos résultats à ceux de Lerner et Alon ¹, nous avons déterminé la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et le coefficient de Huggins k_H des fractions les plus significatives, à savoir les fractions **F₁** et **F₄**. Ces valeurs, avec rappel des caractéristiques de **F₀**, sont données dans le **Tableau V-5**.

Tableau V-5 : Valeurs des viscosités intrinsèques $[\eta]$ et des coefficients de Huggins k_H des différentes fractions issues des PVA-73-650, PVA-73-685 et PVA-73-705 à 20°C

Fractions	PVA-73-650		PVA-73-685		PVA-73-705	
	$[\eta]$	k_H	$[\eta]$	k_H	$[\eta]$	k_H
F₀	32,1	0,99	29,5	1,69	31,9	1,22
F₁	27,2	1,90	28,9	2,09	29,4	1,91
F₄	26,6	0,86	28,5	0,75	26,6	0,65

En accord avec Lerner et Alon ¹, on peut noter des variations peu marquées de $[\eta]$. En revanche, et comme noté également par ces auteurs, il apparaît nettement que le coefficient de Huggins est maximal pour la fraction **F₁**. La valeur élevée de k_H , proche de 2 pour la fraction **F₁**, est un indice caractéristique de la présence d'une proportion importante de *nanogels* dans cette fraction, comme nous avons pu le démontrer dans le Chapitre II.4.2.

La fraction **F₄**, avec des valeurs de k_H inférieures à 1, a un comportement typique de PVA de $\overline{DH}$ de l'ordre de 88 mole %, pour lesquels la teneur en *nanogels* est négligeable.

Ces résultats d'ordre qualitatif mettent donc en évidence que les *nanogels* sont concentrés dans les coacervats qui se forment aux températures les plus faibles du processus de fractionnement.

2.5. Caractérisation des fractions par DSC

Pour compléter la caractérisation des échantillons issus du fractionnement, nous avons fait appel à la DSC pour déterminer leur T_g , suivant le processus expérimental décrit au Chapitre II.5.2.

Les valeurs des T_g ainsi obtenues pour les différentes fractions à l'état solide, après lyophilisation sont regroupées dans le **Tableau V-6**.

Tableau V-6 : Valeurs des Tg des différentes fractions issues des PVA-73-650, PVA-73-685 et PVA-73-705 : valeurs obtenues par DSC

Fractions	Tg (°C)		
	PVA-73-650	PVA-73-685	PVA-73-705
F₀	64	59	62
F₁	58	57	57
F₂	59	60	58
F₃	61	61	60
F₄	67	67	71

Pour tous les échantillons, on note une montée régulière de la Tg en passant de **F₁** à **F₄**, ce qui confirme la diminution de la teneur en acétate, déjà mise en évidence par RMN.

2.6. Conclusions

Rappelons que l'objectif de ce chapitre était de suivre à chaque étape du fractionnement, d'une part l'évolution du pourcentage massique de coacervat et d'autre part les caractéristiques, en particulier celles du type moléculaire, de chacune des fractions ainsi isolées.

Le sens de variation de ces caractéristiques pour les fractions **F₁** à **F₄** est représenté de façon synoptique dans le **Tableau V-7**, pour le PVA-73-685, sachant que les mêmes tendances ont été observées pour les deux autres PVA.

Tableau V-7 : Comparaison de la première et de la dernière fraction issues du PVA-73-685 : sens de variation des caractéristiques moléculaires

Fractions	w _i (%)	RMN		SEC	Viscosité	DSC
		$\overline{DH}$ (%)	n ₀ ^{VAc}	$\overline{DP_w}$	k _H	Tg (°C)
F₁	44,5	70,7	4,5	720	2,09	57
F₄	14,6	79,4	3	360	0,75	67

A ce niveau, les seules différences marquantes entre ces 3 types de PVA concernent :

- la fraction massique w_i qui est la plus importante pour le PVA-73-685,
- la longueur moyenne des séquences acétate n_0^{VAc} qui est la plus élevée pour la fraction F_1 du PVA-73-685.

3. MISE EN EVIDENCE DES NANOGELS DANS LES DIFFERENTES FRACTIONS – FORMATION DE COMPLEXES AVEC DU SDS

Dans les paragraphes précédents, les caractéristiques moléculaires, en particulier le $\overline{DH}$ et le $\overline{DPw}$ des différentes fractions, ont été déterminées.

A ce stade, il est donc intéressant d'examiner de plus près la répartition des *nanogels* dans les différentes fractions, en faisant appel à l'analyse par DLS.

Au préalable cependant, et dans une approche plus globale des caractéristiques des fractions, nous avons déterminé leurs points de trouble en absence et en présence de SDS.

3.1. Caractérisation des fractions par leur point de trouble

Dans le Chapitre III.2.2 il a été montré qu'on peut faire appel, soit à la turbidimétrie, soit à la DLS pour déterminer le point de trouble d'une solution aqueuse de PVA à une concentration de 1 % massique. Dans la suite de l'étude nous avons essentiellement utilisé la DLS qui permet d'accéder au point de trouble en suivant en parallèle l'évolution de la taille en fonction de la température.

La **Figure V-6** montre à titre d'exemple l'évolution de valeur Z en fonction de la température du PVA-73-685 initial et de ses différentes fractions.

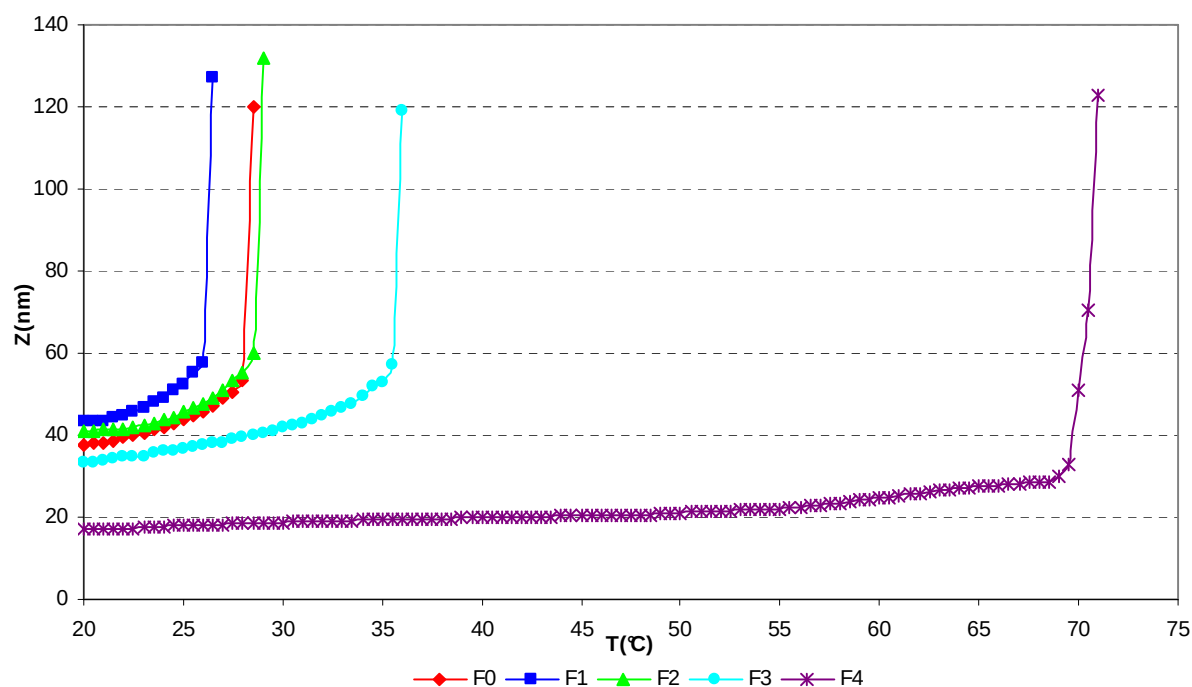


Figure V-6 : Evolution de la valeur Z en fonction de la température pour les différentes fractions issues du PVA-73-685 à une concentration de 1 % massique

L'ensemble des valeurs des points de trouble est consigné dans le **Tableau V-8**.

Tableau V-8 : Ensemble des points de trouble pour les différentes fractions issues des PVA-73-650, PVA-73-685 et PVA-73-705 à une concentration de 1 % massique

Fractions	P _T (°C)		
	PVA-73-650	PVA-73-685	PVA-73-705
F ₀	28,5	28,0	28,5
F ₁	26,5	26,5	26,5
F ₂	28,0	28,0	28,0
F ₃	35,0	35,0	35,0
F ₄	68,5	70,5	68

Il est intéressant de noter que le point de trouble se déplace vers les plus hautes températures en passant de F₁ à F₄. Il est par ailleurs remarquable que pour F₁, on assiste à une légère diminution de la température de trouble par rapport à F₀, compte tenu de la différence de $\overline{DH}$ qui existe pour ces deux échantillons.

Dans le Chapitre IV.4.1 il a été démontré que par formation de complexe avec du SDS on assiste à un déplacement du point de trouble vers des températures plus élevées.

Il était par conséquent intéressant d'examiner l'action du SDS, à des teneurs fixes de 5 et de 1 % par rapport au PVA, sur les différents échantillons isolés par fractionnement.

Il est apparu d'emblée qu'à une concentration en SDS de 5 %, l'ensemble des points de trouble est déplacé à des valeurs supérieures à 80°C (qui est la limite fixée par notre dispositif expérimental). A 1 % de SDS par contre, on obtient dans l'intervalle 45 à 80°C les valeurs consignées dans le **Tableau V-9**.

Tableau V-9 : Points de trouble pour les différentes fractions issues des PVA-73-650, PVA-73-685 et PVA-73-705 en présence de SDS : concentration en SDS de 1 % massique par rapport au PVA

Fractions	P _T (°C)		
	PVA-73-650	PVA-73-685	PVA-73-705
F₀	47,5	68	48
F₁	53	65	53
F₂	66	74	63
F₃	75	77	80
F₄	>80	>80	>80

A même concentration en SDS de 1 % par rapport au PVA on note pour l'ensemble des échantillons une augmentation progressive de la température de point de trouble en passant de **F₁** à **F₄**. La différence très nette de comportement entre le PVA-73-685 et les deux autres apparaît non seulement pour le produit non fractionné **F₀**, mais également au niveau des fractions **F₁** et **F₂** à la même concentration en SDS.

3.2. Caractéristiques granulométriques des différentes fractions

Les caractéristiques des *nanogels* déterminés par DLS, à savoir leur distribution en taille, les tailles moyennes, ainsi que les fractions volumiques, seront examinées tout d'abord à titre d'exemple pour l'échantillon PVA-73-685.

L'objectif est de montrer comment les *nanogels* se répartissent dans les différentes fractions en fonction de leurs caractéristiques moléculaires.

L'étude sera ensuite étendue aux échantillons PVA-73-650 et PVA-73-705, ce qui devra nous permettre d'établir des corrélations entre les caractéristiques des *nanogels* et celles d'ordre moléculaire des PVA dont ils sont issus.

En dernier lieu on examinera le comportement des différentes fractions par formation de complexes avec le SDS.

3.2.1. Caractéristiques granulométriques des fractions en absence de SDS

Dans une première étape nous avons comparé les courbes de distribution des tailles en volume, aussi bien des *nanogels* que des « chaînes libres » dans les fractions en équilibre à une température donnée.

La **Figure V-7** montre ainsi les courbes de distribution pour les fractions F_1 et F_1' , qui correspondent respectivement au coacervat et la fraction surnageante de la première étape du fractionnement de l'échantillon PVA-73-685.

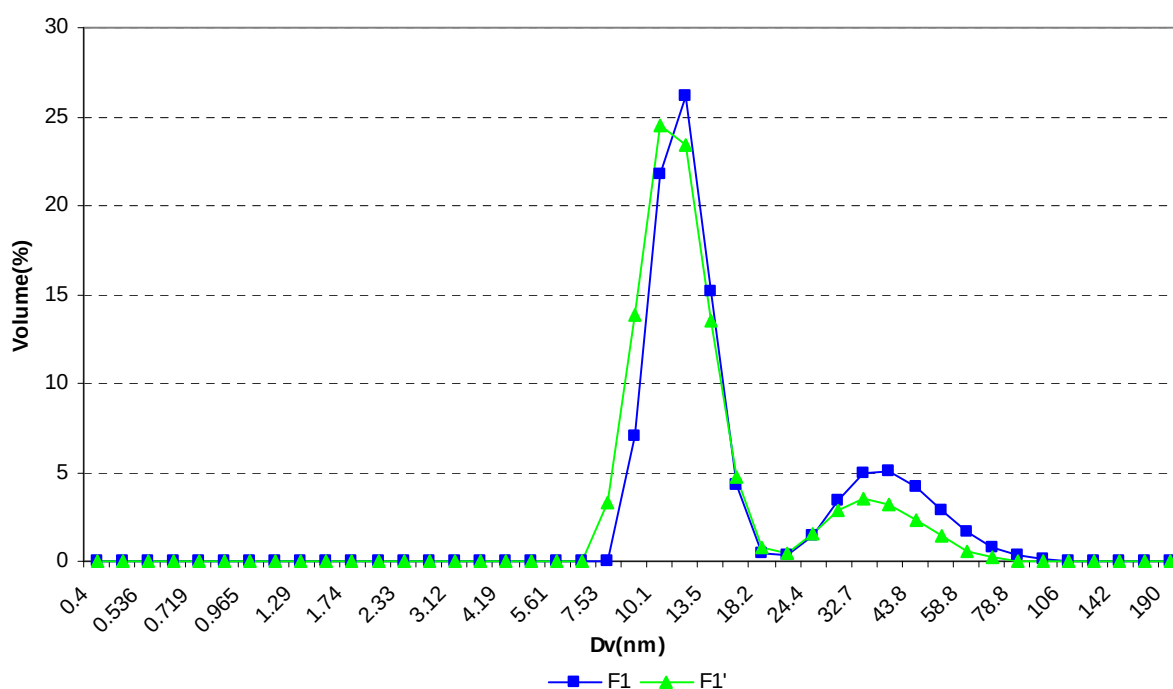


Figure V-7 : Courbes de distribution des tailles en volume par DLS pour le coacervat F_1 et le surnageant F_1' , issus du PVA-73-685 à une concentration massique de 1 % à 20°C

Sur cette figure il est intéressant de noter qu'on est en présence de distributions bimodales aussi bien pour le coacervat que pour la fraction surnageante, ce qui signifie que les *nanogels* sont présents dans le coacervat F_1 et dans la fraction surnageante F_1' . Il apparaît cependant nettement que le coacervat comporte une proportion plus importante de *nanogels* et de taille moyenne plus élevée que ceux présents dans F_1' . En ce qui concerne les « chaînes libres », on peut noter que celles présentes dans le coacervat ont une taille légèrement plus élevée que celles de la fraction surnageante. Il s'en suit que le processus de fractionnement par point trouble induit une séparation aussi bien au niveau des *nanogels* que des « chaînes libres ».

L'évolution des distributions des tailles en volume pour le coacervat aux différentes étapes du fractionnement est illustrée par la **Figure V-8** pour les fractions **F₁**, **F₃** et **F₄**. Pour la clarté de la figure nous n'avons pas reporté la distribution des tailles en volume de la fraction **F₂** qui est très similaire à celle de la fraction **F₁**.

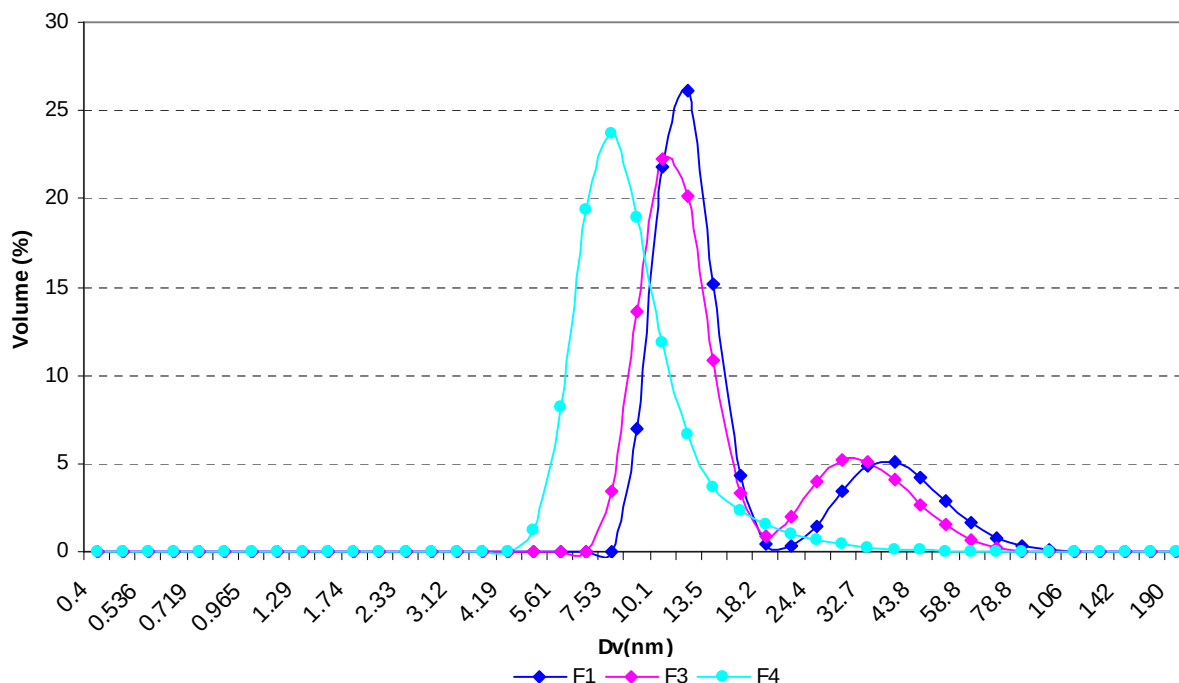


Figure V-8 : Courbes de distribution des tailles en volume par DLS des différentes fractions issues du PVA-73-685 à une concentration massique de 1 % à 20°C

Il apparaît ainsi un caractère nettement bimodal pour **F₁** et **F₃**, ce qui signifie que ces coacervats comportent toujours une certaine proportion de *nanogels*, mais dont la taille moyenne diminue en passant de **F₁** à **F₃**, c'est-à-dire au fur et à mesure que le fractionnement progresse. C'est ainsi que la dernière fraction **F₄** comporte essentiellement des « chaînes libres » avec une proportion négligeable de *nanogels*. Pour les « chaînes libres », il est clairement établi que leur taille va en décroissant, en fonction des étapes successives du fractionnement.

L'ensemble des caractéristiques granulométriques concernant le fractionnement du PVA-73-685 est donné dans le **Tableau V-10**.

Tableau V-10 : Caractéristiques granulométriques des différentes fractions issues du PVA-73-685 à une concentration massique de 1 % à 20°C

PVA-73-685	Z (nm)	Nanogels		« Chaînes – libres »	
		Fraction volumique (%)	Dv (nm)	Fraction volumique (%)	Dv (nm)
F₀	37,5	22,9	39,8	77,1	14,2
F₁	43,2	29,5	40,7	75,1	11,6
F_{1'}	33,3	15,8	36,1	84,2	12,3
F₂	41,2	26,7	39,2	73,3	12,1
F_{2'}	26,1	20,2	22,1	79,8	7,5
F₃	33,6	27,0	32,3	73,0	10,7
F₄	17,4	-	-	100	9,0

Pour les différentes fractions, nous avons fait figurer dans ce tableau :

- la valeur Z, qui est une caractéristique des tailles dans leur ensemble et qui est bien adaptée pour suivre l'évolution des systèmes bimodaux comportant à la fois des *nanogels* et des « chaînes libres »,
- la fraction volumique et le diamètre moyen en volume Dv des *nanogels* et des « chaînes libres ».

En ce qui concerne la valeur Z, on peut ainsi noter :

- une augmentation pour les fractions **F₁** et **F₂** par rapport à la valeur Z pour le PVA non fractionné,
- des valeurs systématiquement plus élevées pour les coacervats **F₁**, **F₂** et **F₃** en comparaison de celles des fractions surnageantes correspondantes **F_{1'}**, **F_{2'}** et **F₄**,
- une décroissance régulière au fur et à mesure de l'avancement du processus de fractionnement.

Des tendances similaires peuvent être relevées pour les caractéristiques des *nanogels*, aussi bien pour la fraction volumique que pour Dv, le diamètre moyen en volume. On remarque en effet :

- que le coacervat **F₁** comporte la fraction volumique la plus importante en *nanogels* dont la taille est aussi la plus élevée,

- que les fractions volumiques et les valeurs de D_v des coacervats F_1 , F_2 et F_3 sont systématiquement plus élevées que celles des fractions surnageantes correspondantes.

Pour les « chaînes libres », dont la fraction volumique se situe globalement au-dessus de 70 %, les valeurs de D_v , et donc des rayons hydrodynamiques, sont typiquement celles de macromolécules non associées comme démontré dans le Chapitre III.2.1.

Pour une évaluation globale du processus de fractionnement, il est possible à ce niveau de faire un bilan des caractéristiques granulométriques définies par les valeurs de Z .

Pour un ensemble de fractions, on peut admettre en première approximation que :

$$\sum Z = \frac{\sum w_i Z_i}{\sum w_i}$$

w_i et Z_i étant respectivement la fraction massique de PVA et la valeur de Z de chaque phase en présence.

Pour la première étape du fractionnement à 41°C conduisant aux fractions F_1 et F_1' , on trouve ainsi :

$$\sum Z = 43,2 \times 0,445 + 33,3 \times 0,555 = 37,7 \text{ nm}$$

ce qui est en parfait accord avec la valeur Z de F_0 , soit 37,5.

Le même type de calcul appliqué à l'ensemble des fractions, à savoir F_1 , F_2 , F_3 et F_4 conduit à une moyenne $\sum Z = 37,5 \text{ nm}$.

Sans entrer dans les détails, la même approche peut être faite pour les fractionnements des PVA-73-650 et PVA-73-705.

A titre d'illustration, la **Figure V-9** montre les courbes de distribution des tailles en volume pour le produit PVA-73-650 non fractionné F_0 et pour les deux fractions issues de la première étape de fractionnement à 41°C, soient les fractions F_1 et F_1' .

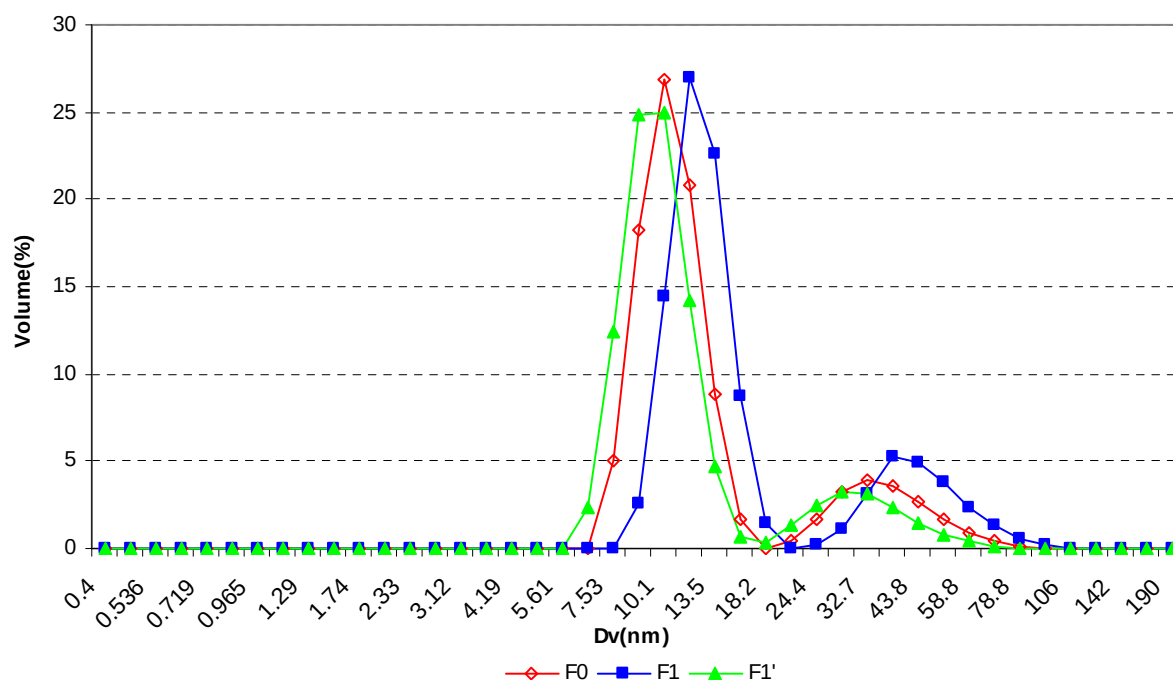


Figure V-9 : Courbes de distribution des tailles en volume par DLS pour le coacervat F_1 et le surnageant F_1' issus du PVA-73-650 à une concentration massique de 1 % à 20°C ; F_0 étant le PVA non fractionné

Comme pour l'échantillon PVA-73-685, on confirme le caractère bimodal des courbes de distribution avec la présence très nette des fractions de *nanogels*, dont la proportion est accrue dans le coacervat F_1 . La taille de ces *nanogels* de F_1 est supérieure à celles de F_0 et F_1' . Par ailleurs, le fait que la proportion de *nanogels* et de leur taille pour F_1 soient inférieures aux valeurs correspondantes relevées pour F_0 , montre nettement qu'on assiste à un fractionnement avec une certaine accumulation des *nanogels* dans les coacervats.

Le fractionnement en taille est également constaté au niveau des « chaînes libres ». Celles de plus faible rayon hydrodynamique se trouvent de façon prépondérante dans la phase surnageante F_1' .

L'évolution des distributions de taille en volume pour le coacervat aux différentes étapes du fractionnement est illustrée par la **Figure V-10** pour les fractions F_1 , F_3 et F_4 . Par souci de clarté, nous n'avons pas reporté sur cette figure la distribution pour la fraction F_2 .

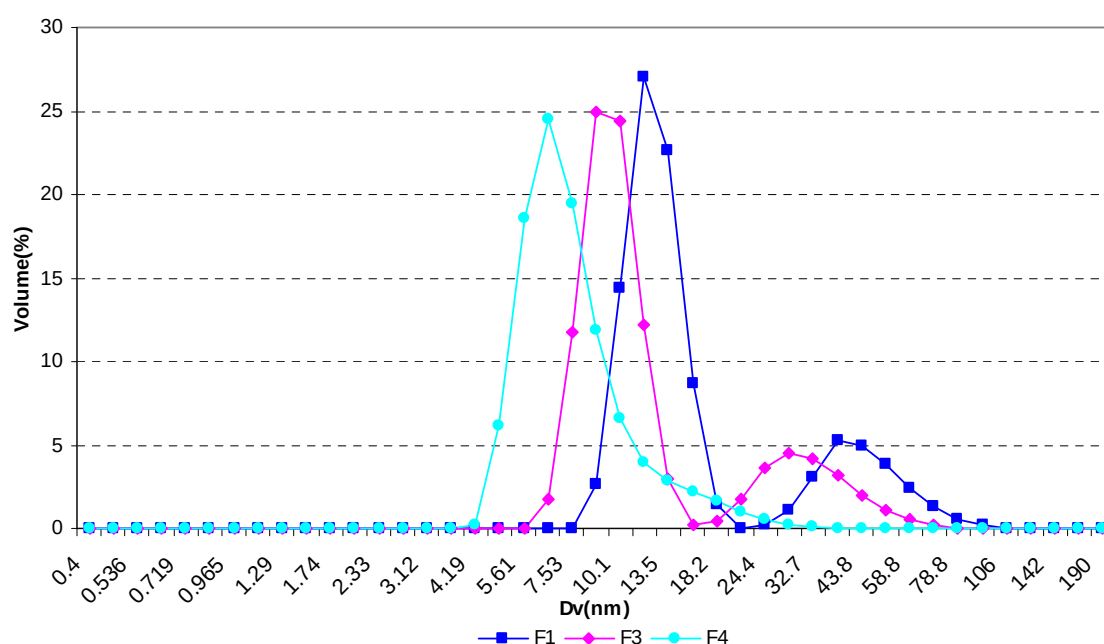


Figure V-10 : Courbes de distribution des tailles en volume par DLS des différentes fractions issues du PVA-73-650 à une concentration massique de 1 % à 20°C

Le même type d'évolution que pour le PVA-73-685 peut être observé dans le cas présent.

L'ensemble des caractéristiques granulométriques concernant le fractionnement de l'échantillon PVA-73-650 est donné dans le **Tableau V-11**.

Tableau V-11 : Caractéristiques granulométriques des différentes fractions issues du PVA-73-650 à une concentration massique de 1 % à 20°C

PVA-73-650	Z (nm)	Nanogels		« Chaînes – libres »	
		Fraction volumique (%)	Dv (nm)	Fraction volumique (%)	Dv (nm)
F ₀	39,6	18,0	38,0	82,0	11,4
F ₁	49,1	24,2	42,8	75,8	13,0
F _{1'}	32,1	15,5	32,4	84,5	9,7
F ₂	41,1	23,1	41,2	76,9	14,2
F _{2'}	29,1	10,1	27,9	89,9	9,1
F ₃	34,3	20,9	32,7	79,1	9,1
F ₄	18,8	-	-	100	8,1

Pour le PVA-73-650 on observe une diminution systématique de la fraction volumique des *nanogels*. Par ailleurs, une différence très nette peut être observée entre le PVA-73-685 et le PVA-73-650. En effet toutes les fractions de ce dernier comportent des proportions en *nanogels* plus faibles.

En dernier lieu, on trouvera dans le **Tableau V-12**, l'ensemble des caractéristiques granulométriques des fractions issues du fractionnement de l'échantillon PVA-73-705.

Tableau V-12 : Caractéristiques granulométriques des différentes fractions issues du PVA-73-705 à une concentration massique de 1 % à 20°C

PVA-73-705	Z (nm)	Nanogels		« Chaînes – libres »	
		Fraction volumique (%)	Dv (nm)	Fraction volumique (%)	Dv (nm)
F ₀	41,8	20,7	41,5	79,3	11,9
F ₁	49,3	26,3	44,2	73,7	14,9
F _{1'}	37,6	21,5	32,7	78,5	9,7
F ₂	42,3	25,0	43,7	75,0	16,7
F _{2'}	26,6	13,5	27,8	86,5	8,8
F ₃	36,5	-	-	100	25,5
F ₄	29,7	-	-	100	9,2

Là encore on peut observer les mêmes tendances que celles dégagées pour l'échantillon précédent. La seule différence significative se situe au niveau de la fraction F₃ pour laquelle on obtient par DLS une valeur de Dv = 25,5 nm pour les « chaînes libres », ce qui est manifestement surévalué.

Il n'est pas exclu que dans ce cas la fonction d'auto-corrélation n'a pas pu être traitée par le logiciel en tant que distribution bimodale, vu la proximité des tailles des deux populations.

Comme précédemment les bilans sur les valeurs Z des différentes fractions, aussi bien pour le PVA-73-650 et le PVA-73-705, ont pu être vérifiés.

3.2.2. Caractéristiques granulométriques des fractions en présence de SDS

Ayant démontré au Chapitre IV.2.3 que la complexation des PVA avec le SDS conduit à la désagrégation des *nanogels*, il était intéressant d'examiner ce comportement dans le cas des échantillons issus du fractionnement.

A titre d'illustration, la **Figure V-11** montre l'action du SDS, à des teneurs respectivement de 1 et 5 % massique par rapport au PVA, sur les distributions des tailles en volume de la fraction **F₁** du PVA-73-685 à 1 % massique en solution aqueuse.

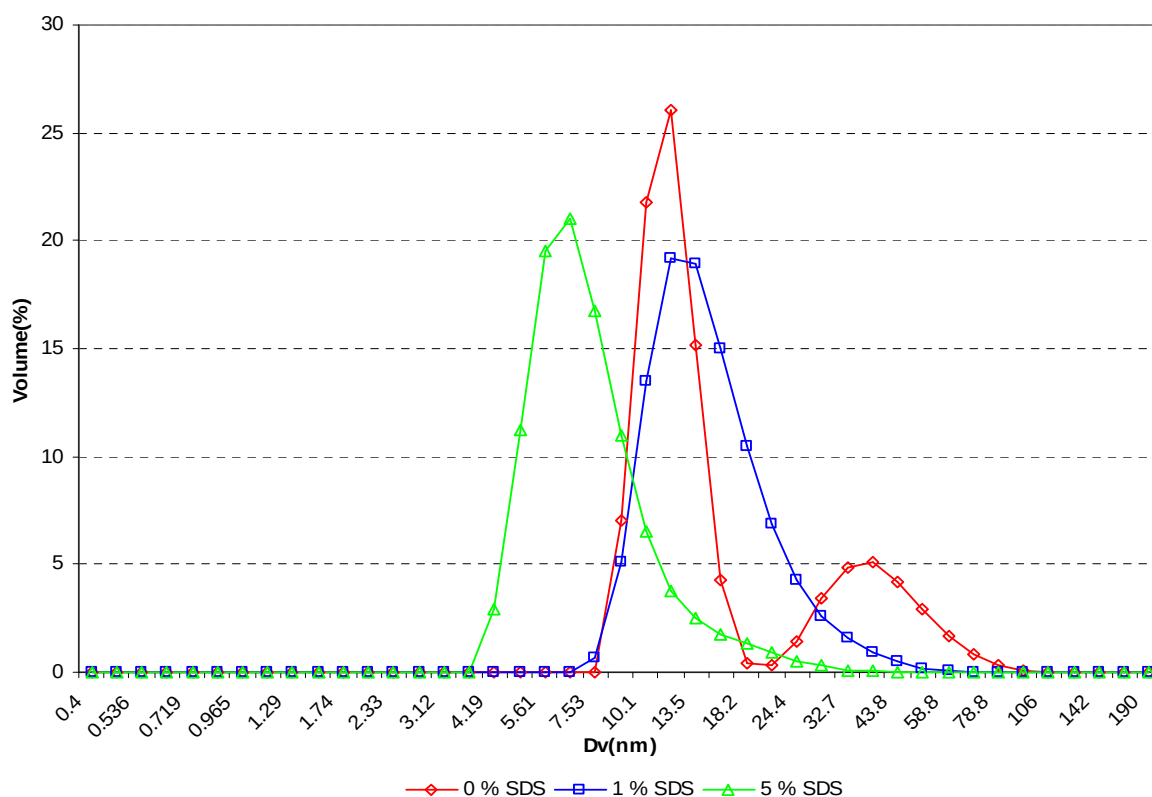


Figure V-11 : Courbes de distribution des tailles en volume par DLS pour la fraction F_1 issue du PVA-73-685 à une concentration massique de 1 % en fonction de la concentration en SDS par rapport au PVA à 20°C

Pour cette figure on peut noter un comportement très similaire à celui observé pour le PVA-73-685 non fractionné (Chapitre IV.2.3). En effet, pour une distribution initialement bimodale, l'addition de 1 % de SDS conduit à une distribution quasi monomodale avec disparition d'une part importante des *nanogels*. Le phénomène s'accroît avec 5 % de SDS où il ne reste qu'une infime partie des *nanogels*.

Le décalage de la courbe de distribution vers les faibles tailles à cette concentration en SDS de 5 %, peut très probablement être attribué, comme déjà signalé au Chapitre IV.2.3, à la complexation des « chaînes libres » par le SDS, qui s'accompagne d'une réduction de rayon hydrodynamique.

Dans le **Tableau V-13** sont résumées les données concernant les fractions **F₁** à **F₄** des 3 échantillons de PVA.

Tableau V-13 : Diamètres hydrodynamiques D_v des différentes fractions issues des PVA-73-650, PVA-73-685 et PVA-73-705 à des concentrations respectives de 1 et 5 % massique en SDS par rapport au PVA à 20°C

Fractions	Dv (nm)					
	PVA-73-650		PVA-73-685		PVA-73-705	
	1 % SDS	5 % SDS	1 % SDS	5 % SDS	1 % SDS	5 % SDS
F₁	19,3 ± 0,9	7,6 ± 0,7	16,6 ± 0,3	7,1 ± 0,5	20,3 ± 0,9	8,5 ± 0,3
F₂	16,2 ± 0,7	7,4 ± 0,5	13,8 ± 0,7	6,9 ± 0,6	17,9 ± 0,5	6,4 ± 0,3
F₃	14,7 ± 0,4	6,9 ± 0,3	14,1 ± 0,7	7,7 ± 0,3	15,3 ± 0,8	7,4 ± 0,4
F₄	8,3 ± 0,3*	7,8 ± 0,3	9,3 ± 0,2**	7,6 ± 0,3	8,4 ± 0,3***	8,6 ± 0,3

Valeur de D_v pour la fraction **F₄** en absence de SDS :

* 9,0 nm pour **F₄** du PVA-73-650 (cf. **Tableau V-10**)

** 8,1 nm pour **F₄** du PVA-73-685 (cf. **Tableau V-11**)

*** 9,2 nm pour **F₄** du PVA-73-705 (cf. **Tableau V-12**)

D'après ce tableau il apparaît que pour une concentration en SDS de 1 %, on assiste à une décroissance régulière de D_v en passant de **F₁** à **F₄**. Pour **F₄**, on tend, aux erreurs expérimentales près, vers des valeurs de D_v qui sont celles des « chaînes libres » de $\overline{DH}$ élevé.

A 5 % de SDS, et pour l'ensemble des fractions, on se situe vers une valeur de D_v comprise entre 7 et 8 nm, qui est l'ordre de grandeur des « chaînes libres » compte tenu de la réduction de leur rayon hydrodynamique par formation de complexe avec le SDS.

Pour compléter la démonstration de la variation de D_v pour les différentes fractions, on peut faire appel à la valeur Z, qui tient compte de la proportion et de la taille des nanogels encore présents à une concentration donnée en SDS.

Sur la **Figure V-12** sont représentées les valeurs de Z des fractions, **F₁** des 3 PVA en fonction de la teneur en SDS.

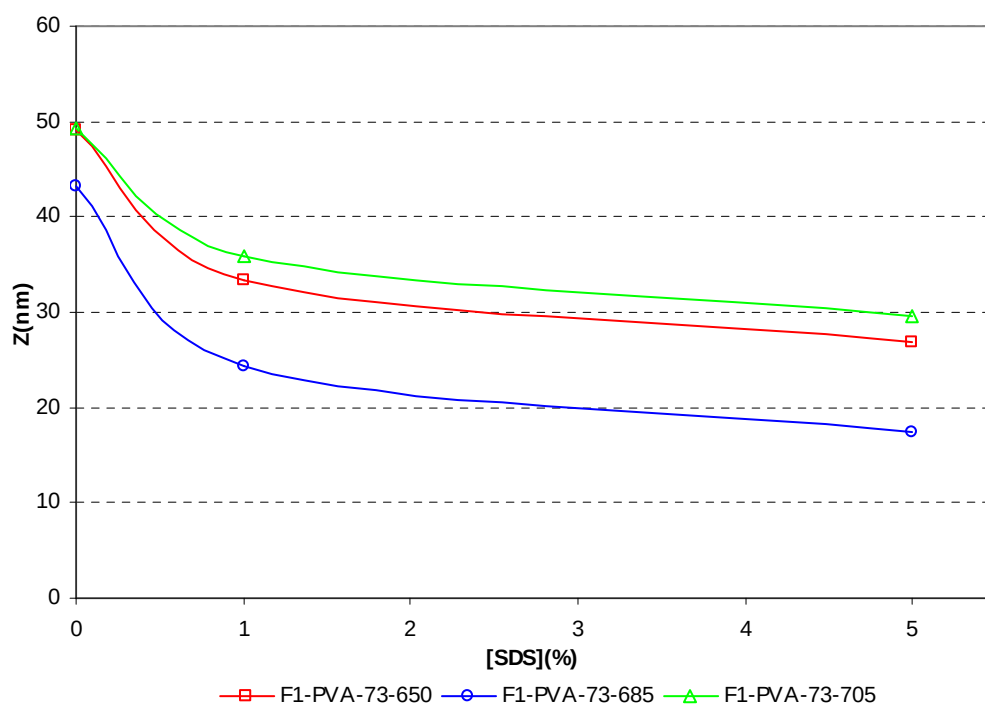


Figure V-12 : Evolution de la valeur Z pour la fraction F_1 issue des PVA-73-650, PVA-73-685 et PVA-73-705 à une concentration massique de 1 % en fonction de la concentration en SDS par rapport au PVA à 20°C

Comme pour les valeurs de D_v on peut noter la décroissance de Z en fonction de la teneur en SDS. Si les PVA-73-650 et PVA-73-705 ont des comportements très similaires, il apparaît que le PVA-73-685 se différencie des deux précédents, comme nous avons déjà pu l'observer au Chapitre IV.2.3 pour les PVA correspondants avant fractionnement.

4. FRACTIONNEMENT D'UN COMPLEXE PVA/SDS

Une approche originale du fractionnement de PVA polydisperse en masse et en composition, comportant en plus une certaine proportion de *nanogels*, consiste à opérer ce fractionnement sur du PVA préalablement complexé par du SDS.

En effet, ce type de complexation permet, non seulement de désagréger les *nanogels* initialement présents, tout en augmentant la solubilité en milieu aqueux des fractions de PVA les plus riches en VAc.

En absence de complexation du PVA, rappelons que le premier coacervat F_1 comporte les espèces les plus insolubles, à savoir celles de faible $\overline{DH}$ et dans une certaine mesure celles de masse molaire relativement élevée, en présence d'une proportion importante de *nanogels*.

Par complexation, les *nanogels* de cette fraction, initialement les *plus insolubles*, deviennent les *plus solubles* et devraient par conséquent se retrouver dans le surnageant de la dernière étape de fractionnement, avec les espèces de $\overline{DH}$ élevé voisin de 80 mole % comme montré précédemment pour la fraction **F₄**.

Si du point de vue théorique, ce procédé de fractionnement de complexes *PVA/SDS* est original et a priori séduisant, sa mise en pratique comporte cependant certaines limitations. En effet, comme la complexation du *PVA* par le *SDS* augmente le point de trouble du système, on réduit d'autant le domaine de température dans lequel le « *fractionnement par point de trouble* » peut être effectué.

On est donc amené à un compromis quant à la concentration en *SDS*. Ainsi, à une concentration de 5 % de *SDS* par rapport au *PVA* où l'ensemble des *nanogels* sont désagrégés, le fractionnement ne pourrait être opéré qu'à des températures supérieures à 100°C.

A l'opposé, à une concentration de 1 % de *SDS* par rapport au *PVA*, la zone de températures où le fractionnement peut être effectué sera plus large, typiquement entre 68 et 90°C, au détriment d'une faible proportion de *nanogels résiduels* de faible taille qui peut subsister à cette concentration en *SDS*.

Du point de vue expérimental, le fractionnement est opéré comme décrit au Chapitre V.1 avec les seules différences que la solution de départ comporte 1 % massique de *SDS* par rapport au *PVA* et que les températures de fractionnement sont respectivement de 78° et 85°C.

4.1. Caractéristiques moléculaires des phases en présence

Compte tenu de ces conditions expérimentales, nous examinerons successivement les caractéristiques moléculaires, par RMN et SEC, et celles granulométriques par DLS. Sur la base de ces données nous proposons une hypothèse quant à la composition des *nanogels*. Cette approche sera complétée en déterminant par RMN la répartition du *SDS* sous forme de complexe dans les différentes fractions.

Sur la **Figure V-13**, nous avons représenté de façon synoptique les caractéristiques des phases en équilibre à une température donnée, soit **FC₁** et **FC_{1'}** à 78°C, ainsi que **FC₂** et **FC₃** à 85°C.

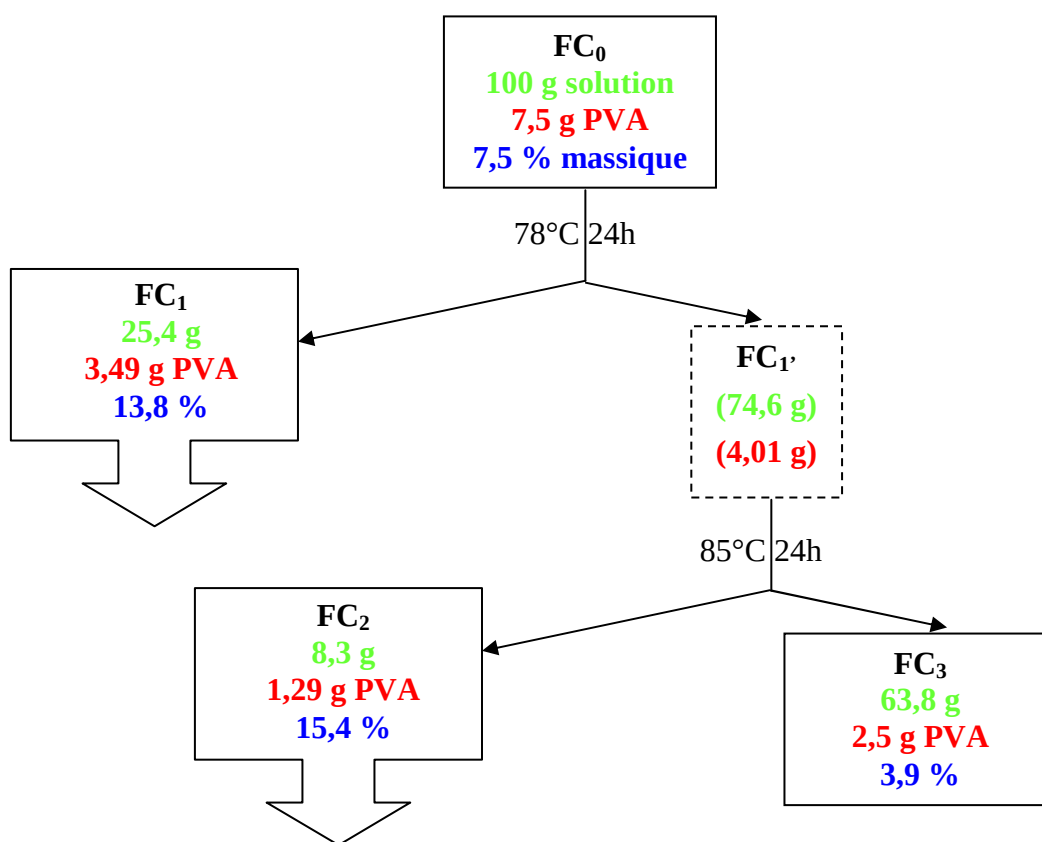


Figure V-13 : Caractéristiques des phases en équilibre pour les différentes fractions issues du complexe PVA-73-685/SDS aux différentes températures de fractionnement

Sur ce schéma on peut noter que ce sont les coacervats **FC₁** et **FC₂** qui sont les plus concentrés en PVA, soit respectivement 13,8 et 15,4 % (masse/masse).

Les caractéristiques moléculaires des espèces présentes dans les différentes phases sont par ailleurs récapitulées dans le **Tableau V-14**.

Tableau V-14: Caractéristiques moléculaires déterminées par RMN et SEC pour les différentes fractions issues du complexe PVA-73-685/SDS

Fractions complexe	$\overline{DH}$	n_0^{VAc}	$\overline{Mw}_{PVAc}$	$\overline{DPw}$
F₀	72,5	4,3	58850	685
FC₁	72,1	4,4	65 800	770
FC₂	71,9	4,4	56 900	660
FC₃	74,7	4,0	40 300	470
Σ	72,7	4,3	57350	650

D'après ce tableau, il apparaît :

- que les valeurs des $\overline{DH}$ ainsi que les longueurs moyennes des séquences acétate, soit n_0^{VAc} , des fractions **FC₁** et **FC₂** sont similaires,
- que le $\overline{DH}$ de **FC₃** par contre est nettement plus élevé, soit 74,7 %,
- que le $\overline{DPw}$ des fractions décroît en passant de **FC₁** à **FC₃**,
- que le bilan sur ces 3 fractions, aussi bien pour le $\overline{DH}$ que le $\overline{DPw}$ est en bon accord avec les valeurs correspondantes du PVA de départ.

4.2. Caractéristiques granulométriques des fractions par DLS

La **Figure V-14** montre l'évolution des distributions des tailles en volume des espèces présentes dans les différentes fractions.

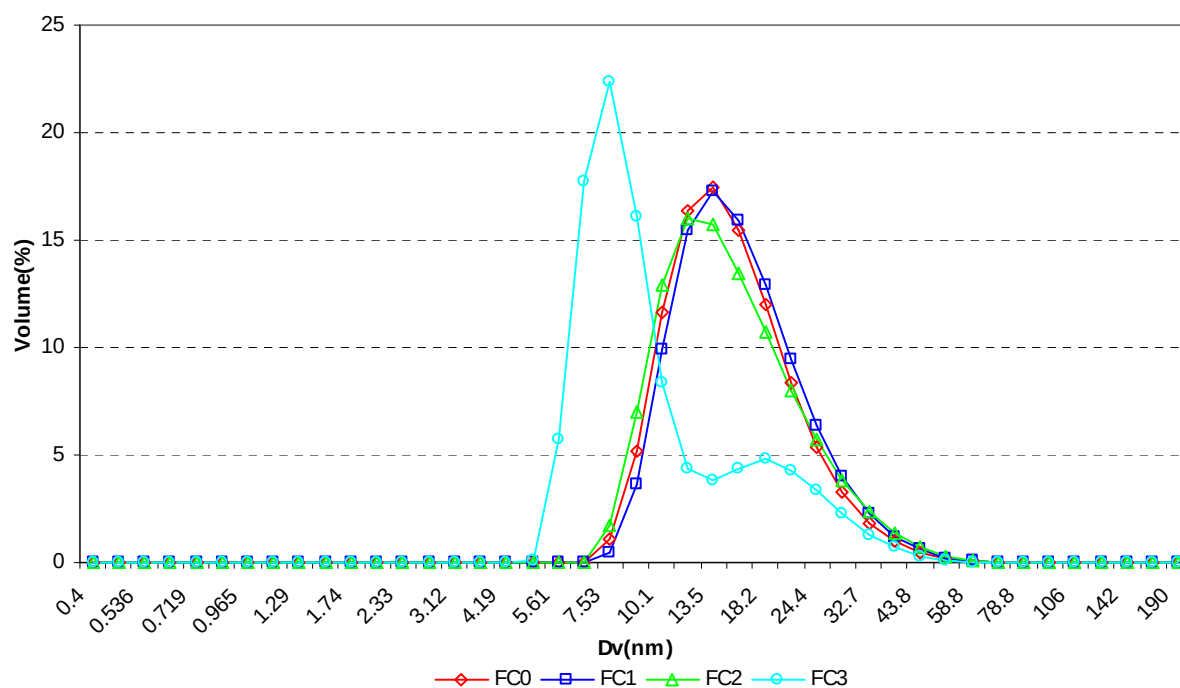


Figure V-14 : Courbes de distribution des tailles en volume par DLS des différentes fractions issues du complexe PVA-73-685/SDS à une concentration massique de 1 % à 20°C

Sur cette figure on peut noter la très grande similarité des courbes de distribution pour le système initial **FC₀** et les fractions **FC₁** et **FC₂**. On est bien en présence de distributions monomodales correspondant à des « chaînes libres » avec cependant une « traînée » aux plus fortes tailles. Cette « traînée » peut être attribuée à une fraction résiduelle de *nanogels*, incomplètement désagrégés à cette concentration de 1 % de SDS, comme montré en détail au Chapitre IV.2.3. Il est fort probable que ces *nanogels résiduels* soient stabilisés par complexation avec du SDS.

Le fait le plus remarquable est l'allure bimodale de la courbe de distribution de la fraction **FC₃**. On distingue en effet nettement vers les plus fortes tailles la population de *nanogels résiduels*, très probablement sous forme de complexes avec du SDS.

Le pic vers les plus faibles tailles peut être attribué aux « *chaînes libres* » de $\overline{DH}$ élevé, donc peu complexées par du SDS, comme nous avons pu le démontrer précédemment (Cf. Chapitre IV.2.3). Ces « *chaînes libres* » peuvent co-exister avec celles plus ou moins complexées par du SDS résultant de la désagrégation partielle des *nanogels*.

Les caractéristiques de ces 4 fractions sont données en détail dans le **Tableau V-15**.

Tableau V-15 : Caractéristiques granulométriques des différentes fractions issues du complexe PVA-73-685/SDS à une concentration massique de 1 % à 20°C

Fractions complexe	Z (nm)	Dv (nm)	Distribution
F₀	22,5	17,5 ± 0,5	Monomodale
FC₁	22,9	17,6 ± 0,6	Monomodale
FC₂	23,7	15,5 ± 0,8	Monomodale
FC₃	21,6	23,7 % - 21,7 76,3 % - 8,7	Bimodale
Σ	22,5	-	-

Dans la limite des erreurs expérimentales, les variations sur Z et Dv sont peu significatives pour les fractions **FC₁** et **FC₂**.

Pour **FC₃** par contre, dont la courbe de distribution des tailles en volume est bimodale, il apparaît que la population majoritaire correspond à une fraction volumique de l'ordre de 76 % avec une taille moyenne de 8,7 nm. Cette valeur de Dv est très similaire à celle de fraction **F₄**, de 9,0 nm, comme montré dans le **Tableau V-10**.

4.3. Hypothèse sur la composition des *nanogels* : répartition du SDS sous forme de complexe

La similitude des courbes de distribution des tailles en volume des fractions **F₄** et **FC₃** apparaît nettement sur la **Figure V-15**.

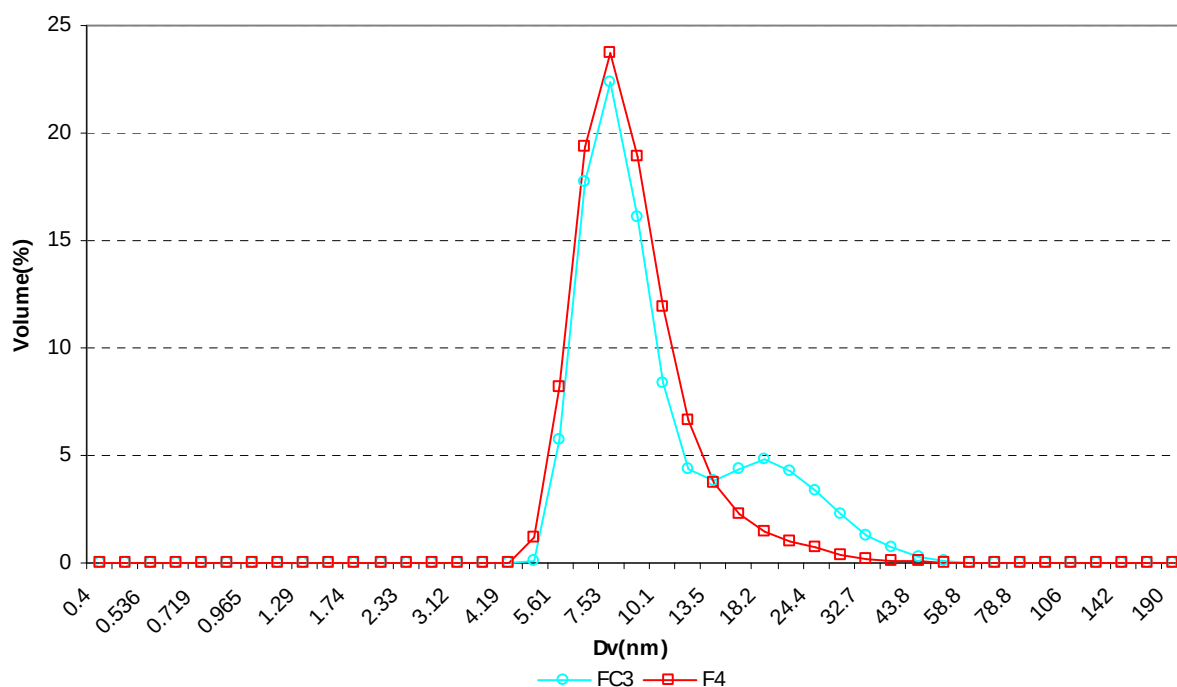


Figure V-15 : Courbes de distribution des tailles en volume par DLS pour la fraction F_4 issue du PVA-73-685 et la fraction FC_3 issue du complexe PVA-73-685/SDS à une concentration massique de 1 % à 20°C

Au vu des distributions des tailles données par la **Figure V-15** on remarque que FC_3 comporte une deuxième population sous forme de *nanogels résiduels*, pour laquelle nous nous proposons d'évaluer les caractéristiques moléculaires. Dans ce but on peut faire l'hypothèse que les « chaînes libres » de la fraction FC_3 sont identiques à celles de la fraction F_4 , non seulement du point de vue de leur taille, mais aussi en ce qui concerne leurs masse et $\overline{DH}$. Avec cette hypothèse, on pourra déduire par le calcul les mêmes caractéristiques de la deuxième population de cette fraction FC_3 . Rappelons que cette fraction correspond à des *nanogels résiduels*, stabilisés par complexation avec du SDS, dont la masse peut être évaluée par différence entre la masse totale de PVA de la fraction FC_3 , soit 2,5 g et la masse des « chaînes libres », soit 1,1 g pour la fraction F_4 . Dans ces conditions, on peut estimer, en première approximation, la valeur du $\overline{DH}$ des *nanogels résiduels* d'après le bilan, en rappelant que les $\overline{DH}$ de FC_3 et de F_4 sont respectivement 75,1 et 79,4 mole % :

$$2,5 \times 0,751 = 1,1 \times 0,794 + (2,5-1,1) \times \overline{DH}_{\text{nano}}$$

soit $\overline{DH}_{\text{nano}}$ de l'ordre de 71 mole %.

Sur la base de la même hypothèse, il est possible d'accéder à la longueur moyenne des séquences acétate n_0^{VAc} des *nanogels résiduels* de la fraction **FC₃**, soit

$$2,5 \times 4,0 = 1,1 \times 3,0 + (2,5-1,1) \times n_0^{\text{VAc}}_{\text{nano}}$$

$$\text{avec } n_0^{\text{VAc}}_{\text{nano}} = 4,8$$

Un bilan estimatif similaire peut être réalisé pour les $\overline{\text{DP}}_{\text{w}}$, soit

$$2,5 \times 470 = 1,1 \times 360 + (2,5-1,1) \times \overline{\text{DP}}_{\text{w nano}}$$

$$\text{d'où } \overline{\text{DP}}_{\text{w nano}} = 550$$

Il est intéressant de noter que cette fraction **FC₃** comporte en plus des « chaînes libres » de $\overline{\text{DH}}$ élevé, une fraction soluble de *nanogels résiduels* ayant un $\overline{\text{DH}}$ de l'ordre de 71 mole %, $n_0^{\text{VAc}} = 4,8$ et $\overline{\text{DP}}_{\text{w}} \approx 550$.

En toute vraisemblance et par comparaison avec les fractions **FC₁** et **FC₂**, il ne peut s'agir que de *nanogels résiduels* qui par complexation avec du SDS sont devenus plus solubles, sans pour autant être désagregés.

La détermination du taux de SDS par RMN dans les 3 fractions peut constituer un élément additionnel pour confirmer cet accroissement de solubilité de *nanogels résiduels* présents dans la fraction **FC₃**.

Pour ce faire, les spectres ^1H dans DMSO à 70°C ont été enregistrés à la même concentration pour les différentes fractions préalablement séchées. Du 1,3,5 tribromobenzène (TBB) à raison de $1,03 \cdot 10^{-6}$ moles a été utilisé comme référence d'intégration du pic CH_3 du SDS qu'on détecte à 0,8 ppm. A titre d'exemple un spectre typique de la fraction **FC₃** est donné dans l'**Annexe V-1**.

Dans le **Tableau V-16**, nous avons fait figurer l'ensemble des caractéristiques obtenues pour le produit de départ **FC₀**, ainsi que pour les 3 fractions **FC₁**, **FC₂** et **FC₃**.

Dans ce tableau, nous avons indiqué respectivement le pourcentage massique et volumique des fractions. Sont données par ailleurs les rapports d'intégration du pic CH_3 du SDS d'une part au pic de référence TBB et d'autre part au pic CH correspondant au motif VAc. Pour tenir compte de la variation molaire des teneurs en acétate on normalise le rapport $\text{CH}_{3(\text{SDS})}/\text{CH}_{(\text{VAc})}$ en tenant compte des valeurs de $\overline{\text{DH}}$ pour chaque fraction.

Tableau V-16 : Caractéristiques des fractions issues du complexe PVA-73-685/SDS : pourcentage massique, pourcentage volumique et répartition du SDS déterminée par RMN

Fractions	W_i % massique de PVA	% volumique des fractions	$CH_{3(SDS)}/TBB$ (molaire)	$CH_{3(SDS)}/CH_{(VAc)} \cdot 10^3$ (molaire)	$CH_{3(SDS)}/\% VAc$ (molaire)
FC₀	100	100	1,4	20,21	5,56
FC₁	46,5	25,4	1,26	17,23	4,81
FC₂	17,2	8,3	1,18	16,05	4,51
FC₃	33,3	63,8	1,74	27,21	6,88
Σ*	-	-	1,41	20,45	5,47

*CH_{3(SDS)} pic CH₃ du SDS**TBB tribromobenzène**CH_(VAc) pic CH du motif acétate**% VAc fraction molaire en acétate***Σ valeurs de bilan*

Il est donc intéressant de faire remarquer que la fraction **FC₃** a une teneur en SDS 1,4 fois plus élevée que celle des fractions **FC₁** et **FC₂**.

Cet accroissement de la concentration en SDS dans la fraction **FC₃** n'est nullement la conséquence d'une simple répartition en fonction du pourcentage volumique des fractions. Ceci ressort directement de la comparaison des fractions **FC₁** et **FC₂** qui ont quasi la même teneur en SDS (soit $1,22 \pm 0,04$), tout en ayant des pourcentages volumiques allant du simple au triple.

Vu le rapport $CH_{3(SDS)}/CH_{(VAc)}$ nettement plus élevé pour la fraction **FC₃**, il n'est pas exclu que cette teneur plus importante en SDS soit attribuable d'une part aux *nanogels résiduels* stabilisés par du SDS et d'autre part aux « chaînes libres », plus ou moins complexées par du SDS, résultant de la désagrégation d'une certaine proportion de *nanogels*.

Ces résultats mettent bien en évidence que les chaînes les plus riches en acétate et en particulier celles ayant des longueurs des séquences acétate importantes complexent plus de SDS.

5. DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Suite aux travaux de Lerner et Alon ¹ ainsi que ceux de Zilberman et al. ², rappelons que le but de ce chapitre était d'apporter une contribution originale à l'étude du fractionnement des **PVA-73**. Il s'agissait en particulier de mettre en évidence le rôle des *nanogels* présents dans ces systèmes, ainsi que celui de la polydispersité en masse molaire et en composition dans le processus de fractionnement.

Pour aborder ce problème, nous avons fait appel à la technique de « *fractionnement par point de trouble* » préconisée par Lerner et Alon ¹, en ayant cependant l'avantage par rapport à ces auteurs de pouvoir caractériser les différentes fractions par RMN. Nous avons ainsi pu confirmer de façon plus précise que le fractionnement s'opère essentiellement en fonction du $\overline{DH}$ et que ces différents PVA comportent une fraction soluble de $\overline{DH}$ voisin de 80 mole % et qui représente de 10 à 20 % de l'échantillon total.

C'est grâce à la caractérisation des fractions par DLS que nous avons pu mettre en évidence pour la première fois, que les *nanogels*, initialement présents, se répartissent préférentiellement dans les coacervats formés aux plus basses températures. Ces *nanogels* ayant par ailleurs pu être caractérisés par formation de complexes avec du SDS.

Si on tient compte du fait que ces **PVA-73** sont polydisperses en masse molaire et en composition, le « *fractionnement par point de trouble* » ne permet nullement d'isoler des fractions qui seraient simultanément monodisperses en masse molaire et en composition. Ce type de fractionnement conduit plutôt à la séparation de fractions de teneurs décroissantes en VAc, donc de valeurs croissantes en $\overline{DH}$. L'influence du $\overline{DPw}$ intervient, mais seulement dans une moindre mesure.

Ce comportement au fractionnement dont le principe a été rappelé dans le Chapitre I.1, peut être schématisé comme indiqué sur la **Figure V-16**.

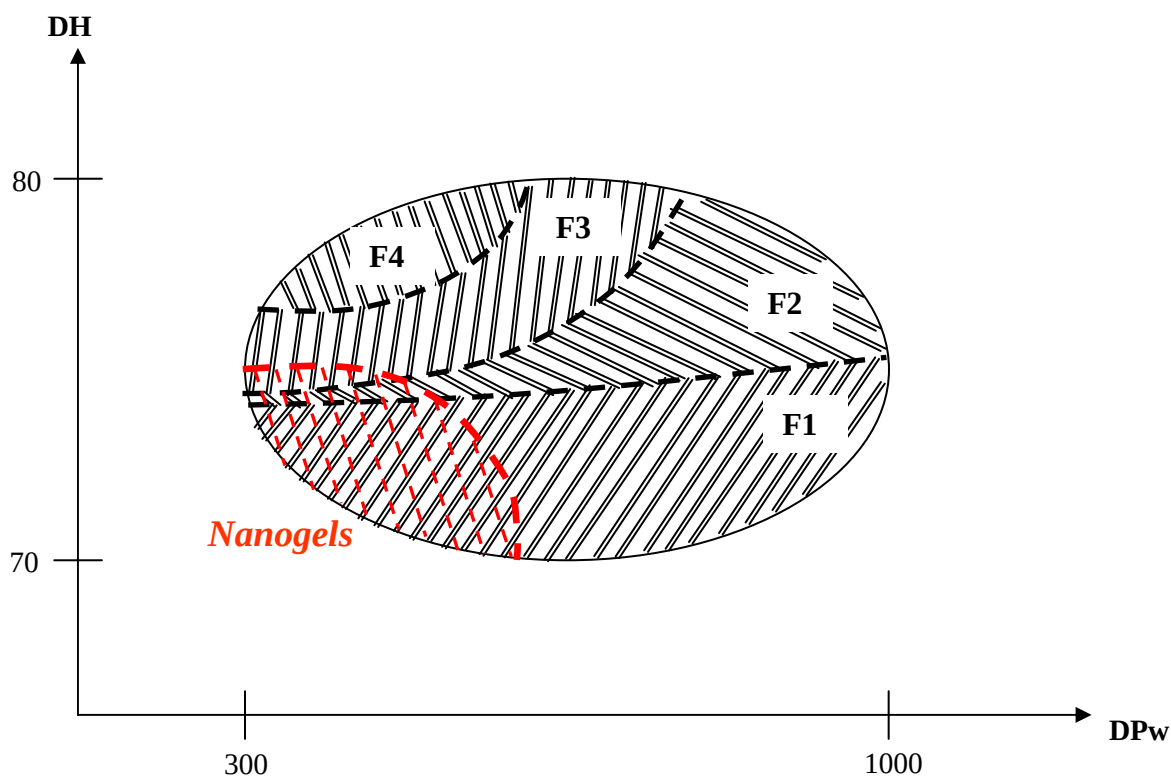


Figure V-16 : Représentation schématique de la répartition des fractions et des nanogels en fonction de $\overline{DH}$ et de $\overline{DPw}$ pour la série **PVA-73**

Par extension du concept de fractionnement de Lerner et Alon ¹, nous avons pu montrer de façon originale, que le fractionnement peut être opéré après complexation préalable des **PVA-73** par du SDS.

Bien que cette approche présente aussi certaines limitations, notamment celle imposée par la teneur en SDS qui conditionne le domaine de température accessible pour le fractionnement, cette technique a néanmoins permis :

- de démontrer que le fractionnement s'opère essentiellement en fonction du $\overline{DPw}$,
- de mettre nettement en évidence par DLS la présence d'une fraction soluble constituée du PVA de $\overline{DH}$ élevé et de *nanogels* résiduels stabilisés par complexation avec du SDS,
- que les chaînes les plus riches en acétate et en particulier celles ayant des longueurs des séquences acétate importantes complexent plus de SDS.

C'est donc grâce à la combinaison de ces deux approches qu'il a été possible de mieux cerner le problème de la polydispersité et du comportement des *nanogels* en cours de fractionnement.

Cette étude de la caractérisation détaillée des *PVA* mériterait cependant d'être poursuivie par la mise en œuvre d'un « *fractionnement en croix* » (cross fractionation) à l'échelle préparative, comme par exemple par combinaison de techniques HPLC et SEC. Une telle étude nécessiterait cependant un investissement en temps considérable.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE V

¹ **F. Lerner and M. Alon**, *Fractionation of partly hydrolyzed polyvinyl acetate*, J. Polym. Sci.: Part.A: Polym. Chem., (1987), 25, 181-189

² **E.N. Zilberman, F. Lerner, H.M. Joseph, D. Grossman and M. Alon**, *Fractional composition of partly hydrolysed polyvinyl acetate and its compatibility with hydroxypropyl methylcellulose in aqueous solutions*, Polym. Int., (1993), 30, 89-92

³ **J.V. Dawkins, T.A. Nicholson, A.J. Handley, E. Meehan, A. Nevin and P.L. Shaw**, *Compositional heterogeneity in partially hydrolysed poly (vinyl alcohol) by reversed phase liquid chromatography*, Polymer, (1999), 40, 7331-7339

⁴ **M.J.R. Cantow**, *Polymer Fractionation*, Acad. Press., (1967)

⁵ **L.H. Tung**, *Fractionation of synthetic polymers*, Marcel Dekker, Inc., (1977)

Chapitre VI: EXTENSION DE L'ETUDE AUX COPOLYMERES A BLOCS PVOH-B-PVAc

1. Rappel des principales techniques de polymérisation radicalaire contrôlé.....	161
1.1. Polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP).....	162
1.2. Addition radicalaire par transfert d'atome (ATRP).....	163
1.3. Addition-fragmentation réversible par transfert de chaîne (RAFT)	164
2. Rappel Bibliographique	166
3. Synthèse de copolymères à blocs PVOH-<i>b</i>-PVAc par voie séquentielle	170
3.1. Polymérisation d'acétate de vinyle : Synthèse de la première séquence PVAc ..	170
3.2. Mise au point des conditions d'hydrolyse	172
3.3. Croissance de la 2 ^e séquence PVAc (séquençage).....	175
4. Synthèse de copolymères PVOH-<i>b</i>-PVAc par voie « click »	178
4.1. Synthèse du précurseur <i>PVAc</i> -N ₃	180
4.2. Synthèse du précurseur <i>PVOH</i> - ≡	181
4.2.1. Synthèse d'agent de transfert alcyne	181
4.2.2. Synthèse du précurseur <i>PVAc</i> - ≡	182
4.2.3. Hydrolyse du précurseur <i>PVAc</i> - ≡	183
4.3. Réaction « click »	183
5. Essais préliminaires de micellisation du copolymère à blocs PVOH-<i>b</i>-PVAc	186
5.1. Préparation de micelles en absence de SDS	186
5.1.1. Mode opératoire	187
5.1.2. Caractéristiques granulométriques des micelles par DLS	187
5.2. Formation de complexe micelle/SDS	189
5.2.1. Mode opératoire	190
5.2.2. Caractéristiques granulométriques du complexe micelle/SDS par DLS	190
6. Discussion et conclusions.....	192

Rappelons que de par leurs propriétés tensioactives les PVA de $\overline{DH}$ compris entre 40 et 90 mole %, et plus particulièrement ceux de $\overline{DH}$ 70-80 mole %, sont couramment utilisés comme stabilisants dans les procédés de polymérisation en émulsion ou en suspension de monomères tels que l'acétate de vinyle ou le chlorure de vinyle

Leur efficacité dans ces procédés dépend non seulement de leur $\overline{DH}$ et de leur $\overline{DPw}$, mais pour l'essentiel de leurs longueurs moyennes respectives des séquences VAc et VOH.

Or vu leur polydispersité, aussi bien en masse molaire, composition et longueurs des séquences, il est souvent difficile d'établir des corrélations nettes entre ces paramètres et leurs propriétés tensioactives.

Pour s'affranchir de ces problèmes de polydispersité, on peut avoir recours à des « *copolymères modèles* » et plus particulièrement des copolymères diblocs PVOH-*b*-PVAc comportant une séquence hydrophile PVOH et une séquence hydrophobe PVAc. Pour ces tensioactifs macromoléculaires, les propriétés peuvent être ajustées en fonction des DP respectifs des deux séquences ¹.

C'est dans cette optique que la Société Kuraray, un des principaux producteurs mondiaux de PVA et PVOH, a breveté en 1987 un procédé de préparation de tels copolymères à blocs ². Le procédé consiste à préparer à partir de PVAc un précurseur PVOH comportant un groupe terminal thiol agissant comme transfère de chaîne dans une polymérisation subséquente de VAc. Le principe de ce procédé est schématisé par la **Figure VI-1**.

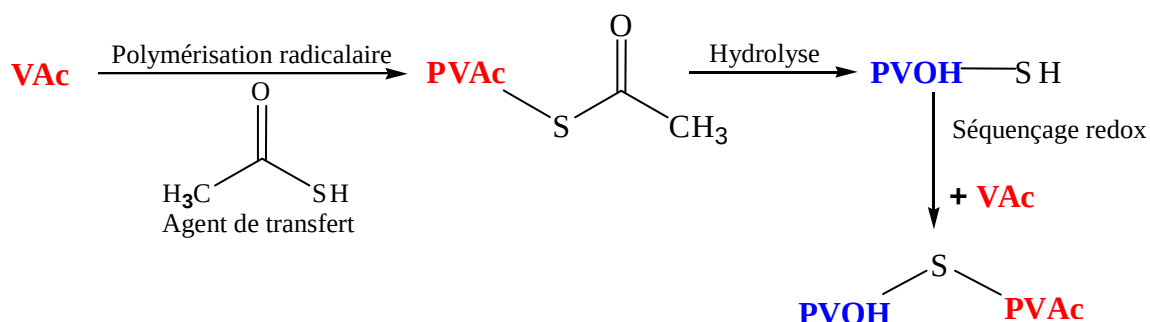


Figure VI-1 : Principe de la synthèse de copolymères diblocs PVOH-*b*-PVAc par voie radicalaire

Si cette approche est intéressante du point de vue industriel, elle présente cependant certaines limitations inhérentes à la polymérisation radicalaire « *classique* ». En effet, comme il s'agit d'une polymérisation radicalaire pour les deux étapes, chacune des séquences du copolymère formé sera polydisperse en masse molaire, ce qui entraîne d'office une polydispersité en composition.

Avec l'avènement de la polymérisation radicalaire contrôlée (CRP), il nous a donc semblé logique de faire appel à ces nouvelles techniques non appliquées jusqu'à présent pour préparer des copolymères diblocs *PVOH-b-PVAc*.

Dans ce but, nous nous proposons d'aborder la synthèse de tels copolymères à blocs tout d'abord par synthèse séquentielle en faisant appel à la polymérisation radicalaire contrôlée RAFT/MADIX (Reversible Addition Fragmentation Transfert/Macromolecular Design via Interchange to Xanthate) dont les différentes étapes peuvent être schématisées dans la **Figure VI-2** comme suit :

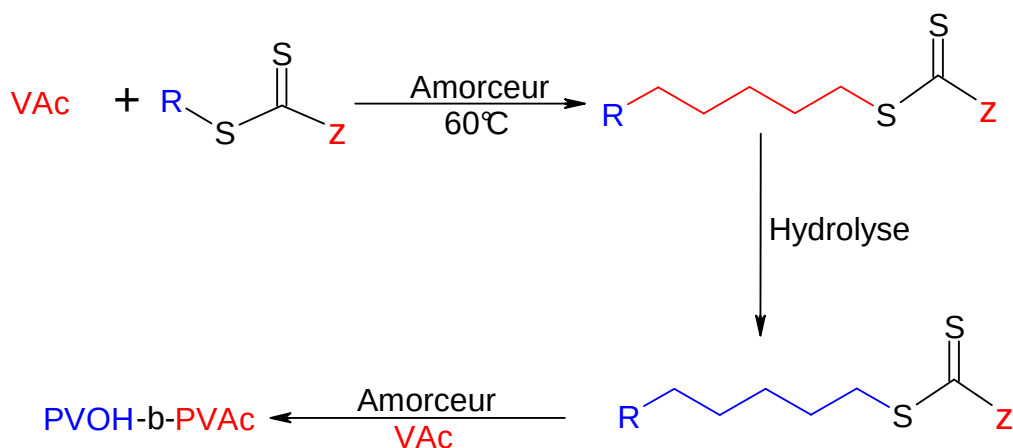


Figure VI-2 : Principe de la synthèse de copolymères diblocs *PVOH-b-PVAc* par polymérisation contrôlée RAFT/MADIX

Une deuxième voie qui sera explorée est celle de la méthode par couplage, couramment désignée par réaction «click» dont le principe est donné par le schéma de la **Figure VI-3** suivante :

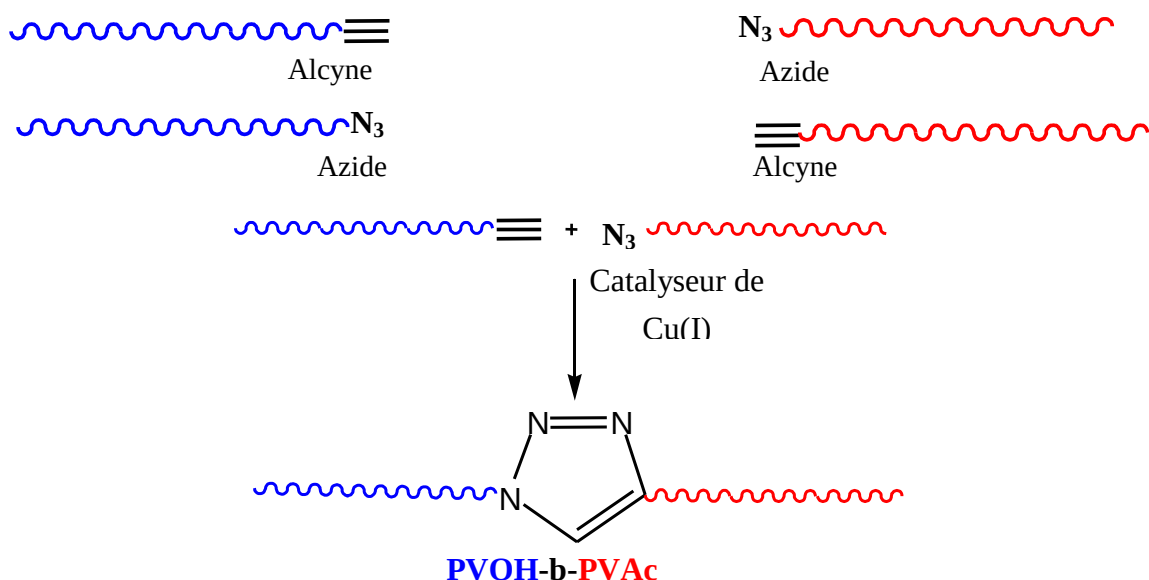


Figure VI-3 : Principe de la synthèse de copolymères diblocs *PVOH-b-PVAc* par réaction «click»

Après un bref rappel des techniques de polymérisation par voie radicalaire contrôlée et une revue bibliographique concernant les copolymères à blocs comportant, soit une séquence PVAc soit une séquence PVOH, nous examinerons successivement :

- les voies d'accès aux copolymères *PVOH-b-PVAc* par voie séquentielle RAFT/MADIX,
- la préparation des précurseurs PVAc et PVOH fonctionnalisés en vue de leur couplage par réaction « *click* ».

Après avoir montré les avantages et les limitations de chacune de ces techniques nous aborderons :

- une étude préliminaire de la micellisation de tels copolymères qui, du fait de leur formation par auto-association, peuvent présenter une très grande analogie avec les *nanogels* de PVA examinés précédemment,
- la formation de complexes entre les copolymères *PVOH-b-PVAc* et le SDS.

1. RAPPEL DES PRINCIPALES TECHNIQUES DE POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE

Depuis une dizaine d'années, différents procédés de polymérisation radicalaire « contrôlée » ont été développés et de nombreux articles de revue ont été publiés sur ce sujet³⁻⁸.

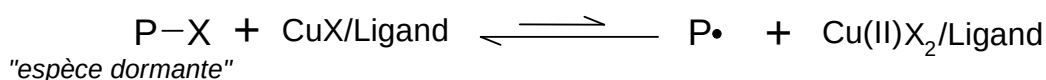
Contrairement à la polymérisation radicalaire classique, ces procédés permettent un contrôle de la polymérisation ainsi que la synthèse de copolymères à blocs par voie séquentielle.

Par ailleurs, la polymérisation radicalaire contrôlée présente plusieurs avantages :

- le nombre de chaînes est fixe pendant toute la durée de la réaction,
- les chaînes croissent toutes à la même vitesse, ce qui entraîne d'une part l'augmentation linéaire des masses molaires avec la conversion et d'autre part, une distribution de masses resserrée,
- la durée de vie des radicaux est élevée par rapport à une polymérisation radicalaire classique,
- les réactions de terminaisons irréversibles sont limitées à cause de la faible concentration en radicaux dans le milieu,

1.2. Addition radicalaire par transfert d'atome (ATRP)

L'ATRP est une polymérisation faisant intervenir un amorceur comportant une liaison carbone-halogène activable, un catalyseur composé d'un métal de transition (cuivre, ruthénium...) et un ligand (par exemple un ligand azoté). Les radicaux sont générés via un processus redox réversible catalysé par un complexe formé à partir d'un métal de transition (Mt-Y / Ligand) qui active la liaison carbone halogène (R-X). La polymérisation est contrôlée quand une croissance uniforme de toutes les chaînes est obtenue, ce qui implique une désactivation rapide vers l'espèce dormante. Cette réaction catalysée par un complexe CuX/Ligand est schématisée comme suit :



L'avantage principal de la méthode ATRP vient de la possibilité de pouvoir moduler l'activité de la polymérisation en ajustant la concentration du système catalytique. Les températures de polymérisation peuvent varier de l'ambiante, jusqu'à des températures de 130°C.

Sous leur forme « *dormante* », les chaînes sont dotées d'une extrémité halogénée que l'on peut facilement modifier pour introduire divers groupements fonctionnels (hydroxyle, époxyde, amine,...), soit par addition radicalaire à l'aide de monomères fonctionnels non homopolymérisables, soit par substitution/addition nucléophile ou électrophile.

La plupart des monomères vinyliques peuvent être polymérisés de manière contrôlée par ATRP, à l'exception notable des monomères susceptibles de perturber l'activité du catalyseur comme l'acide acrylique ou l'acrylamide, et des monomères réputés difficiles comme l'acétate de vinyle ou le chlorure de vinyle. Cependant, le choix du solvant est très important à cause de l'activité du catalyseur. De plus, la présence de résidus métalliques difficilement éliminables dans les polymères peut limiter leurs applications.

On peut obtenir de nombreuses architectures de polymères (par exemple des polymères hyperbranchés), ainsi que des polymères fonctionnalisés en extrémité de chaîne.

1.3. Addition-fragmentation réversible par transfert de chaîne (RAFT)

Le mécanisme de la polymérisation RAFT mettant en œuvre des agents de transfert réversibles du type dithioesters a été proposé en premier par l'équipe du CSIRO⁹. Le processus implique un échange réversible de groupes labiles terminaux entre des « espèces dormantes » et des espèces radicalaires actives. Il peut se décomposer en 4 étapes : l'amorçage, la propagation, le transfert et la terminaison.

La phase d'amorçage se déroule en deux étapes. La première est la scission d'une molécule d'amorceur, donnant ainsi deux radicaux libres. Durant la deuxième étape, il y a activation d'une molécule de monomère M grâce aux radicaux libres formés précédemment. Cette addition radicalaire est la réaction cinétiquement déterminante pour l'amorçage. Seule une partie des radicaux libres participeront à l'amorçage, le reste se recombinant pour former des molécules inactives.

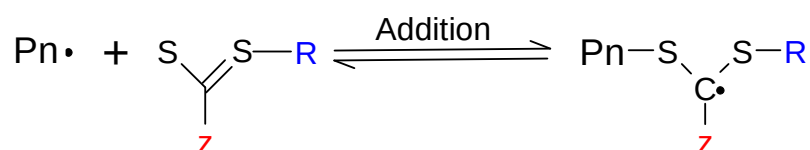
Propagation :

L'étape de propagation correspond à l'addition d'unités monomères sur la chaîne en croissance. C'est donc pendant cette étape que la chaîne macromoléculaire se forme par additions successives.

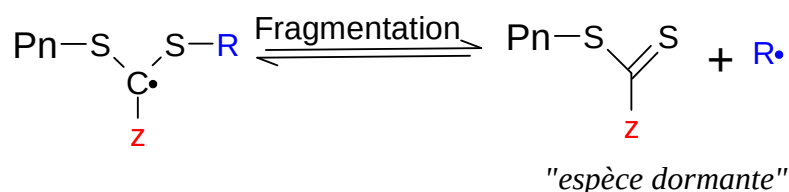


Addition-Fragmentation

Le macroradical en croissance s'additionne sur le dithioester :

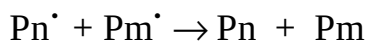
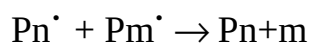


Puis, le radical composé du macroradical et du dithioester se fractionne pour donner une « espèce dormante » et un radical capable d'amorcer une nouvelle chaîne en croissance. Cette réaction étant suivie par une nouvelle étape d'addition-fragmentation :



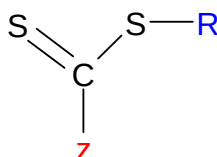
Terminaison :

Dans l'étape de terminaison, la croissance de la chaîne est terminée irréversiblement :



Les deux mécanismes les plus communs pour la terminaison impliquent des réactions bimoléculaires. La terminaison est réalisée soit par combinaison, soit par disproportion.

Par RAFT on peut synthétiser des polymères avec une distribution étroite des masses molaires, en choisissant judicieusement les groupements **Z** et **R** des agents de transfert, dont la formule générique est la suivante :



où **R** = alkyle, aryle

et

Z = alkyle, aryle pour les *Dithioesters*,

= N,N'-dialkylamine pour les *Dithiocarbamates*,

= thioalkyle pour les *Trithiocarbonates*,

= alkoxy pour les *Xanthates*(*dithiocarbonates*).

Ces agents RAFT ne sont pas équivalents quant à leur capacité à contrôler la polymérisation radicalaire d'un monomère donné. Par exemple, les dithioesters s'avèrent très efficaces avec les monomères (méth) acryliques et styréniques mais inhibent totalement la polymérisation de l'acétate de vinyle. Par contre, les xanthates n'exercent aucun effet sur la polymérisation des méthacrylates d'alkyle, mais sont avec les dithiocarbamates les seuls agents capables de contrôler la polymérisation de l'acétate de vinyle ⁴.

La polymérisation RAFT en présence d'un xanthate, découverte par Rhodia ¹⁰, fut désignée par MADIX pour « *MAcromolecular Design via the Interchange of Xanthates* ». Dans ce procédé, le précurseur xanthate doit être sélectionné de telle sorte qu'il se fragmente aisément, par exemple en choisissant un groupe partant **R** générant un radical au moins aussi stabilisé que le macroradical en croissance. Le groupe **Z** doit stabiliser l'intermédiaire réactionnel et peut modifier les vitesses d'addition et de fragmentation.

2. RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

Cette recherche bibliographique a essentiellement pour objectif de répertorier les travaux publiés sur ces aspects de la polymérisation radicalaire « *vivante* » de l'acétate de vinyle. Mention sera également faite des publications ayant trait aux copolymères à blocs dont une séquence au moins est du type PVAc ou PVOH. Ces techniques permettraient éventuellement, après adaptation ou transposition, de pouvoir accéder aux copolymères *PVOH-b-PVAc* recherchés.

Toutes ces techniques de polymérisation radicalaire « *vivante* » et en particulier la méthode RAFT peuvent être mises à profit :

- soit pour la synthèse de PVAc, et donc de PVOH, de faible indice de polymolécularité,
- soit directement pour la préparation de copolymères à blocs à base de PVAc, respectivement de PVOH, par voie séquentielle,
- soit également pour la synthèse des séquences PVAc et PVOH fonctionnalisées en tant que précurseurs pour la réaction « *click* ».

Les premiers travaux concernant la polymérisation de l'acétate de vinyle par voie radicalaire contrôlée sont ceux de Matyjaszewski et al.¹¹ en mettant en œuvre un procédé NMP comportant un complexe Al(*i*Bu)₃, 2,2'-bipyridyl, TEMPO.

Mention peut également être faite des travaux de Tang et al.¹² concernant la polymérisation de l'acétate de vinyle par un procédé d'ATRP. Cependant, comme indiqué par Coote et Radom¹³, ainsi que par Chen et al.¹⁴, ces techniques sont peu adaptées à la polymérisation contrôlée de l'acétate de vinyle. En effet, compte tenu de la relative instabilité du radical vinyle acétate, donc de sa grande réactivité, on favorise, aussi bien les réactions de transfert sur monomère et polymère, que les réactions de terminaison radical-radical.

D'après ces mêmes auteurs, c'est donc le procédé RAFT, revendiqué dans un brevet de Rhodia¹⁵, que nous allons développer plus en détail et qui semble s'imposer à l'heure actuelle pour la polymérisation contrôlée de l'acétate de vinyle. Cette technique permet en effet d'accéder, non seulement à des copolymères à blocs par voie séquentielle, mais également aux précurseurs fonctionnalisés nécessaires pour la synthèse de copolymères par réaction « *click* ».

Dans le **Tableau VI-1**, nous avons rassemblé de façon chronologique les publications, en-dehors des brevets, concernant la préparation de PVAc par la technique RAFT.

Tableau VI-1 : Principales références pour la polymérisation RAFT d'acétate de vinyle

Procédé	IP	Agent de transfert	Référence
Masse	1,3	Xanthates	16
Masse	1,1-1,8	Dithiocarbamates	10
Masse	1,2-1,3	Xanthates	17
Masse	1,2-1,7	Xanthates	18
Miniémulsion	1,2-1,7	Xanthate	19
Masse	1,2-1,4	Xanthates multifonctionnalisés	20
Miniémulsion	1,2-1,7	Xanthate	21
Masse	1,2-2,1	Xanthates multifonctionnalisés	22
Masse	1,2-1,4	Xanthate	23
Masse	1,2-1,4	Xanthate	24
Masse	1,2-1,7	Trithiocarbonate	25
Masse	1,1-2	Xanthate	26
Masse	1,1-1,2	Xanthates multifonctionnalisés	27
Masse	1,3-1,9	Dithiocarbamates	28

D'après les premiers travaux de Rhodia ¹⁵, il s'est avéré que les xanthates sont les plus efficaces pour le contrôle de la polymérisation de l'acétate de vinyle. Les dithioesters, par contre, inhibent complètement la polymérisation de ce monomère.

D'après ce tableau, il apparaît par ailleurs que c'est l'équipe de Stenzel ^{18,20,24,26} qui est la plus active dans ce domaine. Ces auteurs ont en effet examiné en détail l'influence des principaux paramètres, en particulier celle de la nature de l'agent de transfert de type xanthate, sur le caractère « *vivant* » de la polymérisation et sur l'indice de polymolécularité, qui dans le meilleur de cas se situe entre 1,1 et 1,2.

Si ces polymérisations sont généralement effectuées en masse, il est à noter qu'elles peuvent également être réalisées en microémulsion ^{19,21}.

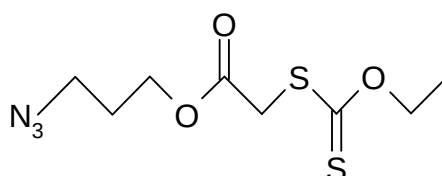
La polymérisation de l'acétate de vinyle par la méthode RAFT est non seulement utile en vue de la préparation de copolymères à blocs par voie séquentielle, mais également en tant que procédé pour la synthèse de PVAc comportant un groupe terminal, tel qu'un groupe azide ou alcyne, nécessaire pour le couplage par réaction « *click* ». Les publications correspondantes sont listées dans le **Tableau VI-2** :

Tableau VI-2 : Principales références pour la polymérisation RAFT d'acétate de vinyle en présence d'un agent de transfert xanthate azide

Procédé	IP	Agent de transfert	Référence
Masse	1,2-1,7	Xanthate-azide hydrolysable	²⁹
Masse	1,2	Xanthate-azide hydrolysable	³⁰
Masse	1,2-1,6	Xanthate-azide hydrolysable	¹⁴
Masse	1,1-1,3	Xanthate-azide non-hydrolysable	³¹

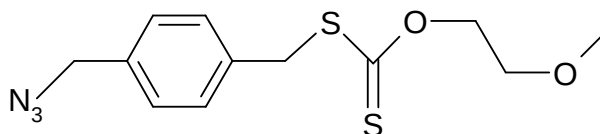
C'est encore l'équipe de Stenzel qui a fait œuvre de pionnier dans ce domaine pour la préparation de PVAc-N₃ ^{29,30}, suivi des travaux de Chen et al. ¹⁴ ainsi que de ceux de Tong et al. ³¹.

A titre d'exemple, on peut signaler que Quémener et al. ²⁹ ont fait appel à des agents de transfert du type xanthate :



qui conduisent à une fonctionnalité azide fixée sur la chaîne PVAc par une *liaison ester labile à l'hydrolyse*.

La particularité de l'approche préconisée par Tong et al. ³¹ est que la fonctionnalité azide, issue d'un transféreur de type :



est fixée par une *liaison non-hydrolysable*, ce qui permet de générer plus facilement une séquence PVOH-N₃.

Il convient également de mentionner qu'à notre connaissance des séquences PVAc précurseurs comportant un groupe terminal alcyne n'ont pas été préparées à l'heure actuelle.

Pour compléter cette recherche bibliographique, nous avons répertorié dans le **Tableau VI-3**, l'ensemble des publications concernant la synthèse de copolymères diblocs dont une des séquences est soit du type PVAc, soit du type PVOH.

Tableau VI-3 : Principales références pour la synthèse des copolymères avec une séquence PVAc ou PVOH par polymérisation radicalaire contrôlée

Séquence	PX	Procédure	Référence
PVAc	PBA*	ATRP	32
	PMA**	Telomerisation/ATRP	33
	PS**	Telomerisation/ATRP	34
	PS	RAFT/Click	29
	PEG*	RAFT	35
	PS, PMMA, PMA**	RAFT/ATRP	36
	PS**	RAFT/ATRP	37
	PMA, PtBA*	ATRP/RAFT	38
	PS**	RAFT/ATRP	39
	PEO*	RAFT	40
	PS*	RAFT	41
PVOH	PS**	Telomerisation/ATRP	34
	PS*	ATRP	37
	PCL	RAFT/Click	31
	PEO*	RAFT	40

*première séquence

**deuxième séquence

Bien que l'ATRP soit peu recommandée pour la polymérisation de l'acétate de vinyle, certains copolymères à blocs, comme ceux du type PS-*b*-PVAc et PS-*b*-PVOH qui en dérivent, ont pu être préparés avec du PVAc en deuxième séquence dont la polydispersité est élevée³⁷.

Le meilleur contrôle de la polymérisation a cependant été obtenu, comme démontré par Quémener et al.²⁹ ainsi que par Tong et al.³¹, par la méthode RAFT en utilisant des agents de transfert du type xanthate. Ces auteurs ont également montré que la technique RAFT peut être combinée avantageusement avec une réaction « *click* ».

D'après les données de notre recherche bibliographique, il est apparu que des copolymères diblocs *PVOH-b-PVAc* pourraient être synthétisés par polymérisation contrôlée, soit par voie séquentielle RAFT, soit en faisant appel à des séquences de précurseurs PVAc, respectivement PVOH, fonctionnalisées en vue d'une réaction « *click* ».

3. SYNTHESE DE COPOLYMERES A BLOCS PVOH-*b*-PVAc PAR VOIE SEQUENTIELLE

La stratégie de synthèse des copolymères PVOH-*b*-PVAc par voie séquentielle consiste à :

- préparer une 1^{ère} séquence PVAc par voie RAFT en s'appuyant sur les travaux de Rhodia ¹⁵,
- effectuer l'hydrolyse de ce PVAc dans des conditions telles que le groupe terminal transféreur soit conservé,
- faire croître la 2^e séquence de PVAc.

Cette démarche a été schématisée dans la **Figure VI-2**, en début de ce chapitre.

3.1. Polymérisation d'acétate de vinyle : Synthèse de la première séquence PVAc

La synthèse de la première séquence PVAc est réalisée selon le schéma présenté dans la **Figure VI-5**.

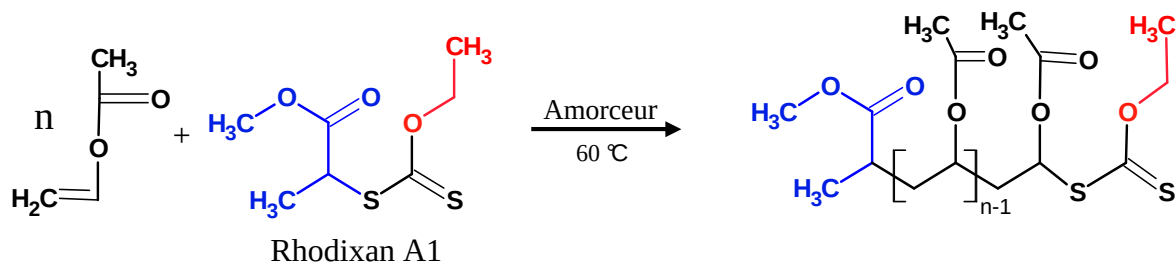


Figure VI-5 : Schéma d'une polymérisation d'acétate de vinyle en présence d'un agent de transfert xanthate de type Rhodixan A1

L'agent RAFT utilisé dans cette synthèse est l'acide 2-mercaptopropionique, méthyle ester, O-éthyle dithiocarbonate, qui a été gracieusement mis à notre disposition par Rhodia, sous la dénomination Rhodixan A1. Ce type de transféreur a fait ses preuves dans la polymérisation contrôlée de l'acétate de vinyle ^{17,20,26}.

Le mode opératoire de synthèse est typiquement le suivant :

Sous courant d'argon, dans un tube de Schlenk préalablement conditionné par une série de 5 cycles vide-argon, sont introduits l'acétate de vinyle bi distillé (VAc) (50 g ; 0,58 mole), le peroxyde de lauroyle (0,15 g ; 0,376 mmole) et le Rhodixan (2,083 g, 0,01 mole). La réaction est effectuée en masse à 60°C pendant 24 h.

La masse molaire moyenne en nombre théorique visée est de 5000 g/mol. En ajustant le rapport monomère/agent de transfert on a visé par ailleurs des M_n théoriques de 3500 et 10 000. Des prélèvements en fonction du temps ont été effectués pour s'assurer par SEC du caractère « vivant » de la polymérisation.

La réaction est arrêtée à un taux de conversion supérieur à 95%. Le tube de Schlenk est placé dans la glace. En vue de l'élimination des produits n'ayant pas réagi, la purification est réalisée, après rajout d'une quantité minimale de tétrahydrofurane (THF), par reprécipitation dans l'heptane froid. L'opération est répétée 3 fois et le produit récupéré a été caractérisé par SEC et par RMN.

Le spectre ^1H RMN dans DMSO du PVAc fonctionnalisé xanthate est donné dans l'**Annexe VI-1** avec les attributions des pics pour les groupes xanthate : 1,07-1,1 (OCH_2CH_3), 1,33-1,40 ($\text{O}=\text{CCHCH}_3$), 3,61 (CH_3OCOCH), 4,63-4,70 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OC}=\text{S}$), et pour le PVAc : 1,78 ($\text{CH}_2\text{CHOCOCH}_3$), 1,98 (OCOCH_3), 4,81 (CHOCOCH_3).

Les principales caractéristiques des précurseurs PVAc synthétisés sont données dans le **Tableau VI-4**.

Tableau VI-4 : Caractéristiques moléculaires d'une série de PVAc synthétisée par polymérisation RAFT en présence d'un agent de transfert xanthate de type Rhodixan A1

$\overline{M_n}^{\text{théo}}$ (g/mol)	$\overline{DP_n}$	$\overline{M_n}^{\text{SEC}}$ (g/mol)	$\overline{M_n}^{\text{RMN}}$ (g/mol)	IP
3 500	41	3 450	3 470	1,21
5 000	58	5 350	5 000	1,26
10 000	116	11 300	10 500	1,31

A partir des spectres RMN, les masses molaires ont été calculées à l'aide de la formule suivante :

$$\overline{M_n}^{\text{RMN}} = \left(\frac{I_{\text{CH(VAc)}}}{1} / \frac{I_{\text{CH}_2(\text{xanthate})}}{2} \right) M_{\text{VAc}} + M_{(\text{xanthate})}$$

Les masses molaires obtenues par SEC (THF, 30°C) ont été corrigées à l'aide de la formule de Mark-Houwink avec les coefficients correspondants pour le PVAc et pour l'étalon de PS, comme indiqué dans le Chapitre II-3.

D'après ce tableau on peut constater que l'IP est faible et qu'il y a une très bonne corrélation entre les masses molaires théoriques et celles calculées par SEC et par RMN.

Le caractère « vivant » de la polymérisation a pu être déterminé en suivant l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre en fonction de la conversion. L'évolution linéaire de M_n avec un très bon coefficient de corrélation est une preuve que la polymérisation est effectivement contrôlée. Cette évolution est donnée dans la **Figure VI-6**.

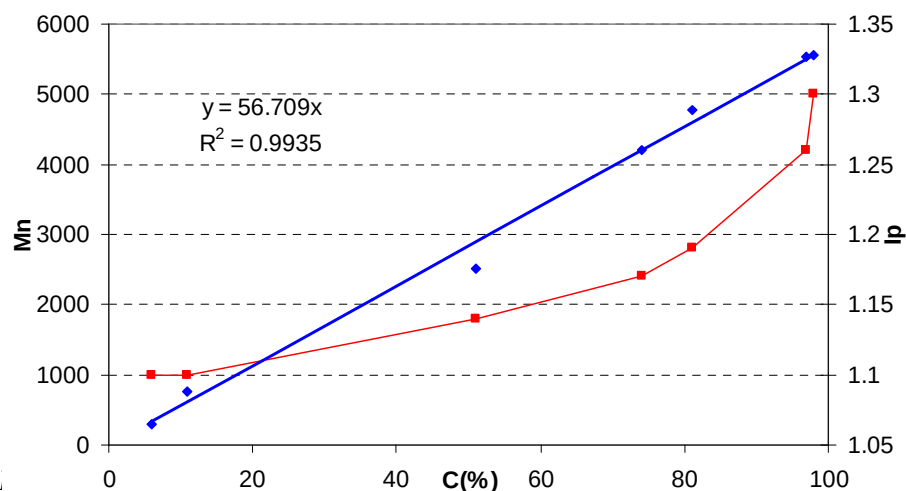
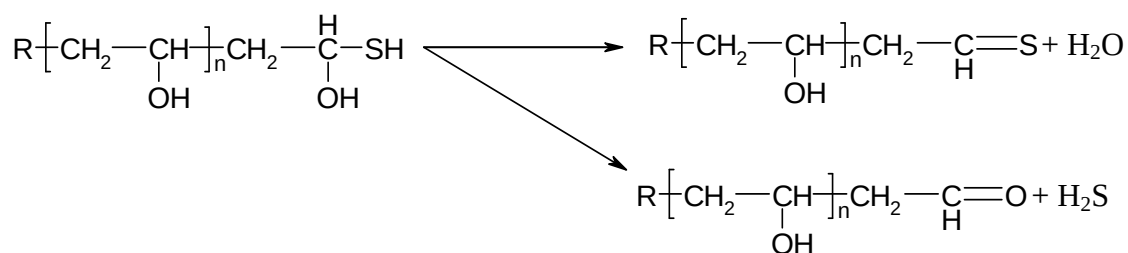


Figure VI-6 : Evolution du poids moléculaire et de l'indice de réfraction en fonction de la conversion. Polymérisation RAFT de VAc en présence d'un agent de transfert xanthate de type Rhodixan A1

3.2. Mise au point des conditions d'hydrolyse

La deuxième étape du procédé de synthèse consiste en l'hydrolyse du précurseur PVAc fonctionnalisé qui peut se faire soit en milieu basique, soit en milieu acide.

Dans le cas présent l'hydrolyse basique conduirait à une coupure du groupe xanthate avec formation d'un aldéhyde ou thioaldéhyde. En effet, il a été montré par Tong et al.³¹ que le groupe xanthate terminal d'un PVAc donne lieu à la formation d'un thiol fixé sur le dernier motif VOH, et plus précisément sur le même carbone que la fonction hydroxy OH. Cette structure génère une fonction aldéhyde et/ou thioaldéhyde suivant les réactions :



Ces fonctions ont pu être détectées par RMN d'après les pics vers 9,5-9,6 ppm.

Pour s'affranchir de la formation d'aldéhyde, une hydrolyse en milieu acide est envisageable, sachant d'après Bernard et al.⁴² que les xanthates sont plus stables en milieu acide. Le schéma réactionnel est donné dans la **Figure VI-7** :

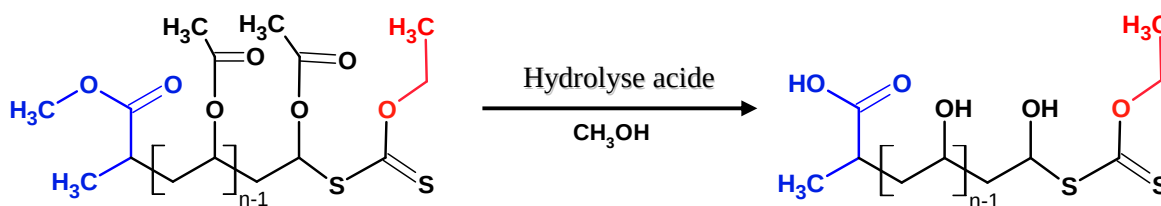


Figure VI-7 : Schéma réactionnel d'une hydrolyse acide d'un PVAc fonctionnalisé xanthate

Pour le polymère initialement solubilisé dans un mélange MeOH/H₂O (9/1 en volume) à raison de 15 g/300 cm³, l'hydrolyse acide a été réalisée sous agitation magnétique en présence des différentes concentrations en acide chlorhydrique (HCl) à des températures et des durées variables. Cette réaction se déroule en milieu homogène au départ pour conduire à une précipitation lorsque le DH est supérieur à 60 %. Après neutralisation, filtration et 3 lavages avec du MeOH, le polymère est séché jusqu'à poids constant. Ce polymère est ensuite analysé par RMN pour déterminer le $\overline{DH}$ et le taux résiduel de fonctionnalisation.

Dans une première série d'expériences nous avons examiné l'influence de la durée et de la température sur le taux résiduel en groupes xanthates pour un $\overline{DH} \approx 100\%$. Ces essais ont été effectués à une concentration en acide chlorhydrique de 0,07 N en utilisant un PVAc précurseur avec un $\overline{Mn}$ de 3500 g/mole ($\overline{DPn} = 40$). Les résultats correspondants sont donnés sur la **Figure IV-8**.

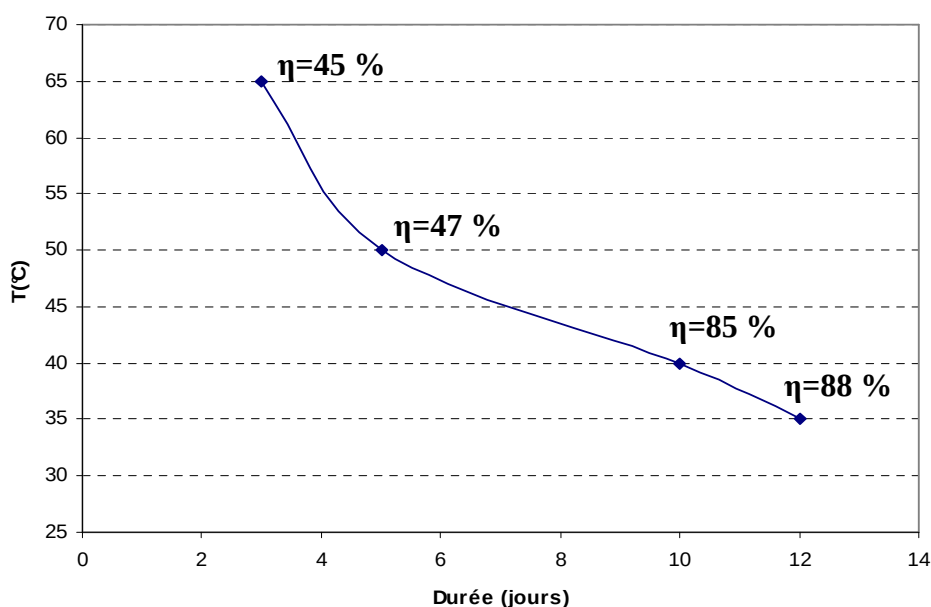


Figure VI-8 : Evolution du taux de fonctionnalisation xanthate η en fonction de la durée et de la température de l'hydrolyse

De cette figure, il apparaît que pour atteindre un $\overline{DH} \approx 100\%$, tout en ayant un taux résiduel maximal en xanthates, la réaction doit être effectuée à des températures relativement basses, soit de 35 à 40°C, ce qui implique des durées réactionnelles d'une douzaine de jours.

Pour réduire cette durée réactionnelle, nous avons effectué l'hydrolyse à 35 et 40°C avec une concentration en acide chlorhydrique plus élevée, soit 0,3 N.

Sur la **Figure VI-9** nous avons représenté la variation du $\overline{DH}$ et du taux de fonctionnalisation η en fonction du temps pour ces deux séries d'essais effectuées respectivement à des températures de 35 et 40°C.

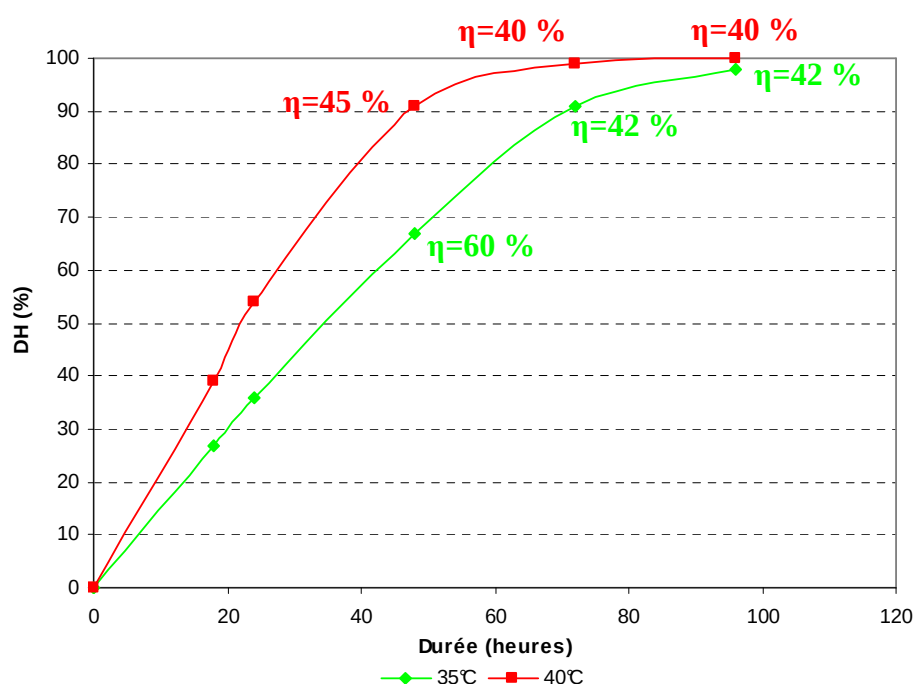


Figure VI-9 : Evolution du taux de fonctionnalisation xanthate η en fonction du DH et de la durée de l'hydrolyse

On peut ainsi noter qu'un $\overline{DH}$ de 100 % est atteint en 4 jours, cependant le taux résiduel en xanthate n'est plus que de 40 %.

Pour cette réaction d'hydrolyse et pour un PVAc de $\overline{Mn} = 3500$ g/mol ($\overline{DPn} = 40$), nous avons retenu en définitive une température de 35°C, une teneur en HCl de 0,07 N et une durée de 12 jours, en opérant à une concentration en polymère de 5 % masse/volume.

Ces conditions devraient ultérieurement être ajustées en fonction des caractéristiques moléculaires du PVAc de départ, et en particulier de leur $\overline{DPn}$.

3.3. Croissance de la 2^e sequence PVAc (séquençage)

Le précurseur PVOH étant synthétisé, l'étape suivante consiste à réaliser le séquençage du deuxième bloc PVAc. La **Figure VI-10** présente le schéma réactionnel de cette synthèse.

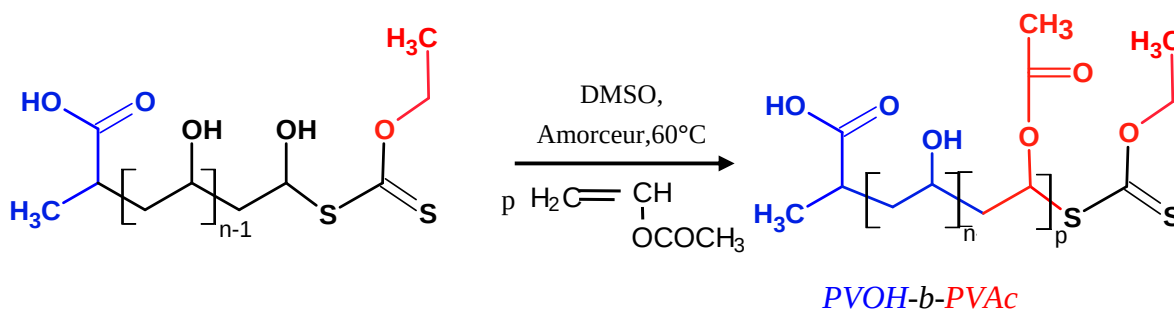


Figure VI-10 : Schéma réactionnel de la synthèse des copolymères diblocs PVOH-b-PVAc en partant d'un précurseur PVOH fonctionnalisé

La synthèse est réalisée à 60°C dans du DMSO, un solvant commun pour les deux blocs, en présence de peroxyde de lauroyle et d'acétate de vinyle.

A titre d'exemple le mode opératoire consiste :

A ajouter, sous courant de argon dans un tube de Schlenk préalablement conditionné par une série de 5 cycles vide-argon, 1 g de PVOH ($\overline{DP_n}=40$) solubilisé dans 19 ml de DMSO, 2,2 g de VAc (0,026 mole) et 0,045 g de peroxyde de lauroyle (0,216 mmole) préalablement solubilisé dans 1 ml DMSO.

Le mélange réactionnel est analysé directement par RMN pour déterminer le taux de conversion d'acétate de vinyle monomère.

Les paramètres réactionnels ainsi que le taux de conversion sont résumés dans le **Tableau VI-5**.

Tableau VI-5 : Taux de conversion d'acétate de vinyle en fonction des conditions expérimentales

Echantillon	T (°C)	[M] (mole/L)	[M]/[TA]	[M]/[A]	Taux de conversion (%)
1	60	0,94	40	120	20
2	60	1,5	80	410	40
3	70	1,5	80	410	60

[M]/[TA] rapport molaire monomère/agent de transfert

[M]/[A] rapport molaire monomère/amorceur

En partant d'un même précurseur PVAc d'un $\overline{DP_n} = 40$, on peut noter comme attendu, que la conversion augmente avec la concentration en acétate de vinyle ainsi qu'avec la température.

Les espèces polymères présentes dans le mélange réactionnel ont été caractérisées par SEC après précipitation dans du diéthyle éther, qui est un précipitant commun au PVOH et PVAc et qui permet d'éliminer le monomère et le peroxyde résiduels ainsi que le DMSO.

Les chromatogrammes SEC de ces différents échantillons après réacétylation montrent nettement des distributions multimodales relativement larges. A titre d'exemple le chromatogramme SEC correspondant à l'échantillon 1 est représenté dans la **Figure VI-11**, les autres étant donnés dans l'**Annexe VI-2**.

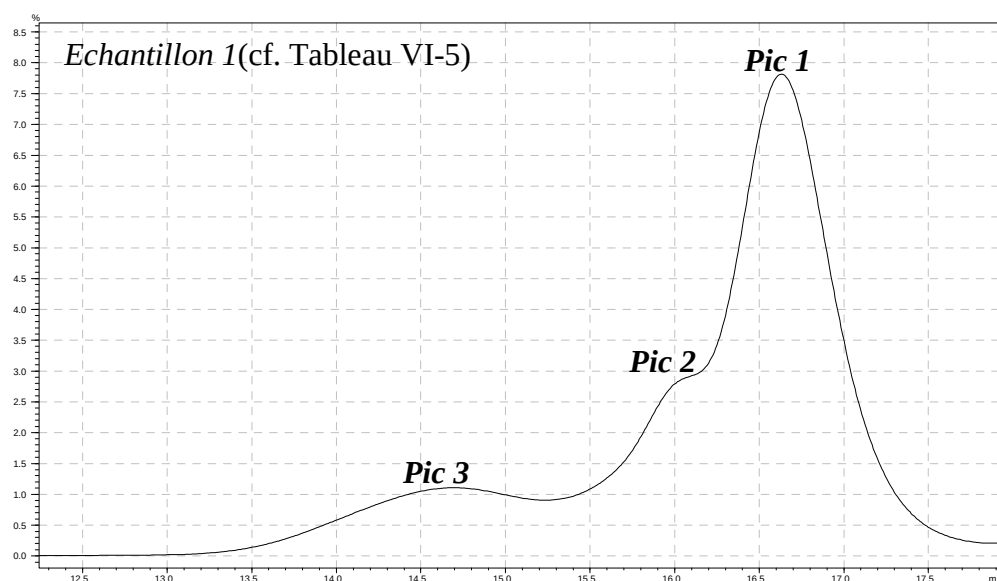


Figure VI-11 : Chromatogramme SEC de l'Echantillon 1

On a pu vérifier que le pic à faible masse molaire correspond au PVAc précurseur, fonctionnalisé ou non fonctionnalisé, n'ayant pas participé à la réaction de séquençage. Le deuxième pic peut être attribué au copolymère PVOH-b-PVAc recherché.

Pour identifier le polymère correspondant au troisième pic nous avons procédé à un fractionnement par précipitation du mélange réactionnel initial dans l'eau qui est un solvant sélectif du PVOH.

Après séchage, la fraction précipitée a été analysée par RMN et par SEC. En RMN il se révèle qu'il s'agit de PVAc avec de faibles traces de PVOH. La superposition des 3 chromatogrammes donnés dans la **Figure VI-12** prouve que l'Echantillon 1 est constitué d'un mélange des :

- PVAc précurseur
- Copolymère PVOH-b-PVAc
- PVAc homopolymère issu du fractionnement

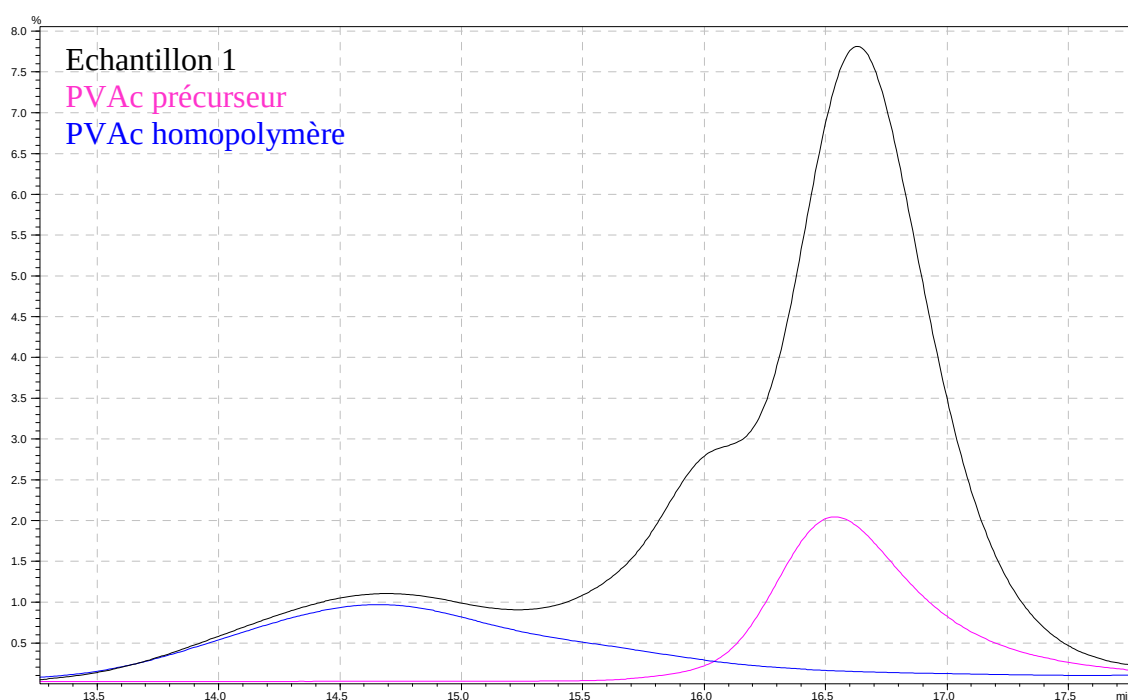
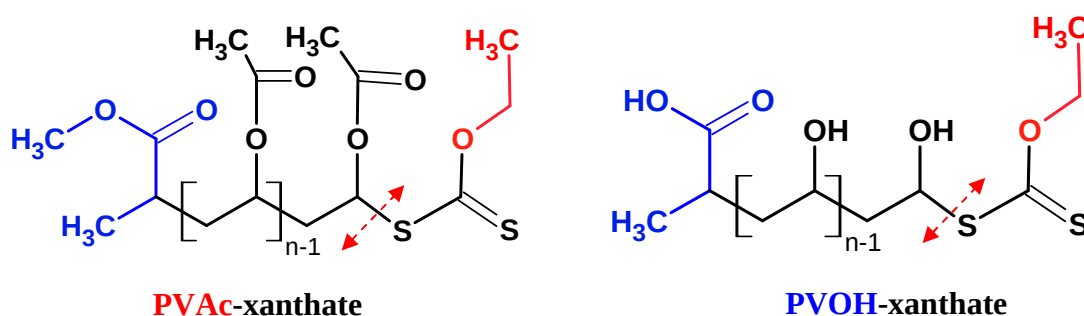


Figure VI-12 : Superposition des chromatogrammes SEC pour l'Echantillon 1, PVAc précurseur et PVAc homopolymère

Deux raisons peuvent être invoquées pour expliquer la formation prédominante de PVAc homopolymère, d'une part le fait que le taux de fonctionnalisation du PVOH précurseur n'est que de $\approx 80\%$ et d'autre part la possibilité que le groupe xanthate terminal ait perdu son efficacité. En effet, si le groupe xanthate fixé sur un motif VAc est parfaitement efficace en polymérisation contrôlée, il ne semble pas qu'il en soit de même si le motif pénultième est de type VOH. Ces deux possibilités sont représentées schématiquement dans la **Figure VI-13** :



liaison C-S rompue par fragmentation

Figure VI-13 : Site de fragmentation d'un groupe terminale xanthate dans le cas d'un motif pénultième respectivement acétate de vinyle et alcool vinylique

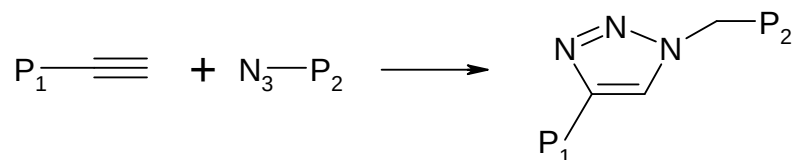
La différence de réactivité de ces deux structures peut être imputable à la fragmentation du groupe xanthate et/ou à la stabilité du radical PVOH·.

4. SYNTHESE DE COPOLYMERES PVOH-*b*-PVAc PAR VOIE « CLICK »

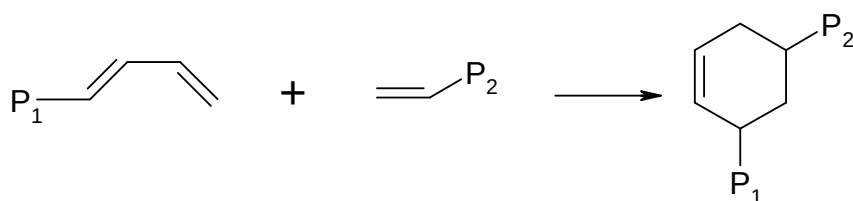
Après les premiers travaux de Sharples ⁴³ et de Meldal ⁴⁴, l'ingénierie macromoléculaire par réaction « *click* », dont la synthèse de copolymères à blocs, a pris une extension importante au cours de ces dernières années, comme le témoignent les nombreux articles de revue publiés dans ce domaine ⁴⁵⁻⁴⁸.

Parmi les différentes possibilités de réaction « *click* » mentionnées par Lahann ⁴⁷, celles qui sont le plus exploitées en chimie macromoléculaire sont actuellement les suivantes :

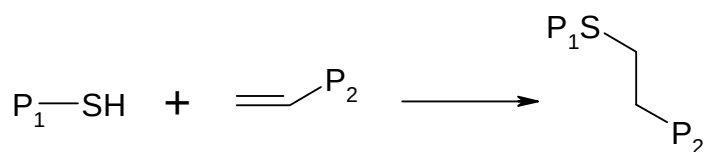
- la cycloaddition 1,3 dipolaire :



- la réaction de Diels-Alder :



- la réaction thiol-ène :



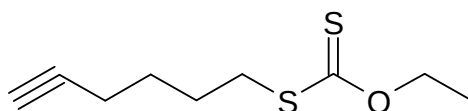
D'après ces données, le choix de la technique est essentiellement conditionné par l'accessibilité à des polymères précurseurs P₁ et P₂, parfaitement fonctionnalisés en bout de chaîne, c'est-à-dire dont le taux de fonctionnalisation est proche de 100 %. Cette condition peut être remplie en préparant les précurseurs par voie ATRP et de préférence par voie RAFT comme montré précédemment. C'est la raison pour laquelle nous avons opté pour la réaction « *click* » du type cycloaddition 1,3 dipolaire entre une fonction *azide* et une fonction *alcyne* ; les précurseurs PVAc étant préparés par voie RAFT.

Rappelons en effet que Quémener et al.²⁹ ont pu préparer des *PVAc-N₃* en utilisant un agent xanthate fonctionnalisé azide et que fin 2009, après le début de nos travaux, Tong et al.³¹ ont mis au point une méthode de synthèse de *PVAc-N₃*, où la fonction azide est liée à la chaîne polymère par une liaison non-hydrolysable. Une telle structure ayant l'avantage de pouvoir accéder à des *PVOH-N₃*.

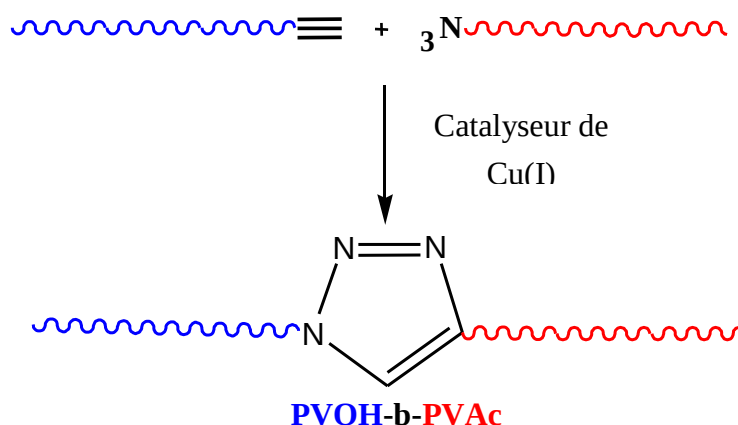
En revanche, des PVAc alcyne (*PVAc-≡*), et surtout ceux dont la fonction alcyne terminale est liée à la chaîne polymère par une liaison non – hydrolysable, n'ont pas été synthétisés jusqu'à présent.

L'originalité de nos travaux a donc consisté :

- à mettre au point la synthèse de *PVAc-≡* avec une fonction alcyne non – hydrolysable en faisant appel à un nouvel agent RAFT du type :

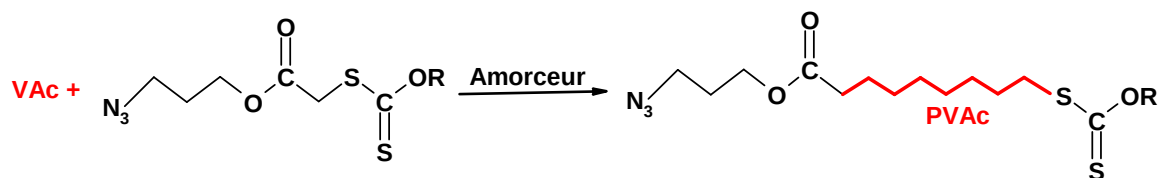


- à définir les conditions d'hydrolyse pour accéder à des *PVOH-≡*
- à réaliser la réaction « click » selon le schéma réactionnel :

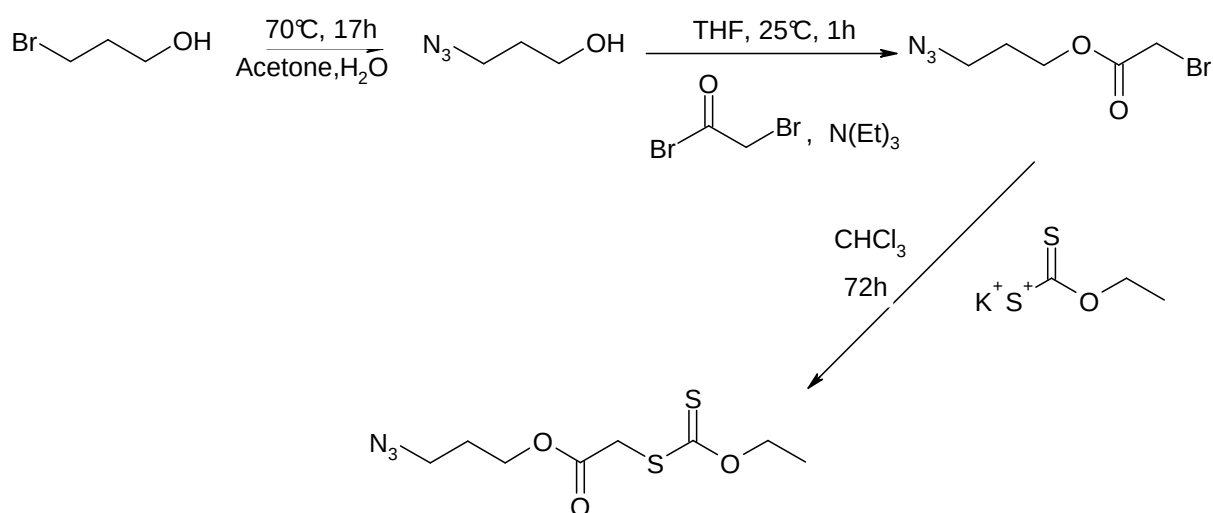


4.1. Synthèse du précurseur *PVAc-N₃*

La synthèse du précurseur *PVAc-N₃* est réalisée selon un mode opératoire proposé par Quémener et al.²⁹ dont le schéma réactionnel est présenté comme suit :



L'agent RAFT utilisé a été synthétisé selon le mode opératoire décrit par ces mêmes auteurs selon le schéma réactionnel suivant :



Les attributions des pics par ¹H RMN en CDCl₃ sont : 1,42 (CH₂CH₃), 1,93 (CH₂CH₂CH₂), 3,41 (CH₂N₃), 3,93 (CH₂S), 4,25 (CH₂OCO), 4,64 (CH₂CH₃).

En variant le rapport monomère/agent de transfert on a visé des $\overline{Mn}$ théoriques de 5000 et 10000 g/mole.

Les principales caractéristiques des précurseurs *PVAc-N₃* synthétisés sont données dans le **Tableau VI-6**.

Tableau VI-6 : Caractéristiques moléculaires et taux de conversion pour des PVAc azide

$\overline{Mn}^{\text{théo}}$ (g/mol)	DP _n	$\overline{Mn}^{\text{SEC}}$ (g/mol)	$\overline{Mn}^{\text{RMN}}$ (g/mol)	IP	Taux de conversion (%)
5 000	58	4 200	4 500	1,27	30
10 000	116	10 300	9 850	1,40	40

D'après ce tableau, on peut constater qu'il y a une bonne corrélation entre les masses molaires théoriques et celles calculées par SEC et par RMN.

4.2. Synthèse du précurseur PVOH- ≡

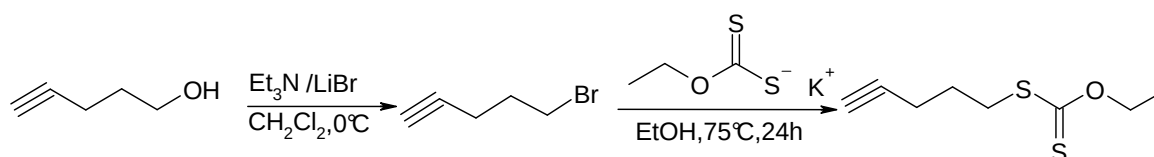
Cette étude qui, rappelons-le, est une approche originale à la synthèse du copolymère à blocs PVOH-*b*-PVAc, a été effectuée en collaboration avec le Dr. Olfa Glaied dans notre laboratoire.

Trois étapes étaient nécessaires pour préparer le précurseur PVOH- ≡ à savoir :

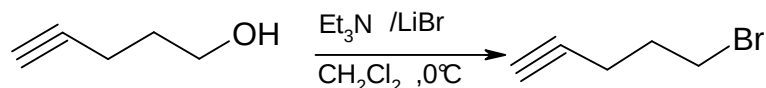
- synthèse d'un agent de transfert fonctionnalisé alcyne,
- synthèse d'un précurseur PVAc- ≡,
- hydrolyse du précurseur PVAc.

4.2.1. Synthèse d'agent de transfert alcyne

Le schéma général de la synthèse d'agent de transfert est le suivant :

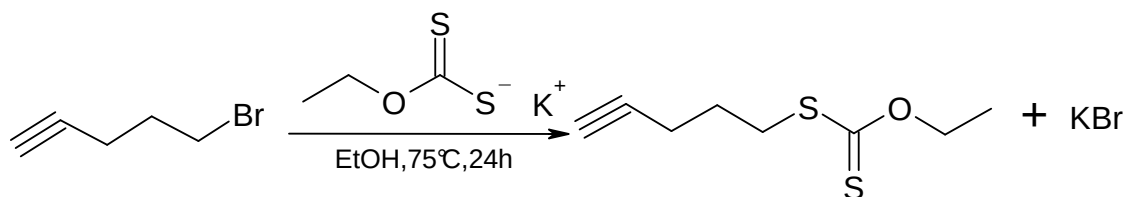


a) Synthèse du 5 bromo-1-pentyne :



Dans une solution de 4-pentyne-1-ol (4,00 ml ; 43 mmole) dans CH_2Cl_2 anhydre (60 ml) à 0°C ont été ajoutés Et_3N (12,00 ml ; 85,96 mmole) et MsCl (méthane sulfonyl chlorure) (5 ml, 64,8 mmole). Après agitation, pendant 4 heures à température ambiante, une solution aqueuse saturée de NH_4Cl a été ajoutée et le produit organique a été extrait avec du CH_2Cl_2 et séché sur Na_2SO_4 . Le produit obtenu a été solubilisé dans l'acétone (60 ml) et LiBr a été ajouté (7,48 g ; 85,96 mmole). Après agitation à température ambiante pendant 48 h, une solution aqueuse saturée de NaHCO_3 (40 ml) a été ajoutée. Le produit organique a été extrait avec du CH_2Cl_2 et séché sur Na_2SO_4 . Après évaporation, le 5-bromo-1-pentyne a été récupéré sous forme d'une huile jaune (71 % rendement).
 ^1H RMN (CDCl_3 à 20°C) : 1,98 ppm (CHCCH_2), 2,08 ppm (CHCCH_2), 2,39 ppm (CH_2CH_2), 3,53 ppm (CH_2Br).

b) Synthèse d'agent RAFT alcyne :

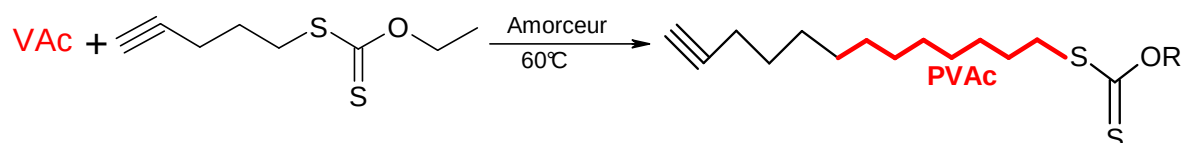


Le 5-bromo-1-pentyne (1,36 g ; 9,23 mmole) a été solubilisé dans l'éthanol (75 ml) et agité dans un excès de sel de potassium de l'acide O-ethylexanthique (2,94g ; 18,47 mmole) à température ambiante pendant 24 h sous atmosphère inerte. Le produit organique a été récupéré par filtration et plusieurs lavages avec du CH_2Cl_2 . Après évaporation du chloroforme, le produit a été purifié par chromatographie sur colonne (v/v 2/8 cyclohexane/éthyle acétate) (58,8 % rendement).

^1H RMN (CDCl_3 à 20°C) : 1,43 ppm (CH_3CH_2), 1,93 ppm (CHCCH_2), 2,0 ppm (CH_2CH_2), 2,32 ppm (CHCCH_2), 3,23 ppm (SCH_2), 4,64 ppm (CH_2O)

4.2.2. Synthèse du précurseur $\text{PVAc}-\equiv$

Le schéma réactionnel pour la synthèse du précurseur $\text{PVAc}-\equiv$ est le suivant :



Le mode opératoire de synthèse est le suivant :

Sous courant d'argon, dans un tube de Schlenk préalablement conditionné par une série de 5 cycles vide-argon, sont introduits l'acétate de vinyle bi-distillé (19,25 g ; 0,224 mole), le peroxyde de lauroyle (0,0475 g ; 0,119 mmole) et l'agent de transfert alcyne (0,3625 g ; 1,93 mmole). La réaction est effectuée en masse à 60°C pendant 24 h.

La réaction est arrêtée en mettant le tube de Schlenk dans la glace. En vue de l'élimination des produits n'ayant pas réagi, la purification est réalisée, après rajout d'une quantité minimale de THF, par précipitation dans l'heptane froid. L'opération est répétée 3 fois et le produit récupéré a été caractérisé par SEC et par RMN. La conversion du monomère est de 35 %.

Les principales caractéristiques de précurseur $\text{PVAc}-\equiv$ synthétisé sont données dans le **Tableau VI-7**.

Tableau VI-7 : Caractéristiques moléculaires et taux de conversion pour un PVAc alcyne

$\overline{\text{Mn}}^{\text{théo}}$ (g/mol)	$\overline{\text{DPn}}$	$\overline{\text{Mn}}^{\text{SEC}}$ (g/mol)	$\overline{\text{Mn}}^{\text{RMN}}$ (g/mol)	IP	Taux de conversion (%)
10 000	116	30 000	-	1,80	35

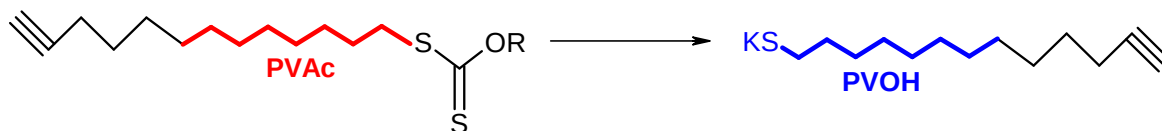
La comparaison de la valeur de $\overline{\text{Mn}}$ théorique et de celle obtenue par SEC indique que la polymérisation n'a pas eu lieu de façon parfaitement contrôlée et que de ce fait la fonctionnalisation n'est pas totale.

Ce taux de fonctionnalisation ne peut malheureusement pas être déterminé par ^1H RMN d'une part en raison de la masse molaire élevée du polymère et d'autre part du fait que les pics caractéristiques du groupe alcyne sont confondus avec ceux du PVAc. En effet, par simulation de la structure, nous avons pu montrer que les protons ($\text{CHCCH}_2\text{CH}_2$) se

situent respectivement à 2,18 et à 4,66 ppm, sachant que ceux du PVAc apparaissent à 2 et 4,77 ppm.

4.2.3. Hydrolyse du précurseur PVAc- $\equiv$

Le schéma d'hydrolyse basique est le suivant :



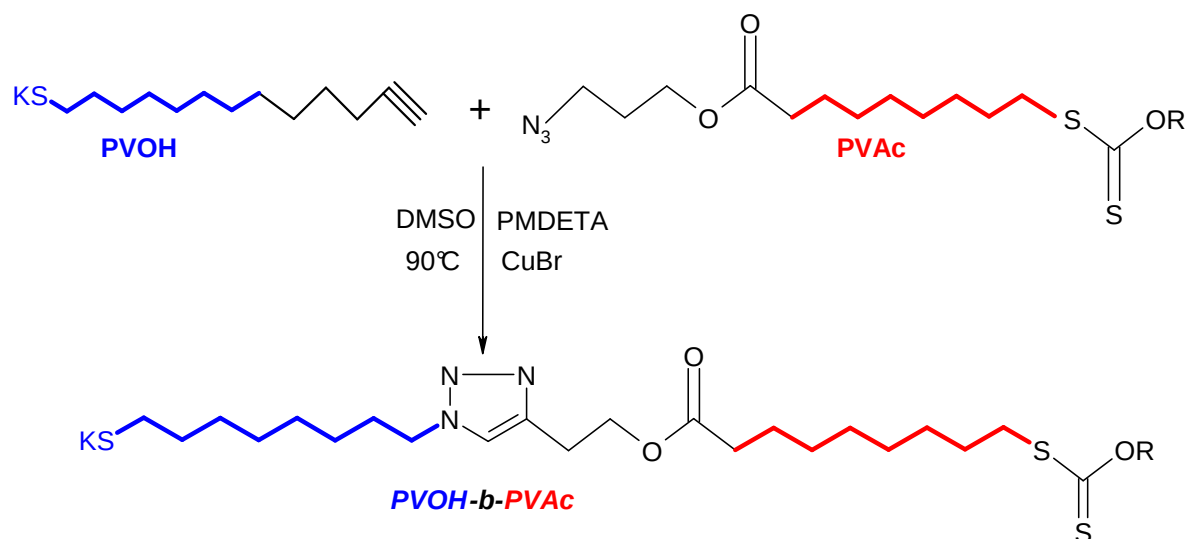
Le mode opératoire est le suivant :

4 g de KOH sont solubilisés dans 200 ml de MeOH et ajoutés goutte à goutte dans une solution de 2 g de PVAc- $\equiv$ ($\overline{DP_n} = 350$) dans 200 ml de MeOH. L'hydrolyse est réalisée sous agitation à 40°C pendant 4 heures. Cette réaction se déroule en milieu homogène au départ pour conduire à une précipitation lorsque le DH est supérieur à 60 %. Après filtration et 3 lavages avec du MeOH, le polymère est séché jusqu'à poids constant.

Au cours de cette hydrolyse on a l'apparition d'une fonction terminale thiolate voisine d'un groupe hydroxyle. Cette structure peut évoluer en fonction aldéhyde ou thioaldéhyde comme mis en évidence dans le paragraphe VI-3.2.

4.3. Réaction « click »

Le schéma pour la réaction « click » est le suivant :



En plus des deux précurseurs fonctionnalisés, sont mis en œuvre en tant que catalyseur, du bromure de cuivre (CuBr) complexé avec une triamine, telle que la N,N,N',N',N''-pentaméthylédiéthylènetriamine (PMDETA).

Le mode opératoire est le suivant :

Sous courant d'argon, dans un tube de Schlenk préalablement conditionné par une série de 5 cycles vide-argon, sont introduits une solution de PVAc azide (0,5 g ; $\overline{DPn}$ =58) et PVOH alcyne (1,875 g ; $\overline{DPn}$ =350) dans 20 ml de DMSO, PMDETA (0,03466 g ; 0,1 mmole) et CuBr (0,0287 g ; 0,1 mmole). La réaction est effectuée sous agitation à 90°C pendant 24h. On utilise un rapport molaire de 1/1,25 PVAc/PVOH et 1/2 PVAc/PMDETA(CuBr). Après réaction, une résine azide (Amberlite IRA-400, Aldrich) est utilisée pour éliminer l'excès du PVOH alcyne. Après filtration, le mélange réactionnel est précipité dans l'éther et le copolymère est séché jusqu'à poids constant. Le produit a été caractérisé après réacétylation par SEC.

Les chromatogrammes du copolymère réacétylé, sous forme différentielle et sous forme cumulée, sont donnés dans la **Figure VI-14** avec à titre de comparaison ceux des précurseurs.

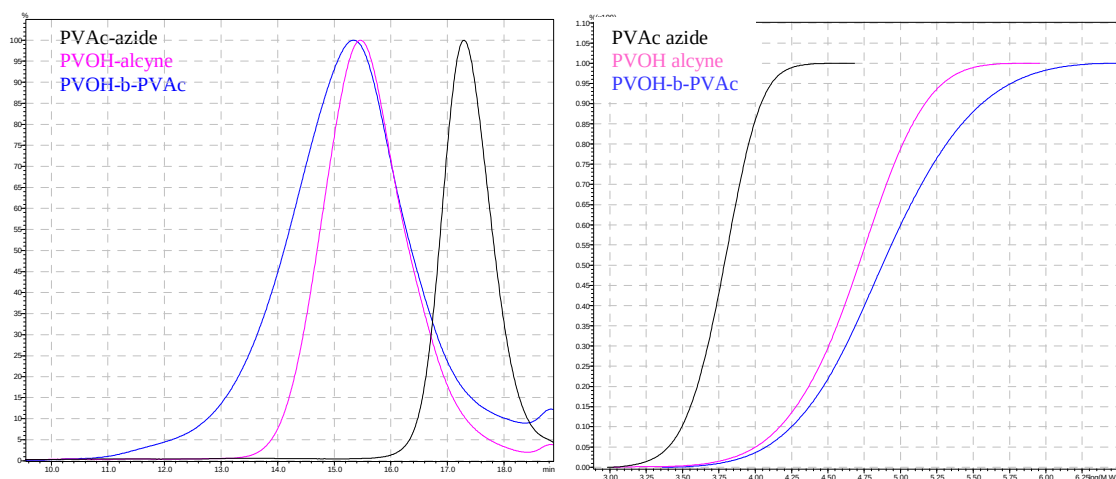


Figure VI-14 : a)

Figure VI-14 : b)

Figure VI-14 : Superposition des chromatogrammes SEC pour un PVAc azide, PVOH alcyne et un copolymère dibloc PVOH-b-PVAc. a) Sous forme différentielle

b) Sous forme cumulée

Aussi bien la courbe de distribution en masse molaire cumulée que différentielle montre, comme attendu, une nette augmentation de la masse molaire par rapport aux précurseurs.

L'exploitation de ces données figure dans le **Tableau VI-8**.

Tableau VI-8 : Caractéristiques moléculaires du copolymère diblocs PVOH-b-PVAc

$\overline{DPn}$ PVAc	$\overline{DPn}$ PVOH	$\overline{DPn}^{théo}$	$\overline{DPn}^{SEC}$	$\overline{DPn}^{RMN}$	IP
60	350	410	430	-	3,77

Ce tableau montre qu'en partant des précurseurs ayant des $\overline{DP_n}$ respectivement de 60 et 350, on arrive à une valeur expérimentale de $\overline{DP_n}$ pour le copolymère de 430, en accord satisfaisant avec la valeur théorique de 410. Néanmoins cette réaction s'accompagne d'une augmentation de l'indice de polymolécularité, que nous n'avons pas pu expliquer au stade actuel de notre étude.

Ce copolymère sera désigné par la suite par $PVOH_{350}\text{-}b\text{-}PVAc_{60}$.

Une deuxième preuve incontestable de la formation du copolymère par réaction « click » est donnée par le spectre ^1H RMN dans la **Figure VI-15**:

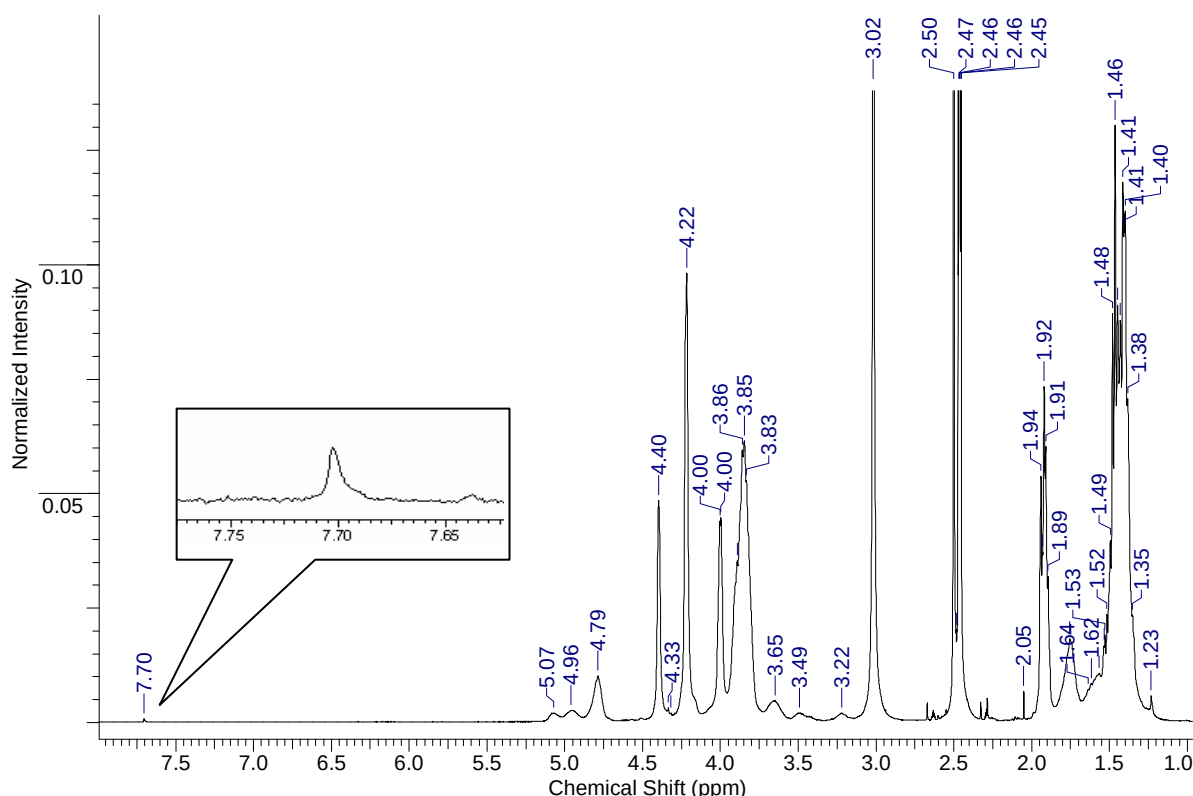


Figure VI-15 : Spectre ^1H RMN du copolymère diblocs $PVOH\text{-}b\text{-}PVAc$. Mise en évidence du groupe de jonction triazole

En effet, on peut noter l'apparition du pic caractéristique du groupe triazole à 7,7 ppm. Néanmoins, une évaluation quantitative n'est pas possible à ce stade, vu la faible teneur de ce groupe triazole par rapport au $\overline{DP_n}$ des deux séquences de copolymère.

Ce spectre RMN donne par ailleurs accès à la composition globale, soit 86,1 % molaire de PVOH à comparer avec une valeur théorique de 85,4 % molaire. On confirme ainsi que les 25 % en excès de PVOH alcyne engagés dans la réaction ont bien été éliminés au stade de la purification par la résine Amberlite IRA-400.

Par extension, cette étude RMN a été réalisée dans un mélange DMSO/ D_2O en proportion croissante de D_2O . Sachant que le D_2O est un précipitant du PVAc on se trouve

typiquement dans une situation de formation des micelles. Ainsi, en passant du DMSO pur à une solution de copolymère dans un mélange DMSO/D₂O en proportion massique de 1/20, la teneur en PVAc détectée diminue nettement, de 13,9 % molaire à 7,4 % molaire. Cette décroissance apparente de la teneur en PVAc dans le système micellaire correspond à une moindre mobilité du PVAc au « cœur » de la micelle. Un tel phénomène est bien connu dans le cas de la micellisation de copolymères^{1,49,50}.

5. ESSAIS PRELIMINAIRES DE MICELLISATION DU COPOLYMER A BLOCS PVOH-*b*-PVAc

Une des principales caractéristiques des copolymères à blocs est de pouvoir former par auto-association des micelles en milieu solvant sélectif d'une des deux séquences¹.

Pour les copolymères PVOH-*b*-PVAc, la micellisation peut donc être envisagée, soit en milieu aqueux, la séquence PVOH étant sélectivement soluble dans l'eau, soit dans un solvant sélectif du PVAc tel que le méthanol ou l'acétone.

Compte tenu de la composition majoritaire en PVOH du copolymère préparé par réaction « click », une étude préliminaire de micellisation a été effectuée en milieu aqueux.

Une telle approche permettra donc une comparaison directe entre les copolymères à blocs et les PVA, c'est-à-dire les copolymères statistiques avec une longueur des séquences acétate plus ou moins importante examinés dans les chapitres précédents. On peut en effet s'attendre à ce qu'il existe une analogie entre *nanogels*, mis en évidence pour les PVA, et les micelles de copolymères à blocs, sachant que dans les deux cas de tels systèmes colloïdaux sont formés par auto-association des séquences PVAc.

Cette analogie *nanogels*/micelles sera tout d'abord étudiée en considérant la formation de micelles de copolymère en milieu aqueux. Dans un deuxième temps on examinera leur complexation avec du SDS et l'effet désagréant de ce dernier sur de telles structures colloïdales.

5.1. Préparation de micelles en absence de SDS

La micellisation du copolymère PVOH₃₅₀-*b*-PVAc₆₀ en milieu aqueux a été étudiée par DLS afin de suivre l'évolution de leur taille en fonction de la concentration.

5.1.1. Mode opératoire

Rappelons que le copolymère *PVOH-b-PVAc* issu de la réaction « *click* » a été reprecipité dans le diéthyléther pour éliminer le monomère et le peroxyde résiduels, puis séché par lyophilisation sous vide.

Le procédé de préparation des solutions micellaires par dialyse, est incontestablement la technique la plus adaptée comme préconisé par Tuzar et al.⁵¹. Avec cette approche on évite en effet la formation d'agrégats de micelles et de systèmes micellaires hors équilibre.

Le procédé consiste à préparer une solution de copolymère à raison de 2 % masse/masse dans le DMSO. Cette solution, contenue dans un « *sac de dialyse* » cellulosique avec un seuil de coupure de 1000 Daltons (fournisseur : Roth), est dialysée par échange avec l'eau distillée, c'est-à-dire par remplacement très progressif du DMSO par de l'eau. Cette opération est effectuée sur 7 jours, en remplaçant régulièrement l'eau externe au « *sac de dialyse* ». La concentration micellaire à ce stade est de 1,3 % massique comme déterminée par son extrait sec.

Pour ces procédés de préparation les dispersions micellaires sont d'abord filtrées (filtres 0,45µm) puis soumises à l'analyse par DLS.

5.1.2. Caractéristiques granulométriques des micelles par DLS

L'évolution des caractéristiques granulométriques des micelles en fonction de la concentration en copolymère en solution aqueuse est donnée dans le **Tableau VI-9** et la **Figure VI-16**. Les différentes concentrations sont obtenues par dilution successive de la solution initiale à 1,3 % massique.

Tableau VI-9 : Caractéristiques granulométriques des micelles de copolymère diblocs *PVOH₃₅₀-b-PVAc₆₀* en fonction de la concentration en copolymère à 20°C

C (%)	0,125	0,25	0,5	1,0	1,3
D₀ (µ²/s)	7,4	7,2	6,9	5,4	5,0
Dv (nm)	51,7 ± 0,9	54,0 ± 0,8	56,3 ± 1,0	63,1 ± 3,1	72,7 ± 3,2
Z (nm)	57,0 ± 0,5	58,8 ± 0,3	61,7 ± 0,4	78,8 ± 0,2	84,5 ± 0,3

D'après ce tableau on peut noter que par dilution on assiste à une augmentation du coefficient de diffusion et donc à une diminution du rayon hydrodynamique. Les courbes de distribution des tailles en volume pour une concentration massique en copolymère de 0,125 % sont données dans l'**Annexe VI-3**.

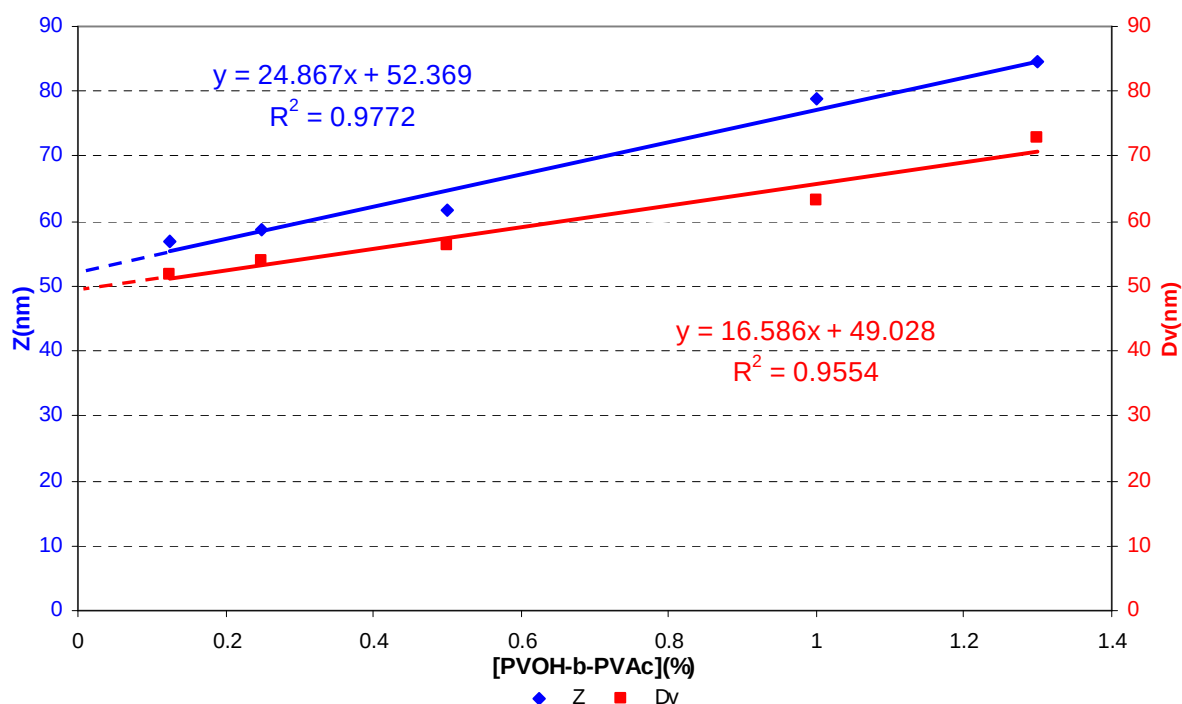


Figure VI-16 : Extrapolation à concentration nulle de la valeur Z et du diamètre hydrodynamique D_v des micelles de copolymère diblocs $PVOH_{350}\text{-}b\text{-}PVAc_{60}$

Par extrapolation à concentration nulle il apparaît que le diamètre hydrodynamique tend vers 50 nm.

Pour les micelles formées par le $PVOH_{350}\text{-}b\text{-}PVAc_{60}$ en milieux aqueux, on peut admettre, conformément à la théorie de Halperin ⁵², une structure sphérique avec un « cœur » PVAc et une « chevelure » PVOH, sachant que le $DP_{n_{PVAc}} \ll DP_{n_{PVOH}}$.

L'épaisseur de la « chevelure » peut être estimée en calculant le R_h de la séquence PVOH donnée par la relation : $R_h = \left(\frac{3 [\eta] M}{10 \pi N_a} \right)^{1/3}$.

La valeur de $[\eta]$ de cette relation peut être déduite de la relation de Mark-Houwink suivante :

$$[\eta] = K M^{\alpha}$$

avec $K = 140 \cdot 10^{-3}$ et $\alpha = 0,6$

donnée par Dieu ⁵³ pour des PVOH de masses molaires comprises entre 10 000 et 70 000 en solution aqueuse à 25°C.

Tout calcul fait, on arrive ainsi, en considérant d'une part le M_n et d'autre part le M_w , à des valeurs de R_h de 4,7 et de 6,5 nm. Comme $M_n \ll M_v < M_w$ on peut retenir une valeur de l'ordre de 6 nm pour le R_h .

D'après la théorie de Halperin ⁵² il est par ailleurs connu que les séquences formant la « *chevelure* » de la micelle ont tendance à s'allonger pour prendre une forme d'ellipsoïde. Ce facteur d'allongement, qui est fonction du DP de la séquence formant le « *cœur* » de la micelle, peut facilement atteindre des valeurs de 1,5 à 2.

Dans le cas présent, une valeur de 50 nm pour le D_v de nos micelles est parfaitement plausible.

Une telle structure est représentée schématiquement par la **Figure VI-17** :

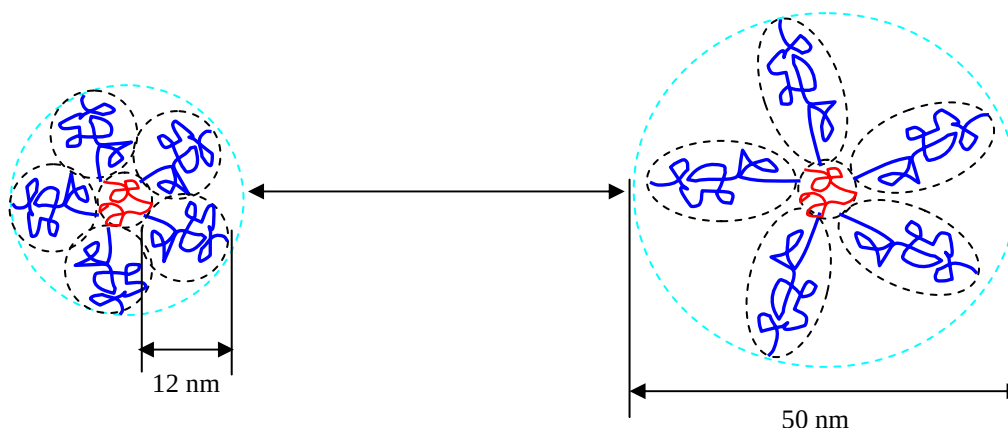


Figure VI-17 : Représentation schématique de la structure possible d'une micelle de copolymère diblocs PVOH-*b*-PVAc avec une conformation respectivement sphérique ou ellipsoïde de la séquence PVOH

5.2. Formation de complexe micelle/SDS

A ce stade il était donc intéressant d'étudier le rôle du SDS dans le cas d'un système micellaire formé par le copolymère PVOH₃₅₀-*b*-PVAc₆₀. Il s'agissait notamment d'examiner si le SDS, par formation de complexe avec des séquences PVAc, a une action de désagréant comme constaté précédemment pour les *nanogels*.

Comme les systèmes micellaires comportant du SDS ne pouvaient pas être obtenus par dialyse, vu la perméabilité des membranes au SDS, nous avons dû avoir recours tout d'abord à un procédé de préparation par précipitation.

Cette méthode consiste à précipiter la séquence PVAc du copolymère par ajout d'un excès d'eau à une solution de copolymère moléculairement dispersé dans le DMSO, ce solvant étant par ailleurs parfaitement miscible avec l'eau. Néanmoins, quel que soit le rapport DMSO/eau utilisé, le système micellaire final sera en présence d'une certaine proportion restante de DMSO qui peut influencer les caractéristiques des micelles.

Après avoir détaillé le mode opératoire, nous examinerons l'évolution de la taille du système micellaire en fonction de la concentration en SDS.

5.2.1. Mode opératoire

La préparation du système micellaire consiste en la solubilisation préalable du copolymère dans du DMSO à raison de 10% suivie d'une précipitation par ajout d'une solution aqueuse de SDS de concentration donnée, tout en restant à des concentrations inférieures à la C.M.C.

Le système final contient 1% massique du copolymère dans un mélange eau/DMSO de proportion 9/1.

Après agitation magnétique à température ambiante pendant 24 h, suivie d'un traitement par ultra-sons pendant 1 h, la solution est ensuite refroidie à température ambiante et soumise à une filtration avant la détermination de taille par DLS.

5.2.2. Caractéristiques granulométriques du complexe micelle/SDS par DLS

Contrairement au système micellaire formé par dialyse en absence de SDS, ce procédé par précipitation conduit, en raison des conditions de préparation hors équilibre, à des distributions bimodales dont les tailles se situent respectivement autour de 50 et de 100 nm. Une telle distribution en taille peut correspondre aux micelles décrites précédemment et à des agrégats dont la taille avoisine les 100 nm.

Un tel système sera donc caractérisé par la valeur Z , dont l'évolution en fonction de la concentration en SDS est donnée par la **Figure VI-18** :

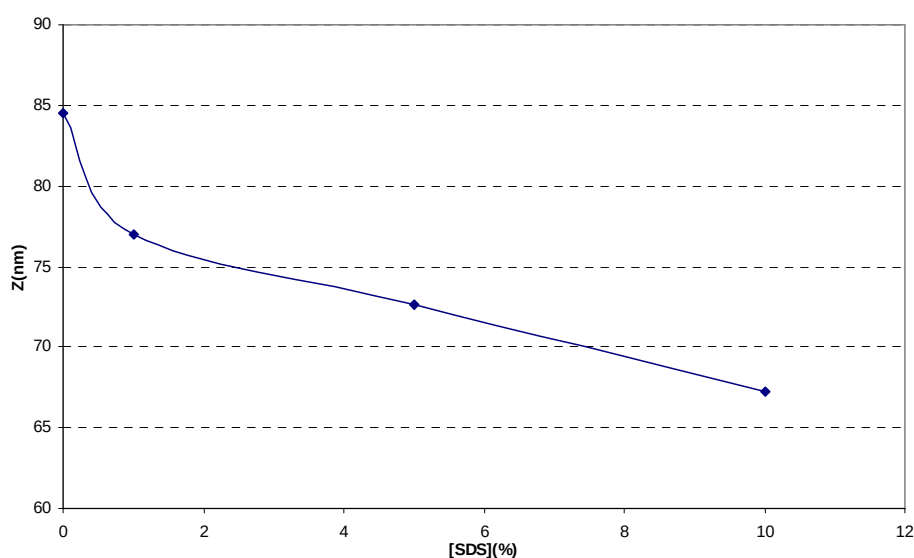


Figure VI-18 : Evolution de la valeur Z d'une solution de copolymère diblocs PVOH₃₅₀-*b*-PVAc₆₀ à une concentration massique de 1% en fonction de la concentration en SDS à 20°C rapportée à la masse totale de copolymère

Bien que ce système bimodal soit assez hétérogène en taille, on peut cependant noter qu'à des rapports massiques SDS/copolymère croissants de 0 à 0,1, on assiste à :

- une diminution de la proportion d'agrégats, soit de 30 à 10 % volumique,
- une disparition de la population de 50 nm, attribuable aux micelles de copolymère, avec l'apparition d'une nouvelle population de diamètre hydrodynamique $D_v = 19,7 \pm 2$ nm en proportions croissantes. Cette population peut correspondre aux « chaînes libres » de copolymère sous forme de complexe avec le SDS.

Cette évolution de taille en présence de SDS est donc une preuve de la formation de complexe SDS/copolymère, qui induit la désagrégation des micelles.

Une preuve supplémentaire de la désagrégation des micelles par le SDS a pu être apportée en partant d'une solution micellaire sans agrégats obtenue par dialyse.

Le mode opératoire consiste à rajouter du SDS en solution aqueuse, d'une concentration massique de 0,1 %, à la solution micellaire de copolymère, qui elle-même est à une concentration massique de 0,25 %. Le mélange ainsi obtenu, ayant un rapport massique SDS/copolymère de 0,4, a été agité à température ambiante pendant 24 h, chauffé à 50°C pendant 1 h et ensuite filtré avant l'analyse par DLS.

Par DLS il apparaît qu'en partant d'un système micellaire initialement monomodal, avec un D_v de $54,0 \pm 0,8$ nm, l'addition de SDS conduit à la formation d'un système bimodal comportant :

- $10,2 \pm 0,5$ % volumique d'une population dont la taille est de $96,8 \pm 4,6$ nm, attribuable à des agrégats,
- et $90,6 \pm 0,6$ % volumique d'une population de taille de $21,6 \pm 1$ nm qui peut correspondre aux « chaînes libres » de copolymère sous forme de complexe avec du SDS.

Avec une meilleure précision sur la distribution des tailles, on retrouve les mêmes résultats que précédemment. Les courbes de distribution des tailles en volume sont données dans l'**Annexe VI-3**.

Afin de démontrer que la population ayant un diamètre hydrodynamique autour de 20 nm, correspond bien à des « chaînes libres », il faut prendre en considération que le diamètre hydrodynamique de la pelote statistique de la séquence PVOH est de 12 nm, comme calculé précédemment.

L'augmentation du diamètre hydrodynamique, de 12 à 20 nm, peut être attribuée à la séquence PVAc qui est solubilisé dans l'eau sous forme de complexe avec le SDS. Des telles « chaînes libres » de copolymère peuvent exister sous deux conformations limites, soit ayant des séquences interpénétrées, soit avec des séquences ségréguées, comme schématisé dans la **Figure VI-19** :

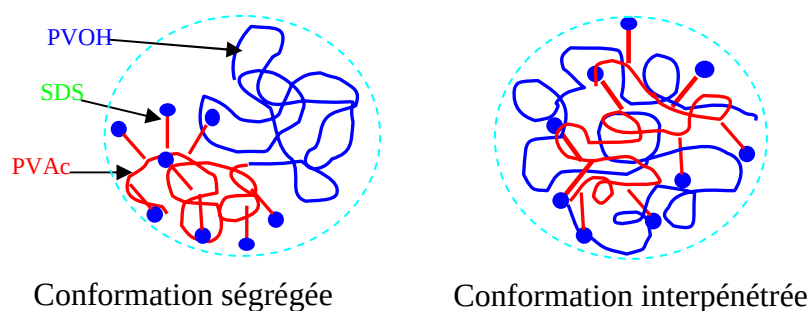


Figure VI-19 : Représentation schématique des conformation limites des copolymères PVOH-*b*-PVAc dont la séquence PVAc est complexée par le SDS

6. DISCUSSION ET CONCLUSIONS

Dans cette étude, deux approches ont été envisagées pour la synthèse des copolymères à blocs PVOH-*b*-PVAc, à savoir la voie séquentielle et celle par réaction « click ».

La voie séquentielle n'a pas abouti aux résultats escomptés dans leur ensemble. En effet, le précurseur PVAc fonctionnalisé xanthate a pu être préparé avec des caractéristiques moléculaires bien définies comme prévu pour une polymérisation radicalaire contrôlée. L'étape d'hydrolyse, mise au point en milieu acide a permis, avec un rendement autour de 80 %, d'accéder au précurseur PVOH fonctionnalisé xanthate. C'est finalement à la troisième étape, celle du séquençage du bloc PVAc qu'il s'est avéré que la fonction xanthate, fixée sur une unité pénultième d'alcool vinylique, a perdu son efficacité de transfère de chaîne pour amorcer la polymérisation de l'acétate de vinyle.

La synthèse de copolymères PVOH-*b*-PVAc par réaction « click » s'est par contre révélée comme étant très prometteuse. Grâce à un amorceur RAFT original comportant une fonction alcyne non hydrolysable, il a été possible, par couplage avec un PVAc azide, d'accéder au copolymère PVOH-*b*-PVAc recherché.

C'est grâce à la technique de dialyse qu'il a été possible d'obtenir, pour ces copolymères, des micelles de taille bien définie, soit 50 nm.

En examinant par DLS l'interaction de ces micelles avec le SDS, on a pu montrer que par complexation on assiste à leur désagrégation avec formation des « *chaînes libres* » dont la séquence PVAc est sous forme de complexe avec le SDS.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES DU CHAPITRE VI

- ¹ **G. Riess**, *Micellization of block copolymers*, Prog. Polym. Sci., (2003), 28, 1107-1170
- ² **T. Sato, J. Yamauchi and T. Okaya**, *Block copolymer based on polymer having thiol end group and linked by divalent sulfur*, United States Patent, 4699950, 13 Oct 1987
- ³ **K. Matyjaszewski and J. Xia**, *Atom Transfer Radical Polymerization*, Chem. Rev., (2001), 101, 2921-2990
- ⁴ **S. Perrier and P. Takolpuckdee**, *Macromolecular Design via Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT)/Xanthates (MADIX) Polymerization*, J. Polym. Sci. Part A: Polym.Chem., (2005), 43, 5347-5393
- ⁵ **G. Moad, E. Rizzardo and S.H. Thang**, *Living radical polymerization by the RAFT process-A first update*, Aust. J. Chem., (2006), 59, 669-692
- ⁶ **L. Barner, T.P. Davis, M.H. Stenzel and C. Barner-Kowollik**, *Complex macromolecular architectures by reversible addition fragmentation chain transfer chemistry: theory and practice*, Macromol. Rapid Commun., (2007), 28, 539-559
- ⁷ **W.A. Braunecker and K. Matyjaszewski**, *Controlled/living radical polymerization: Features, developments and perspectives*, Prog. Polym. Sci., (2007), 32, 93-146
- ⁸ **G. Moad, E. Rizzardo and S.H. Thang**, *Toward living radical polymerization*, Acc. Chem. Res., (2008), 41, 1133-1142
- ⁹ **J. Chiefari, Y.K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P.T. Le, R.T.A. Mayadunne, G.F. Meijs, C.L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo and S.H. Thang**, *Living free-radical polymerization by reversible addition-fragmentation chain transfer: the RAFT process*, Macromolecules, (1998), 31, 5559-5562
- ¹⁰ **M. Destarac, D. Charnot, X. Franck and S.Z. Zard**, *Dithiocarbamates as universal reversible addition-fragmentation chain transfer agents*, Macromol. Rapid Commun., (2000), 21, 1035-1039
- ¹¹ **D. Mardare and K. Matyjaszewski**, *"Living" radical polymerization of vinyl acetate*, Macromolecules, (1994), 27, 645-649
- ¹² **H. Tang, M. Radosz and Y. Shen**, *Atom transfer radical polymerization of vinyl acetate by copper halide/terpyridine catalyst*, ACS Polymer Preprints, (2008), 49, 18-19
- ¹³ **M.L. Coote and L. Radom**, *Substituent effects in xanthate-mediated polymerization of vinyl acetate: Ab initio evidence for an alternative fragmentation pathway*, Macromolecules, (2004), 37, 590-596
- ¹⁴ **F. Chen, Z. Cheng, J. Zhu, W. Zhang and X. Zhu**, *Synthesis of poly(vinyl acetate) with fluorescence via a combination of RAFT/MADIX and „click chemistry“*, Eur. Polym. J., (2008), 44, 1789-1795
- ¹⁵ WO 98/58974, **Rhodia**, Procédé de synthèse de polymères à blocs par polymérisation radicalaire contrôlée, (1998)

- ¹⁶ **D. Charmot, P. Corpart, H. Adam, S.Z. Zard, T. Biadatti and G. Bouhadir**, *Controlled radical polymerization in dispersed media*, Macromol. Symp., (2000), 150, 23-32
- ¹⁷ **M. Destarac, D. Taton, S.Z. Zard, T. Saleh and Y. Six**, *Advances in Controlled/living radical polymerization*, ACS Symp. Series, (2003), 37, 536-550
- ¹⁸ **M.H. Stenzel, L. Cummins, G.E. Roberts, T.P. Davis, P. Vana and C. Barner-Kowollik**, *Xanthate mediated living polymerization of vinyl acetate: a systematic variation in MADIX/RAFT agent structure*, Macromol. Chem. Phys., (2003), 204, 1160-1168
- ¹⁹ **J.P. Russum, N.D. Barbre, C.W. Jones and F.J. Schork**, *Miniemulsion reversible addition fragmentation chain transfer polymerization of vinyl acetate*, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., (2005), 43, 2188-2193
- ²⁰ **M.H. Stenzel, T.P. Davis and C. Barner-Kowollik**, *Poly(vinyl alcohol) star copolymers prepared via MADIX/RAFT polymerization*, Chem. Commun., (2004), 13, 1546-1547
- ²¹ **R.W. Simms, T.P. Davis and M.F. Cunningham**, *Xanthate-mediated living radical polymerization of vinyl acetate in miniemulsion*, Macromol. Rapid Commun., (2005), 26, 592-596
- ²² **D. Boschmann and P. Vana**, *Poly(vinyl acetate) and poly(vinyl propionate) star polymers via reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization*, Polym. Bull., (2005), 53, 231-242
- ²³ **G. Pound, J.B. McLeary, J.M. McKenzie, R.F.M. Lange and B. Klumperman**, *In-situ NMR spectroscopy for probing the efficiency of RAFT/MADIX Agents*, Macromolecules, (2006), 39, 7796-7797
- ²⁴ **J. Bernard, A. Favier, T.P. Davis, C. Barner-Kowollik and M.H. Stenzel**, *Synthesis of poly(vinylalcohol) combs via MADIX/RAFT polymerization*, Polymer, (2006), 47, 1073-1080
- ²⁵ **A. Postma, T.P. Davis, G. Li, G. Moad and M.S. O'Shea**, *RAFT Polymerization with phthalimidomethyl trithiocarbonates or xanthates. On the origin of bimodal molecular weight distributions in living radical polymerization*, Macromolecules, (2006), 39, 5307-5318
- ²⁶ **A. Theis, T.P. Davis, M.H. Stenzel and C. Barner-Kowollik**, *Probing the reaction kinetics of vinyl acetate free radical polymerization via living free radical polymerization (MADIX)*, Polymer, (2006), 47, 999-1010
- ²⁷ **R. Fleet, J.B. McLeary, V. Grumel, W.G. Weber, H. Matahwa and R.D. Sanderson**, *Preparation of new multiarmed RAFT agents for the mediation of vinyl acetate polymerization*, Macromol. Symp., (2007), 255, 8-19
- ²⁸ **V. Malepu, C.D. Petruczok, T. Tran, T. Zhang, M. Thopasridharan and D.A. Shipp**, *RAFT Polymerization of vinyl acetate, styrene and acrylates using N,N-dithiocarbamates*, *Controlled/Living radical polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP & OMRP*, (2009), 3, 37-47
- ²⁹ **D. Quémener, T.P. Davis, C. Barner-Kowollik and M.H. Stenzel**, *RAFT and click chemistry: A versatile approach to well-defined block copolymers*, Chem. Commun., (2006), 5051-5053
- ³⁰ **D. Quémener, M. Le Hellaye, C. Bissett, T.P. Davis, C. Barner-Kowollik and M.H. Stenzel**, *Graft block copolymers of propargyl methacrylate and vinyl acetate via a combination of RAFT/MADIX and click chemistry: reaction analysis*, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., (2008), 46, 155-173

- ³¹ **Y.Y. Tong, R. Wang, N. Xu, F.S. Du and Z.C. Li**, *Synthesis of well-defined azide-terminated poly(vinyl alcohol) and their subsequent modification via click chemistry*, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., (2009), 47, 4494-4504
- ³² **H.J. Paik, M. Teodorescu, J. Xia and K. Matyjaszewski**, *Block copolymerizations of vinyl acetate by combination of conventional and atom transfer radical polymerization*, Macromolecules, (1999), 32, 7023-7031
- ³³ **M.A. Semsarzadeh and A. Mirzaei**, *Telomerization of vinyl acetate in chloroform and block copolymerization of vinyl acetate and methyl acrylate via atom transfer radical polymerization*, Iranian Polym. J., (2003), 12, 67-75
- ³⁴ **G.H. Li and C.G. Cho**, *Synthesis and micellar behaviour of poly(vinyl alcohol-*b*-styrene) copolymers containing PVA blocks with different syndiotacticity*, Colloid Polym. Sci., (2005), 283, 946-953
- ³⁵ **G. Pound, F. Aguesse, J.B. McLeary, R.F.M. Lange and B. Klumperman**, *Xanthate-mediated copolymerization of vinyl monomers for amphiphilic and double-hydrophilic block copolymers with poly(ethylene glycol)*, Macromolecules, (2007), 40, 8861-8871
- ³⁶ **R. Nicolay, Y. Kwak and K. Matyjaszewski**, *Synthesis of poly(vinyl acetate) block copolymers by successive RAFT and ATRP with a bromoxanthate iniferter*, Chem. Commun, (2008), 5336-5338
- ³⁷ **H. Tang, M. Radosz and Y. Shen**, *Atom transfer radical polymerization and copolymerization of vinyl acetate catalyzed by copper halide/terpyridine*, AIChE J., (2009), 55, 737-746
- ³⁸ **D.A. Shipp, C.D. Petruczok, V. Malepu and T. Tran**, *Block copolymers from ATRP and RAFT polymerization*, Polym. Preprints, (2008), 49, 38-39
- ³⁹ **Y.Y. Tong, Y.Q. Dong, F.S. Du and Z.C. Li**, *Synthesis of well-defined poly(vinyl acetate)-*b*-polystyrene by combination of ATRP and RAFT polymerization*, Macromolecules, (2008), 41, 7339-7346
- ⁴⁰ **Y.Y. Tong, Y.Q. Dong, F.S. Du and Z.C. Li**, *Block copolymers of poly(ethylene oxide) and poly(vinyl alcohol) synthesized by the RAFT methodology*, J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem., (2009), 47, 1901-1910
- ⁴¹ **M. Benaglia, M. Chen, Y.K. Chong, G. Moad, E. Rizzardo and S.H. Thang**, *Polystyrene-block-poly(vinyl acetate) through the use of a switchable RAFT agent*, Macromolecules, (2009), 42, 9384-9386
- ⁴² **J. Bernard, A. Favier, L. Zhang, A. Nilasaroya, T.P. Davis, C. Barner-Kowollik and M.H. Stenzel**, *Poly(vinyl ester) star polymers via xanthate-mediated living radical polymerization: from poly(vinyl alcohol) to glycopolymers stars*, Macromolecules, (2005), 38, 5475-5484
- ⁴³ **H.C. Kolb, M.G. Finn and K.B. Sharpless**, *Click chemistry: diverse chemical function from a few good reactions*, Angew. Chem. Int. Ed., (2001), 40, 2004-2021
- ⁴⁴ **C.W. Tornøe, C. Christensen and M. Meldal**, *Peptidotriazoles on solid phase: [1,2,3]-triazoles by regioselective copper(I)-catalyzed 1,3- dipolar cycloadditions of terminal alkynes to azides*, J. Org. Chem., (2002), 67, 3057-3064
- ⁴⁵ **P.L. Golas and K. Matyjaszewski**, *Click chemistry an ATRP: A beneficial union for the preparation of functional materials*, Comb. Sci., (2007), 26, 1116-1134

- ⁴⁶ **W.H. Binder and R. Sachsenhofer**, “Click” chemistry in polymer and material science: An update, *Macromol. Rapid Commun.*, (2008), 29, 952-981
- ⁴⁷ **J. Lahann**, *Click Chemistry: A universal ligation strategy for biotechnology and materials science*, Click chemistry for biotechnology and materials science, John Wiley & Sons, (2009)
- ⁴⁸ **B.S. Sumerlin and A.P. Vogt**, *Macromolecular engineering through click chemistry and other efficient transformations*, *Macromolecules*, (2010), 43, 1-13
- ⁴⁹ **J. Spevacek**, *Proton NMR study of styrene-butadiene block copolymer micelles in selective solvents*, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, (1982), 3, 697-703
- ⁵⁰ **Z. Gao, X.F. Zhong and A. Eisenberg**, *Chain dynamics in coronas of ionomer aggregates*, *Macromolecules*, (1994), 27, 794-802
- ⁵¹ **Z. Tuzar and P. Kratochvil**, *Micelles of block and graft copolymers in solution*, *Surface and colloid Science*, vol.15, New York:Plenum Press, (1993), 1-83
- ⁵² **A. Halperin**, *Rod-coil copolymers: their aggregation behaviour*, *Macromolecules*, (1990), 23, 2724-2731
- ⁵³ **H.A. Dieu**, *Etudes des solutions d'alcool polyvinylique*, *J. Polym. Sci.*, (1962), 12, 417-43

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre de notre collaboration avec le Groupe Tessenderlo, nous étions intéressés par les tensioactifs macromoléculaires à base de poly(alcool vinylique) (PVOH) et plus particulièrement par les copolymères poly(acétate de vinyle -co- alcool vinylique) désignés par *PVA* dans ce manuscrit. Ce sont des copolymères obtenus par hydrolyse partielle de poly (acétate de vinyle) (PVAc), avec des degrés d'hydrolyse ($\overline{DH}$) de 40 à 90 mole %, qui ont connu un essor majeur comme émulsifiants et stabilisants dans les procédés de polymérisation en émulsion et en suspension.

Si les propriétés tensioactives des *PVA* ont pu être corrélées dans les grandes lignes aux caractéristiques moléculaires ($\overline{DH}$, masses molaires, ...), il n'en est pas de même en ce qui concerne le rôle des associés du type « *pseudo-micelles* » ou *nanogels* présents dans les solutions aqueuses de *PVA* de faible $\overline{DH}$.

Bien que mention ait été faite par ailleurs que ces *nanogels* peuvent être désagrégés par complexation avec des tensioactifs anioniques, il est apparu, lors de notre recherche bibliographique, qu'à l'heure actuelle il n'existe aucune étude systématique en ce qui concerne les caractéristiques colloïdales et en particulier la taille de ces *nanogels*.

L'objectif de cette thèse était par conséquent d'apporter une contribution à l'étude de ces *nanogels* de *PVA* en examinant :

- la taille de ces dispersions colloïdales en faisant appel à des techniques telles que la diffusion dynamique de la lumière (DLS), la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et la viscosimétrie,
- la formation de complexes des *PVA* avec des tensioactifs anioniques,
- la désagrégation des *nanogels* en présence des tensioactifs anioniques,
- le fractionnement des *PVA* et de leurs complexes,
- la micellisation de copolymères à blocs *PVOH-b-PVAc* au tant que système modèle des *nanogels*.

Une série de 9 *PVA*, de différents $\overline{DH}$ (de 73 à 88 moles %) et de différents degrés de polymérisation (de 650 à 2500) a été étudiée en fonction de la concentration (0,5-2 % en solution aqueuse).

Après une analyse détaillée des *caractéristiques moléculaires* de ces *PVA*, par RMN, SEC, viscosimétrie et DSC, leurs *propriétés colloïdales* ont été déterminées en

milieu aqueux en fonction de la concentration et de la température. Il est apparu que ces *nanogels* présents dans les PVA de $\overline{DH}=73$ mole % ont des tailles entre 20-40 nm, avec des fractions volumiques de l'ordre de 20-30%. On est donc en présence typiquement de systèmes bimodaux en taille, les *nanogels* étant formés par « *interactions hydrophobes – hydrophobes* » entre séquences acétate des copolymères PVA.

Pour ces systèmes bimodaux, comportant à la fois des « *chaînes libres* » et des *nanogels*, il a été démontré qu'à une température et concentration données il existe un équilibre entre ces « *chaînes libres* » et ces *nanogels*, la réversibilité en fonction de la température a ainsi pu être prouvée. L'augmentation de la concentration conduit à un accroissement de la taille accompagné d'une diminution de la fraction volumique, ce qui signifie que les particules de *nanogel* ont tendance à s'agglomérer entre elles.

L'augmentation de la fraction volumique des *nanogels* avec la température est un signe d'une agglomération de *nanogels* et/ou des « *chaînes libres* » ; ce comportement peut être expliqué par le fait que les « *chaînes libres* » de PVA deviennent moins solubles en milieu aqueux suite aux ruptures des liaisons d'hydrogène avec la température, ce qui peut faciliter leur agrégation avec les *nanogels* préexistants.

Le nombre moyen des « *chaînes libres* » par particule de *nanogel* a pu être estimé à 15-20 et le pourcentage en nombre de *nanogels* par rapport à l'ensemble des espèces présentées, « *chaînes libres* » et *nanogels*, est de l'ordre de grandeur de 2 %.

Cette tendance à former des *nanogels* diminue avec l'accroissement du $\overline{DH}$, de sorte que les **PVA - 88** peuvent être considérés comme étant des dispersions moléculaires dont le rayon hydrodynamique déterminé par DLS est en très bon accord avec les valeurs de la littérature.

La *désagrégation des nanogels* par formation de complexes avec des tensioactifs anioniques du type SDS et SDBS a ensuite été clairement démontrée en fonction des différents paramètres (concentration en tensioactif, température, teneur en électrolyte,...).

Un mécanisme de désagrégation des *nanogels* par complexation PVA/SDS a ainsi pu être proposé pour des teneurs en SDS en milieu aqueux inférieures à leur concentration micellaire critique C.M.C. Les PVA avec un $\overline{DH}$ compris entre 70 et 80 mole % ont une concentration d'agrégation critique (C.A.C), qui représente la concentration à partir de laquelle les molécules de tensioactifs interagissent avec les séquences VAc, inférieure à 0,5 % SDS par rapport au PVA. Cette concentration marque le début de la désagrégation des *nanogels* reflétée par une diminution de leur taille. L'interaction préférentielle du SDS avec les *nanogels* se traduit par l'augmentation de l'hydrophilie qui est à la base du phénomène de désagrégation. Pour ce phénomène de désagrégation on passe progressivement, en fonction de la concentration en SDS, d'une distribution bimodale en taille à une distribution

monomodale. Pour une concentration en SDS à partir de 5 % par rapport au polymère, tous les *nanogels* sont désagrégés pour générer des « *chaînes libres* » sous forme de complexe

avec le SDS. A ces concentrations en SDS, la complexation pourrait être accompagnée d'un phénomène de « *clustering* » intramoléculaire entraînant une réduction du volume hydrodynamique des chaînes.

Pour les PVA de $\overline{DH} = 88$ mole % comportant initialement des « *chaînes libres* » et pour lesquelles seules des variations mineures de taille ont été observées par addition de SDS, on peut admettre que la complexation débute à des valeurs de C.A.C nettement plus élevées, qu'on peut estimer vers 5-10 % de SDS par rapport au PVA.

Par ailleurs, il est apparu que dans la série des **PVA-73**, c'est le PVA-73-685 qui est le plus apte à former des complexes avec le SDS compte tenu de sa valeur élevée de n_0^{VAc} . A une concentration donnée en SDS, c'est également pour ce PVA que la désagrégation des *nanogels* est la plus notable.

En faisant appel à la technique de « *fractionnement par point de trouble* » il a été possible de confirmer la polydispersité en masse molaire et en composition de PVA initial. C'est grâce à la caractérisation des fractions par DLS que nous avons pu mettre en évidence pour la première fois, que les *nanogels*, initialement présents, se répartissent préférentiellement dans les coacervats formés aux plus basses températures. Ces *nanogels* ont par ailleurs pu être caractérisés par formation de complexes avec du SDS.

Le « *fractionnement par point de trouble* » de PVA sous forme de complexe avec du SDS, constitue une approche originale pour la détermination des fractions riches en VAc. Cette technique a notamment permis de mettre en évidence que les chaînes les plus riches en acétate et en particulier celles ayant des longueurs des séquences acétate importantes forment préférentiellement des complexes avec le SDS.

Pour s'affranchir de ces problèmes de polydispersité, on a eu recours à des « *copolymères modèles* » que sont les copolymères diblocs PVAc-*b*-PVOH comportant une séquence hydrophobe PVAc et une séquence hydrophile PVOH. De tels copolymères, non encore décrits dans la littérature, ont pu être préparés par polymérisation radicalaire contrôlée du type RAFT, suivie par une réaction de couplage, couramment désignée par réaction « *click* ». Une étude préliminaire de la micellisation de tels copolymères a permis de montrer la très grande analogie entre les micelles de copolymères à blocs PVAc-*b*-PVOH et les *nanogels* de PVA examinés précédemment.

C'est grâce à la technique de dialyse qu'il a été possible d'obtenir, pour ces copolymères, des micelles de taille bien définie, soit 50 nm.

En examinant par DLS l'interaction de ces micelles avec le SDS, on a pu montrer que par complexation on assiste à leur désagrégation avec formation de « *chaînes libres* » ayant un diamètre hydrodynamique de 20 nm et dont la séquence PVAc est sous forme de complexe avec le SDS

Vu sous l'angle des applications industrielles liées à la polymérisation en suspension, les résultats de cette thèse apportent une contribution à la connaissance des caractéristiques moléculaires et colloïdales des *PVA* utilisés en tant que stabilisants. Les *nanogels* de *PVA* peuvent en effet jouer un rôle non négligeable dans la stabilisation de type Pickering des émulsions monomère/eau.

Mention peut également être faite que le concept de la complexation des *PVA* par les tensioactifs anioniques peut être mis à profit pour le « *contrôle qualité* ». En effet, pour un rapport *PVA/SDS* donné, le point de trouble déterminé par turbidimétrie ou DLS, est d'autant plus déplacé vers des températures élevées, que la longueur moyenne des séquences VAc, soit n_0^{VAc} , est importante.

En ce qui concerne les aspects plus fondamentaux, ce travail a non seulement apporté des confirmations aux données de la littérature concernant les *nanogels* de *PVA*, il a surtout permis, en tant que contribution originale, :

- de déterminer la taille des *nanogels* en fonction des caractéristiques moléculaires des *PVA*,
- de montrer l'évolution de cette taille en fonction des principaux paramètres (concentration, température),
- de suivre la désagrégation des *nanogels* par complexation avec des tensioactifs anioniques (SDS, SDBS),
- de mettre au point la technique de fractionnement des complexes *PVA/SDS*,
- de synthétiser par réaction « *click* » des copolymères à blocs *PVOH-b-PVAc*,
- de montrer l'aptitude de ces copolymères à la micellisation, ainsi qu'à leur désagrégation par la formation de complexes avec du SDS.

L'ensemble de ces travaux constitue donc en définitive une contribution originale à la connaissance des systèmes colloïdaux du type micellaire et *nanogels* de *PVA*.

Ce travail ouvre finalement de nombreuses perspectives et à plusieurs niveaux parmi lesquelles on peut citer :

- l'optimisation des techniques de caractérisation des *nanogels* en faisant appel à la diffusion de la lumière statique (SLS) ou à la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS),
- l'approche cinétique de la désagrégation des *nanogels*,
- la préparation de « *nanogels PVA purs* » par polymérisation réticulante d'acétate de vinyle en miniémulsion suivie d'hydrolyse contrôlée.

Enfin, ce sont incontestablement les copolymères à blocs *PVOH-b-PVAc* qui offrent les perspectives les plus intéressantes, non seulement en tant que tensioactifs macromoléculaires, mais également en tant que matériaux, vu la biocompatibilité des deux séquences en présence.

ANNEXES

ANNEXE II-1 : Principe de fonctionnement du viscosimètre Paar	207
ANNEXE II-2 : Courbe DSC et exemple de calcul du taux de cristallinité.....	209
ANNEXE III-1 : Principe de la Diffusion Dynamique de la Lumière	210
ANNEXE III-2 : Principe de fonctionnement du turbidimètre.....	216
ANNEXE III-3 : Ensemble des caractéristiques granulométriques en fonction de la concentration pour la série PVA-73	217
ANNEXE III-4 : Preuves de la formation de nanogels dans une solution aqueuse ...	218
ANNEXE IV-1 : Evolution de la valeur Z en fonction de la durée de stockage.....	219
ANNEXE V-1 : Spectre RMN ^1H pour la fraction FC ₃ du PVA-73-685	220
ANNEXE VI-1 : Spectre RMN ^1H d'un PVAc fonctionnalisé xanthate	221
ANNEXE VI-2 : Chromatogrammes SEC pour les échantillons 2 et 3	222
ANNEXE VI-3 : Courbes de distributions des tailles en volume pour le copolymère PVOH-b-PVAc en présence et en absence de SDS	223
ANNEXE : Liste des publications et communications	224

ANNEXE II-1 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU VISCOSIMETRE PAAR

Les viscosités des solutions aqueuses de PVA, de SDS ainsi que du complexe PVA/SDS ont été déterminées avec un viscosimètre automatique à chute de bille AMVn (Anton Paar) muni d'un thermostat à effet Peltier qui fonctionne dans une gamme de température comprise entre 5 et 135°C avec une précision de $\pm 0.01^\circ\text{C}$ dont le principe est donné dans la **Figure A-II-1**.

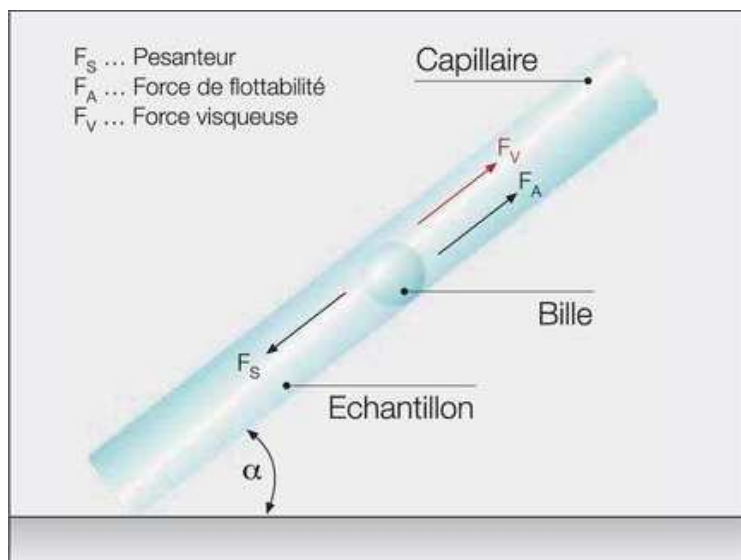


Figure A-II-1 : Principe de fonctionnement du viscosimètre Paar

Principe de fonctionnement:

Le viscosimètre AMVn mesure la durée de roulement d'une bille dans des liquides transparents et opaques selon le principe du viscosimètre à chute de bille de Höppler.

L'appareil comporte un capillaire fermé de diamètre intérieur bien calibré avec deux traits repères. On y a introduit la solution aqueuse de polymère et une bille en acier de diamètre calibré, un peu inférieur au diamètre du tube. Le capillaire est retourné sur différents angles (20 à 80°) et la bille tombe à travers le liquide. Les traits sont placés de telle façon que la bille lorsqu'elle passe à ses niveaux a atteint sa vitesse limite de chute et ensuite, son mouvement est rectiligne uniforme. L'angle d'inclinaison variable permet non seulement d'ajuster la contrainte ou le gradient de cisaillement, mais également d'effectuer des mesures simples répétées et continues.

Le principe de mesure repose sur la loi de Stokes. La viscosité de la solution polymère est déterminée par la mesure du temps de roulement nécessaire à une bille soumise à la pesanteur pour un parcours défini dans le capillaire. Le temps est mesuré par deux capteurs inductifs. A partir d'un échantillon de seulement 150 μl , une valeur de mesure sous forme de viscosité relative, cinématique ou dynamique est fournie.

Pour un capillaire donné un étalonnage préalable est indispensable pour préciser la relation entre la viscosité saisie et la distance parcourue réellement par la bille.

Les valeurs de viscosité données dans les tableaux sont la moyenne des cinq mesures réalisées pour cinq angles différents entre 30 et 70°.

En sachant que la viscosité est fonction de la température, pour chaque montée en température, un temps de 15 minutes de stabilisation a été utilisé.

A titre d'exemple dans le **Tableau A-II-1** on a donné les viscosités dynamiques à 20°C pour H₂O et pour une solution aqueuse de PVA-73-685 à une concentration massique de 0,5 %.

Tableau A-II-1 : Viscosités dynamiques à 20°C

Angle	H ₂ O	H ₂ O*	PVA-73-685
20	1,0107	1,0067	1,2007
30	1,0083	1,0039	1,1973
40	1,0081	1,0032	1,1969
50	1,0069	1,0016	1,1950
60	1,0053	0,9996	1,1928
70	1,0071	1,0001	1,1944
80	0,9931	0,9771	1,1844

*essai de reproductibilité

On peut observer dans ce tableau que les valeurs pour les angles de 20 et 80° sont systématiquement les plus écartées par rapport aux autres valeurs, donc pour la suite nous avons déterminé la viscosité seulement pour 5 angles, de 30 jusqu'à 70°.

ANNEXE II-2 : COURBE DSC ET EXEMPLE DE CALCUL DU TAUX DE CRISTALLINITE

Dans cette Annexe sont donnés :

- un thermogramme typique
- un exemple de calcul du taux de cristallinité

La **Figure A-II-1** présente un exemple de thermogramme correspondant à la deuxième montée en température dans le cas du PVA-73-685.

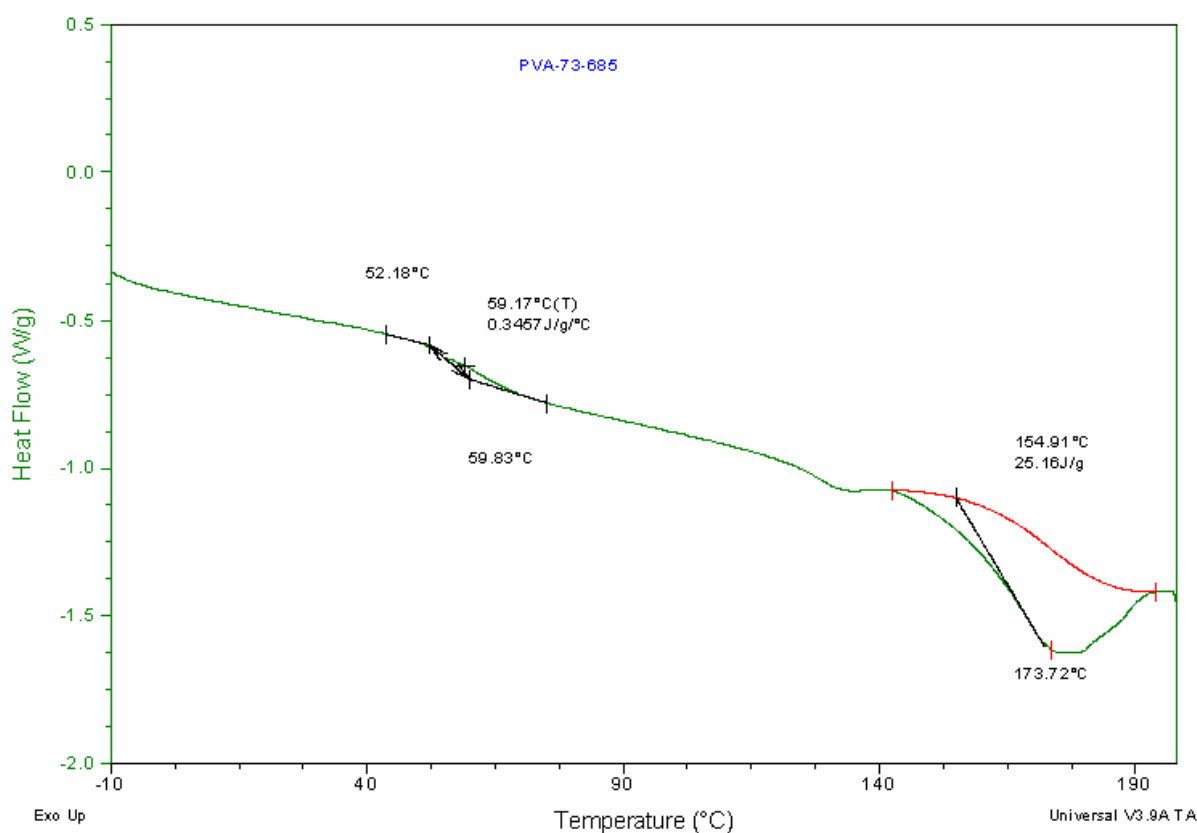


Figure A-II-1 : Thermogramme DSC pour le PVA-73-685

La T_g correspond au point d'inflexion entre les deux tangentes tracées sur la courbe.

Connaissant la chaleur de fusion du PVA qui est de 6,82 kJ/mole (cf. Polymer Handbook) et sa masse molaire de 44 g/mol, nous avons donc calculé une enthalpie de 155 J/g.

D'après la valeur de l'enthalpie correspondant à l'aire du pic de fusion, soit ici 21,51 J/g dans le cas du PVA-73-685, nous pouvons en déduire le taux de cristallinité, soit :

$$\text{taux de cristallinité (PVA-73-685)} = \frac{25,16}{155} = 16,2\%$$

ANNEXE III-1 : PRINCIPE DE LA DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE

Le principe de la diffusion dynamique de la lumière a été présenté dans les grandes lignes dans le chapitre III.1.

Dans cette Annexe nous nous proposons :

- de donner des informations complémentaires quant au principe de cette technique,
- de compléter la description de l'appareil utilisé, à savoir le Nano Zetasizer S et de définir les grandeurs mesurées,
- de démontrer la reproductibilité et la répétitivité des essais.

Principe de la diffusion dynamique de la lumière

Rappelons que les granulomètres laser permettent de déterminer la taille de particules en suspension dans un liquide. Leur fonctionnement repose sur le principe de la diffusion dynamique de la lumière, également appelée spectroscopie à corrélation de photons, en déterminant l'intensité diffusée en fonction de temps. Cette intensité diffusée serait constante pour des particules immobiles dans le liquide de suspension. Or elles sont soumises au mouvement brownien, résultant de l'interaction des particules avec le liquide de suspension, qui donne lieu à des phénomènes d'interférence et par conséquent l'intensité diffusée fluctue avec le temps. En déterminant l'échelle de temps des fluctuations d'intensité de la lumière diffusée, on a accès à la taille moyenne, la distribution en taille et à la polydispersité des espèces en suspension.

Ainsi, la fréquence des fluctuations de l'intensité diffusée, dues aux variations de position de la particule, varie selon la vitesse de déplacement donc de la taille de la particule. Cette variation d'intensité est caractérisée par une fonction d'autocorrelation $G(t)$:

$$G(\tau) = \int \frac{I(t)I(t+\tau)}{[I(t)]^2} dt$$

qui est accumulée pendant la durée de la mesure de l'intensité $I(t)$ en fonctions de temps.

A titre d'exemple la courbe d'autocorrelation pour deux PVA typiques est donnée dans la **Figure A-III-1**:

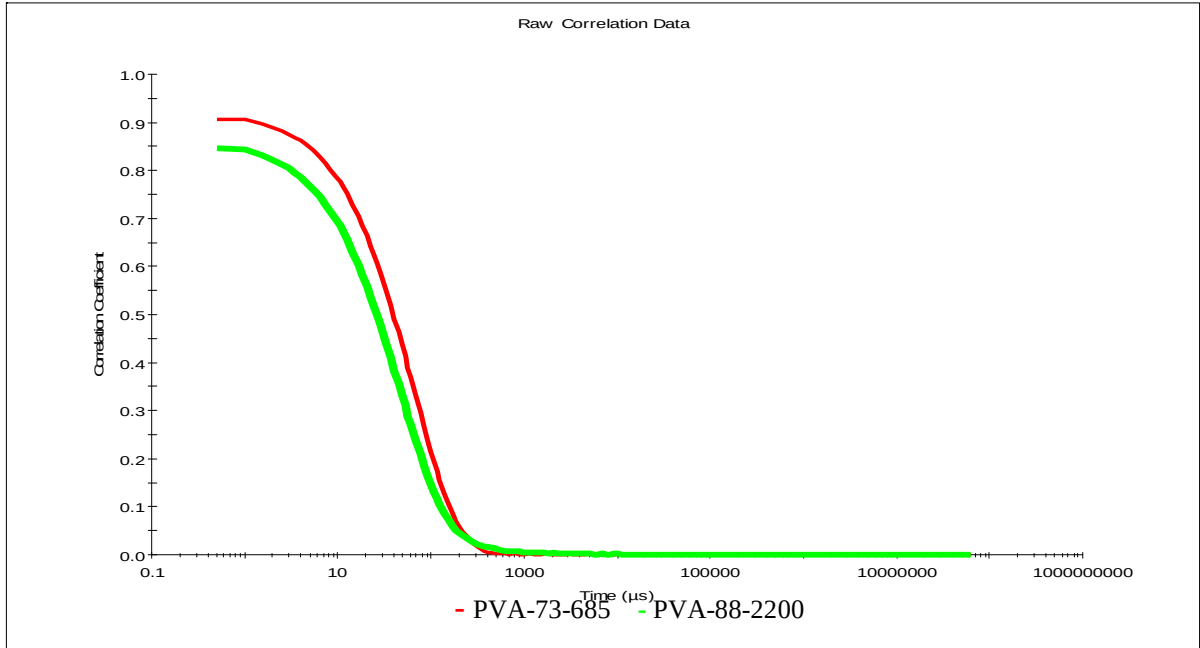


Figure A-III-1 : Courbe d'autocorrelation pour PVA-73-685 et PVA-88-2200

Dans des conditions idéales, on doit obtenir une décroissance exponentielle unique :

$$G(\tau) = 1 + \beta \exp(-Dq^2\tau)$$

ou le taux de décroissance Dq^2 comprend le coefficient de diffusion D des molécules et le paramètre β , qui est lié au rapport entre le signal cohérent et le bruit incohérent. L'expression est en suite linéarisée sous la forme :

$$y(\tau) = a_0 - a_1\tau + a_2\tau^2$$

Le premier cumulant ou moment (a_1) est utilisé pour calculer la valeur de Z et avec le deuxième cumulant ou moment (a_2) on calcule l'index de polydispersité (PDI).

$$Z = \frac{1}{a_1} \frac{kT}{3\pi\eta} \left[\frac{4\pi}{\lambda} \cdot n_{\text{solvant}} \cdot \sin \frac{\theta}{2} \right]^2 \quad \text{PDI} = \frac{2a_2}{a_1^2}$$

Le vecteur de diffusion lumineuse q est défini par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot n_{\text{solvant}} \cdot \sin \frac{\theta}{2}$$

avec n_{solvant} : indice de réfraction du milieu,

θ : angle de mesure,

λ : longueur d'onde du faisceau dans le vide.

Rappelons que la relation de Stokes-Einstein permet de convertir le coefficient de diffusion mesuré dans un diamètre hydrodynamique.

Principe de fonctionnement du Zetasizer Nano S

Le schéma de fonctionnement de l'appareil Zetasizer Nano S est montré dans la **Figure A-III-2**:

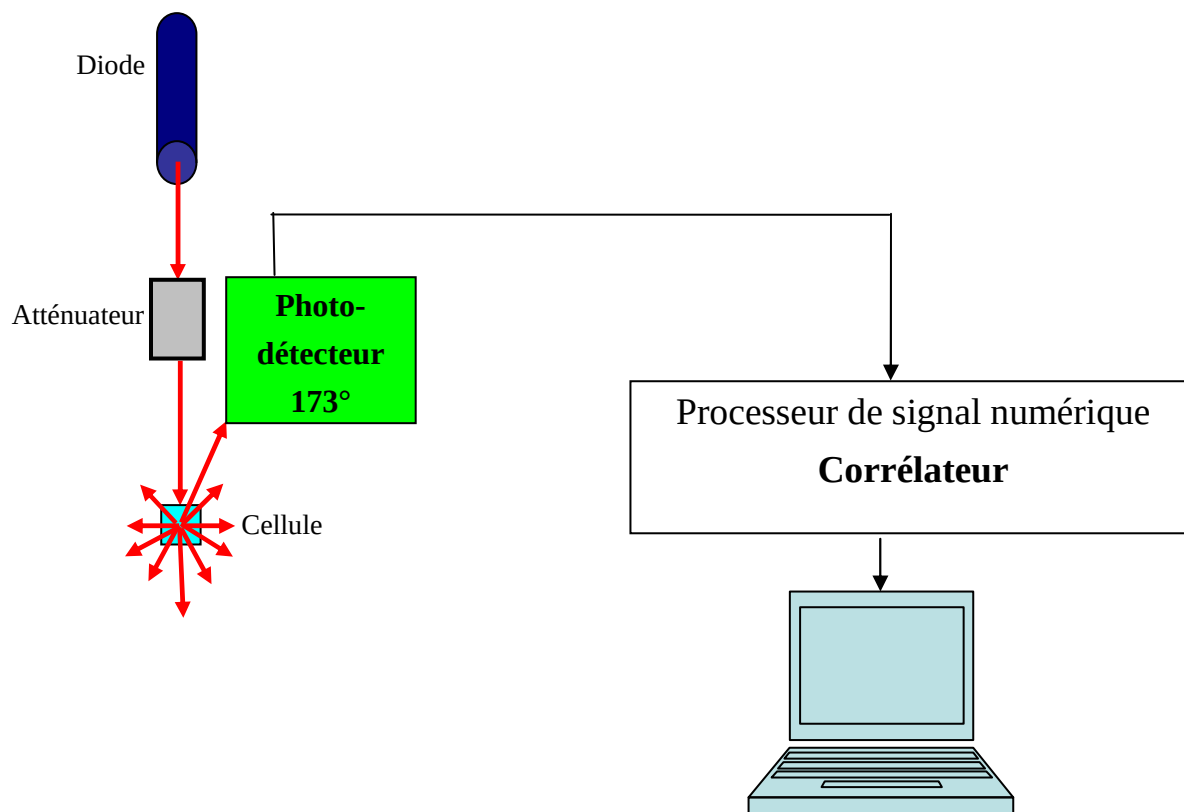


Figure A-III-2 : Schéma de fonctionnement du Zetasizer Nano S

Un système typique Zetasizer est composé de six parties principales. Une diode laser est utilisée comme source de lumière pour éclairer l'échantillon qui se trouve à l'intérieur d'une cellule. Une photodiode est utilisée pour mesurer l'intensité de la lumière diffusée. Comme la lumière est diffusée dans toutes les directions, il est (en théorie) possible de placer le photo détecteur dans n'importe quelle position.

Avec la série Nano Zetasizer, selon le modèle, la position de la photo détecteur sera soit à 173° soit à 90°. Pour la série Nano Zetasizer S, utilisée dans cette étude, la position de la photo détecteur est au 173°.

L'intensité de la lumière diffusée est ajustée automatiquement à l'aide d'un atténuateur pour qu'elle soit comprise dans une gamme spécifique qui permettra au photo détecteur d'effectuer la mesure avec succès.

L'intensité de la lumière diffusée détectée par le photo détecteur est transmise à un corrélateur. Le corrélateur compare cette intensité à des intervalles des temps successifs pour en déduire la vitesse à laquelle l'intensité varie. Les données du corrélateur sont

ensuite transmises au logiciel Malvern qui donne accès aux caractéristiques granulométriques. Ces caractéristiques sont respectivement : le diamètre hydrodynamique en intensité (D_i), en volume (D_v) et en nombre (D_n), un diamètre hydrodynamique moyen en intensité (Z) et l'indice de polydispersité PDI de l'échantillon. La valeur Z définie par les normes ISO 13321 et 22412 est recommandée pour la caractérisation granulométriques des systèmes multimodaux et pour des études comparatives. Les indices de réfraction utilisés pour le PVA et pour l'eau sont respectivement de 1,500 et 1,333.

A titre d'exemple ces grandeurs caractéristiques sont données dans le **Tableau A-III-1** pour le PVA-88-2200 qui présente une *distribution monomodale*.

Tableau A-III-1 : Caractéristiques granulométriques pour le PVA-88-2200 à une concentration massique de 1 % à 20°C

Z (nm)	D_i (nm)	D_v (nm)	D_n (nm)	PDI
$27,5 \pm 0,2$	$26,3 \pm 3,3$	$19,9 \pm 0,8$	$15,5 \pm 1,3$	0,265

Dans le cas des *distributions bimodales* on a accès aux fractions respectives de chaque population ainsi qu'à leur diamètre hydrodynamique, D_i , D_v et D_n . Un facteur de 2 et cependant requis entre les caractéristiques des deux populations pour que le logiciel Malvern puisse traiter le deux populations séparément.

A titre d'illustration les courbes de distribution pour un PVA, ayant une distribution bimodale, sont données dans la **Figure A-III-3** :

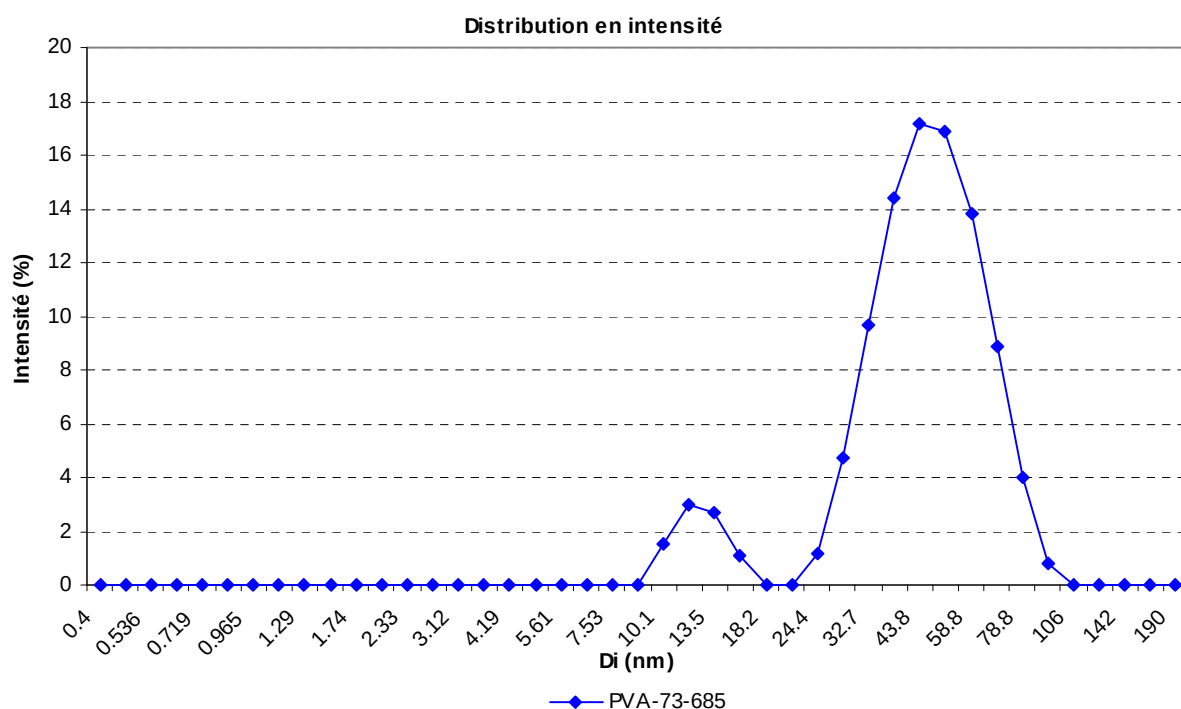


Figure A-III-3-a :

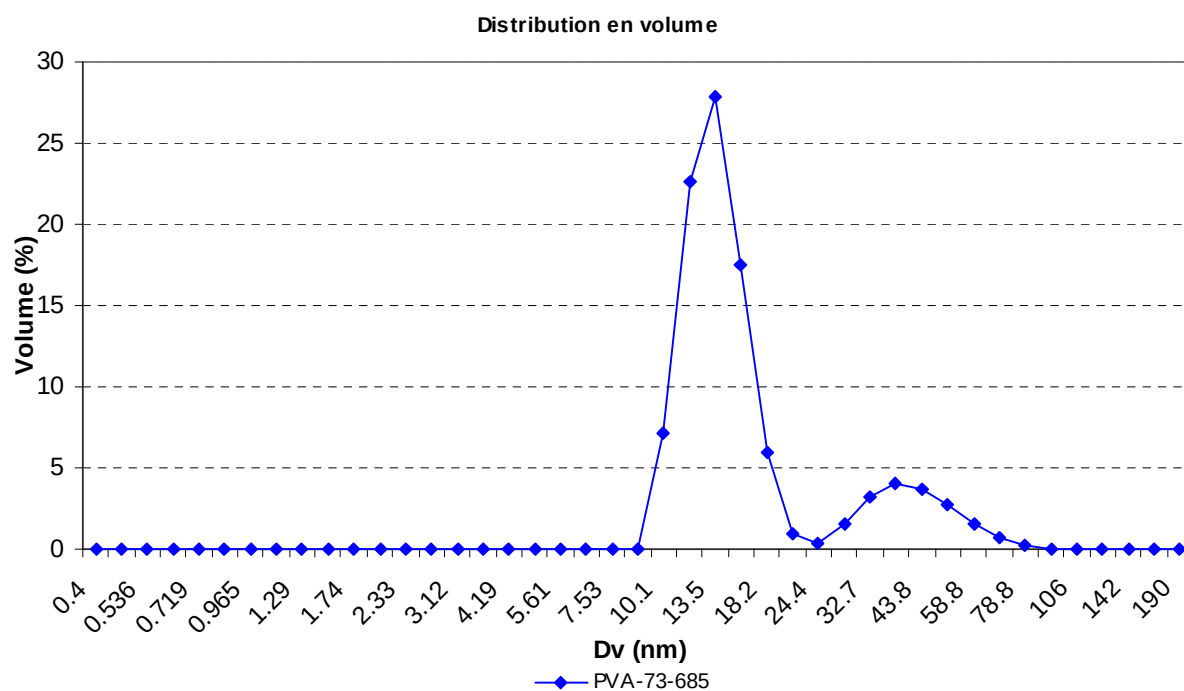


Figure A-III-3-b :

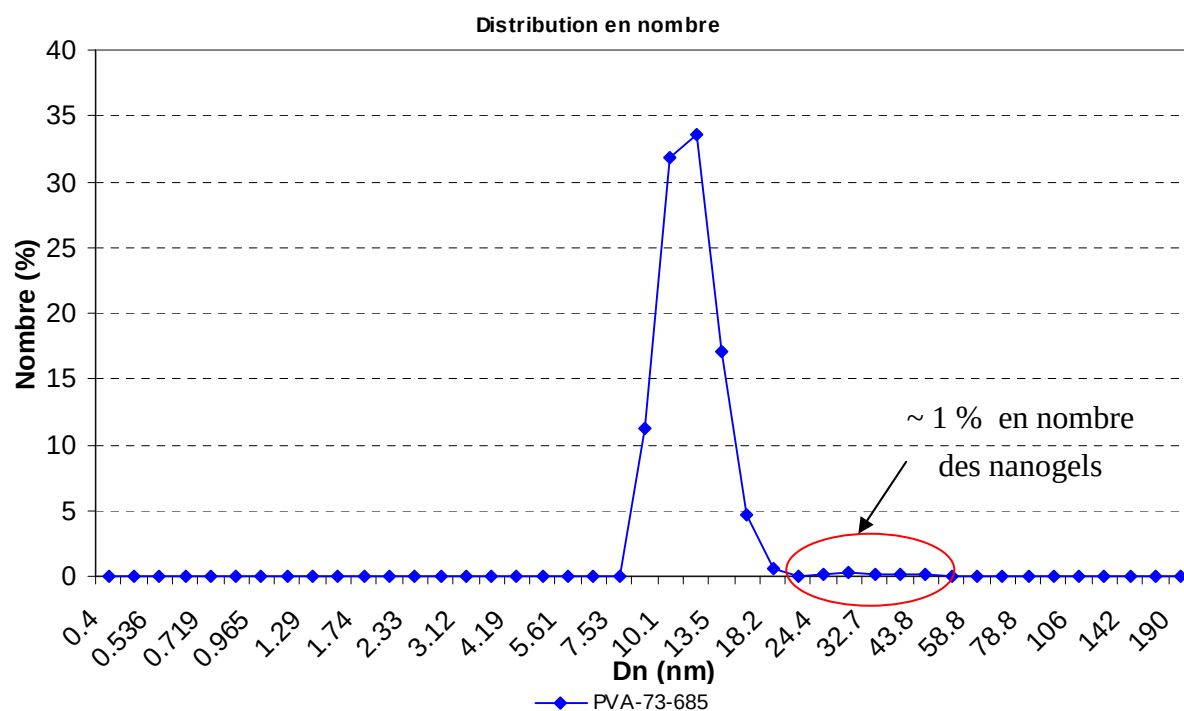


Figure A-III-3-c :

Figure A-III : Courbes de distribution des tailles du PVA-73-685 à une concentration massique de 1 % en : a) intensité
b) volume
c) nombre

Reproductibilité et répétitivité

Le **Tableau A-III-2** montre la reproductibilité et la répétitivité de la valeur Z qui ont été suivies pour une série de 5 solutions préparées séparément pour deux PVA typiques à une concentration massique de 1 %.

Tableau A-III-2 : La reproductibilité et la répétitivité de la valeur Z pour le PVA-73-685 et le PVA-88-2200

Solutions	Z (nm)	
	PVA-73-685	PVA-88-2200
1	$37,5 \pm 0,3$	$27,5 \pm 0,3$
2	$37,1 \pm 0,2$	$27,7 \pm 0,2$
3	$38,2 \pm 0,5$	$27,8 \pm 0,3$
4	$37,3 \pm 0,3$	$26,9 \pm 0,5$
5	$37,2 \pm 0,2$	$28,2 \pm 0,4$
moyenne	$37,5 \pm 0,3$	$27,6 \pm 0,3$

On peut constater que dans la limite d'erreurs les valeurs de Z sont reproductibles et répétitives.

ANNEXE III-2 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT DU TURBIDIMETRE

Principe de fonctionnement du turbidimètre

L'appareil utilisé est un Photometer METROHM 662, constitué d'une sonde et d'un moniteur permettant de régler la longueur d'onde du faisceau lumineux et de déterminer la transmission ou l'absorbance de l'échantillon grâce à une sonde par laquelle arrive un faisceau lumineux qui traverse l'échantillon avant d'être analysé.

Le moniteur est relié à une table traçante, également reliée à un thermomètre électronique plongeant dans l'échantillon, ce qui permet d'enregistrer la transmission ou l'absorbance en fonction du temps et de la température. La cuve de mesure est thermostatée par sa double enveloppe reliée à un bain thermostatique. La sonde envoie un faisceau lumineux, réglé à 632 nm, qui traverse l'échantillon, et qui est analysé après réflexion sur un miroir placé au fond de la cellule. La transmission (ou l'absorbance du milieu) s'affiche sur le moniteur. Son schéma de fonctionnement est montré sur la **Figure A-III-1**.

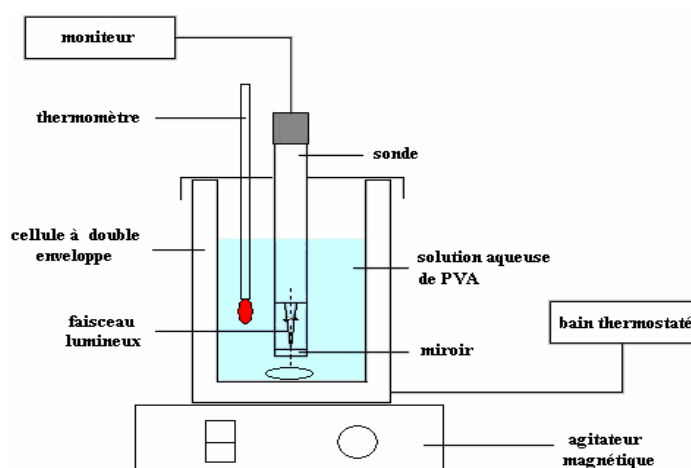


Figure A-III-1 : Schéma du fonctionnement d'un turbidimètre

Mode opératoire

Au début de la manipulation, 40 ml de solution de PVA à 1‰ sont introduits dans la cuve thermostatée à 20°C. La montée en température se fait à une vitesse de 2°C/min. Toutes les minutes, la température de la solution et la transmission optique, qui rend compte du trouble de la solution sont relevées.

ANNEXE III-3 : ENSEMBLE DES CARACTERISTIQUES GRANULOMETRIQUES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION POUR LA SERIE $\overline{\text{PVA-73}}$

Tableau A-III-1 : Fractions volumiques et D_v pour les $\overline{\text{PVA-73}}$ à une concentration massique de 0,5 % :

PVA	Nanogels		« Chaînes – libres »	
	Fraction volumique (%)	D_v (nm)	Fraction volumique (%)	D_v (nm)
PVA-73-650	21,9	30,6	78,0	10,6
PVA-73-685	23,8	37,0	76,2	12,7
PVA-73-705	25,0	33,5	75,3	11,3
PVA-73-1250	24,9	43,7	75,1	14,2

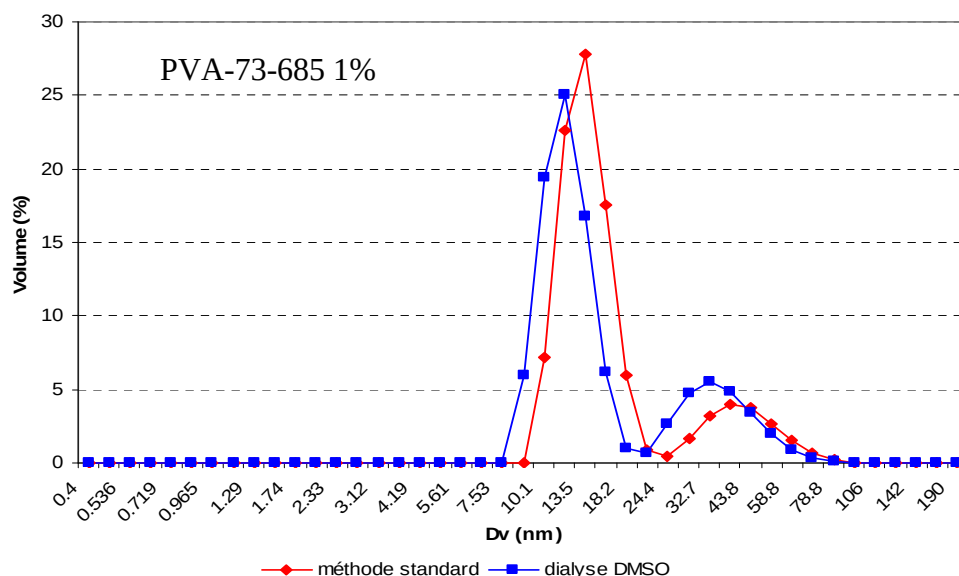
Tableau A-III-2 : Fractions volumiques et D_v pour les $\overline{\text{PVA-73}}$ à une concentration massique de 2 % :

PVA	Nanogels		« Chaînes – libres »	
	Fraction volumique (%)	D_v (nm)	Fraction volumique (%)	D_v (nm)
PVA-73-650	14,5	51,4	85,5	14,4
PVA-73-685	17,1	55,8	82,9	15,3
PVA-73-705	15,6	55,6	83,2	12,5
PVA-73-1250	12,3	63,3	87,7	21,0

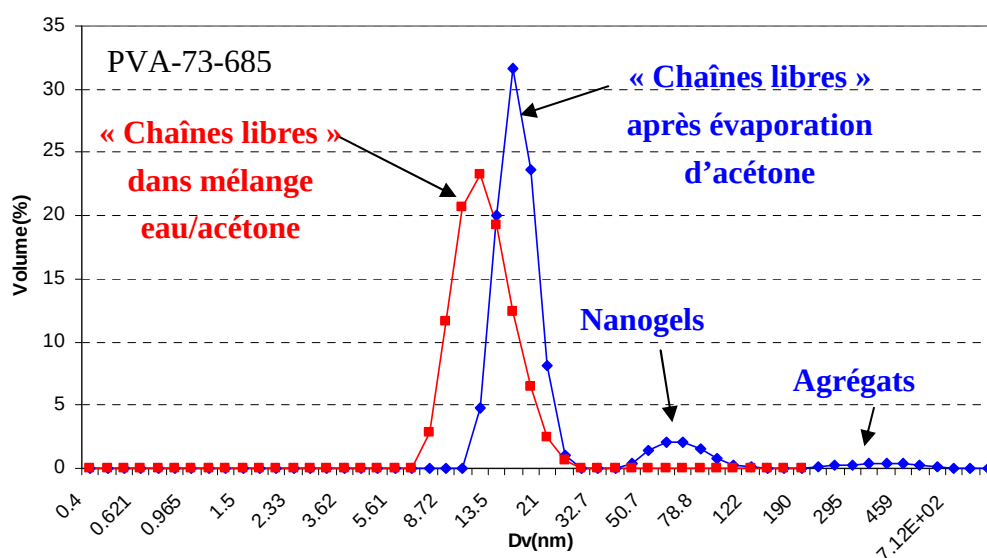
ANNEXE III-4 : PREUVES DE LA FORMATION DE NANOGELS DANS UNE SOLUTION AQUEUSE

Pour démontrer la formation de *nanogels* dans une solution aqueuse on a utilisé deux méthodes :

1. dialyse contre de l'eau à partir d'une solution homogène de 2% massique dans DMSO



2. évaporation de l'acétone d'un mélange eau/acétone = 50/50 massique



Dans les deux cas on observé une distribution bimodale avec un pic vers les plus fortes valeurs de Dv correspondant aux *nanogels* et qui montre bien que les *nanogels* sont formés en solution aqueuse.

ANNEXE IV-1 : EVOLUTION DE LA VALEUR Z EN FONCTION DE LA DUREE DE STOCKAGE POUR LE PVA-73-685 EN PRESENCE ET EN ABSENCE DE SDS

Tableau A-IV-1 : Evolution de la valeur Z en fonction de la durée de stockage du PVA-73-685 en absence et en présence de 1 % de SDS par rapport au PVA

Durée (jours)	Z(nm)	
	0 % SDS	1 % SDS
1	37,5 ± 0,2	23,5 ± 0,3
2	38,2 ± 0,3	23,7 ± 0,2
3	38,1 ± 0,3	24,0 ± 0,3
4	38,3 ± 0,4	24,2 ± 0,3
5	38,2 ± 0,3	24,3 ± 0,2
7	38,6 ± 0,2	24,5 ± 0,2
8	38,6 ± 0,4	24,8 ± 0,4
10	38,9 ± 0,5	25,0 ± 0,3
13	39,7 ± 0,3	26,0 ± 0,4

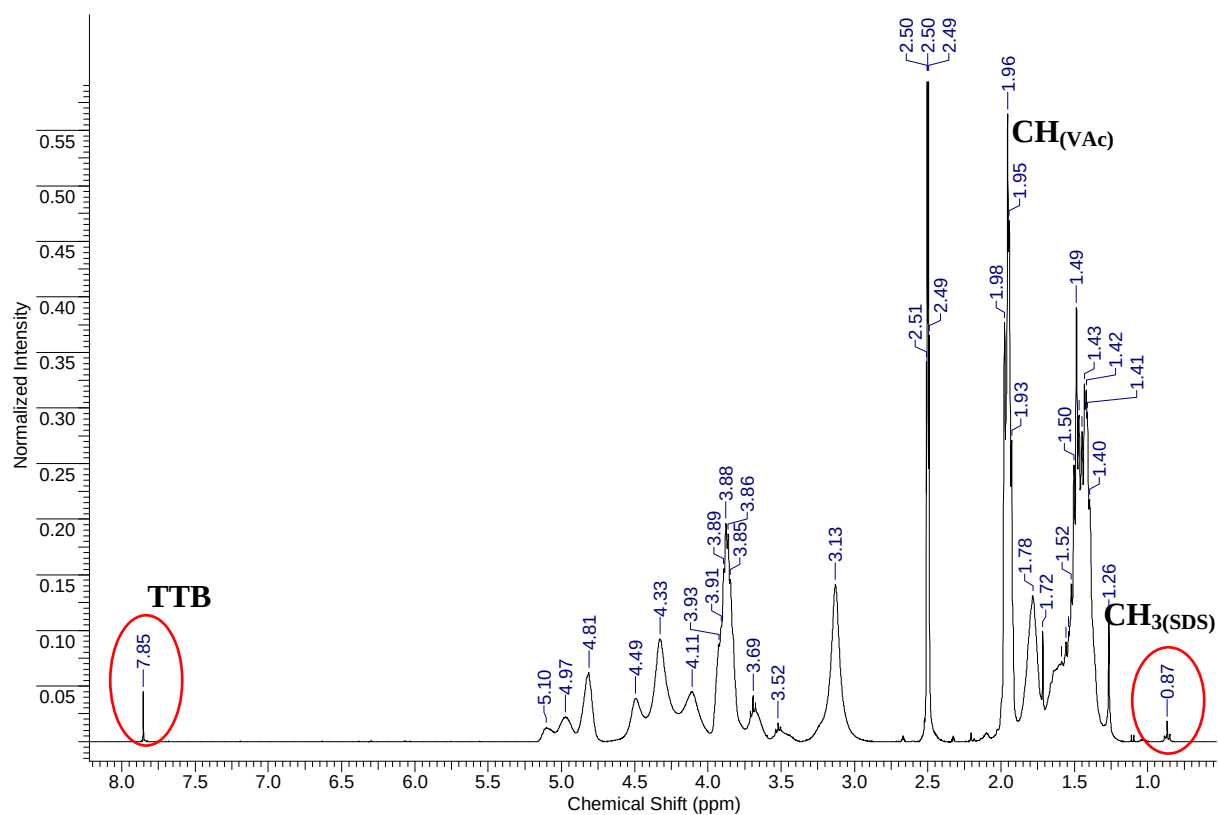
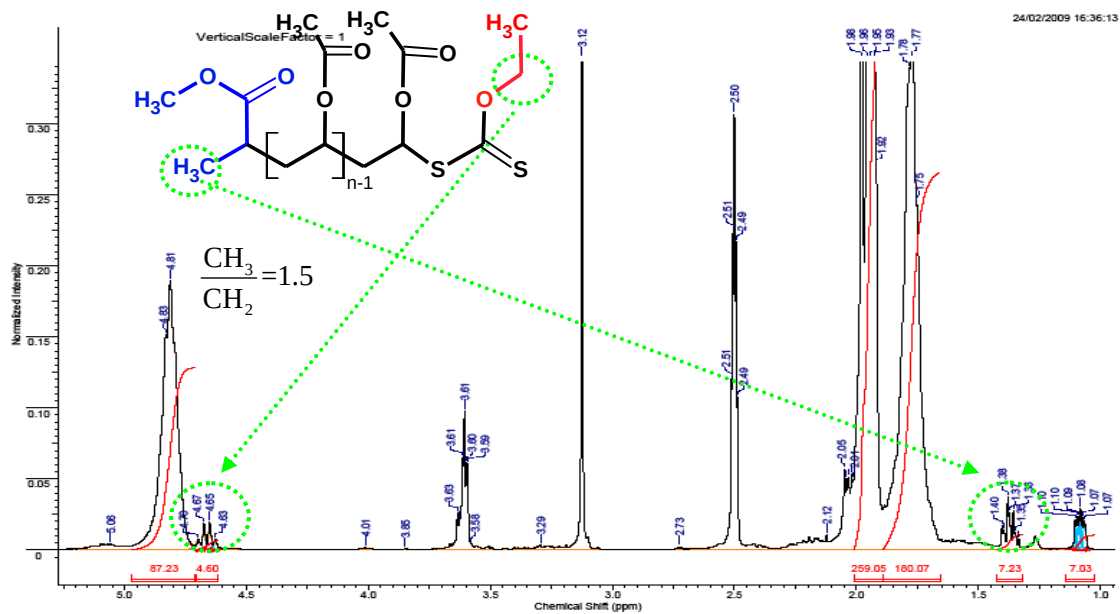
ANNEXE V-1 : SPECTRE RMN ^1H POUR LA FRACTION FC_3 DU PVA-73-685

Figure A-V-1 : Spectre RMN ^1H de la fraction FC_3 du PVA-73-685 en présence de la référence TTB :

ANNEXE VI-1 : SPECTRE RMN ^1H D'UN PVAC FONCTIONNNALISE XANTHATEFigure A-VI-1 : Spectre RMN ^1H d'un PVAc fonctionnnalisé xanthate

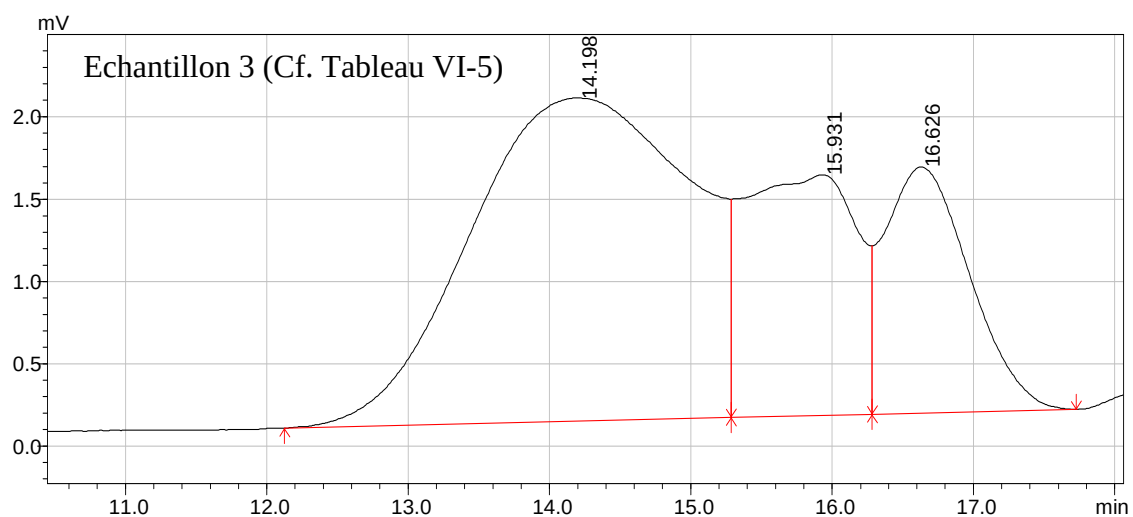
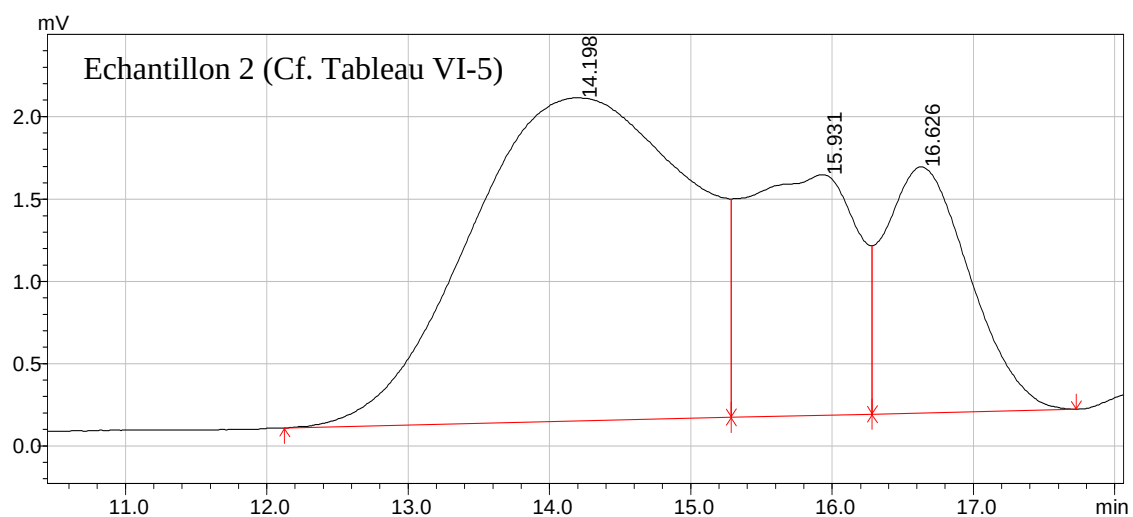
ANNEXE VI-2 : CHROMATOGRAMMES SEC POUR LES ECHANTILLONS 2 ET 3

Figure A-VI-2 : Chromatogrammes SEC pour les échantillons 2 et 3

ANNEXE VI-3 : COURBES DE DISTRIBUTION DES TAILLES EN VOLUME POUR LE COPOLYMERE *PVOH-b-PVAc* EN PRESENCE ET EN ABSENCE DE SDS

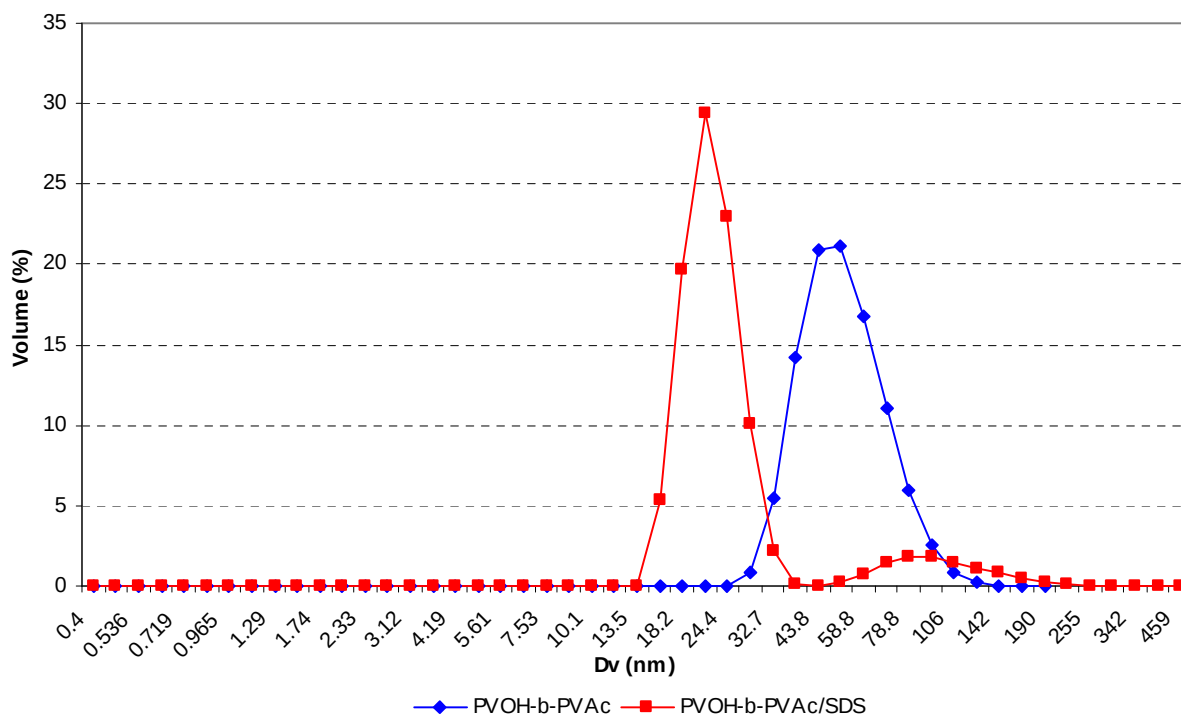


Figure A-VI-3 : Courbes de distribution des tailles en volume pour les micelles de copolymère $PVOH_{350}$ - b - $PVAc_{60}$ en absence et en présence de SDS à une concentration massique de 1 % par rapport au copolymère

ANNEXE : LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

1. Publications :

- « *Colloidal characteristics of vinyl alcohol-vinyl acetate copolymers by complex formation with sodium dodecyl sulphate* », Revue Roumaine de Chimie, **2009**, 54(7), 577-581
Auteurs: L.I Atanase, V. Boscher, T. Lasuye, B. Stasik and G. Riess
- « *Poly (vinyl alcohol-co-vinyl acetate) complex formation with anionic surfactants: particle size of nanogels and their disaggregation with sodium dodecyl sulfate* », Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, **2010**, 355, 29-36
Auteurs: L.I Atanase, G. Riess

2. Communications orales :

- « *Etude des interactions poly (vinyle alcool)-tensioactifs anioniques* » - Colloque Franco-Roumain sur les polymères (CFR 8), 26-30 Août **2007**, Grenoble, **France**.
Auteurs : L.-I. Atanase et G. Riess
- « *Méthodes des synthèses de copolymères à blocs amphiphiles PVA-b-PVAc* » - Colloque Franco-Roumain sur les polymères (CFR 9), 26-29 Août **2009**, Alba Iulia, **Roumanie**.
Auteurs : L.-I. Atanase, M. Hamcerencu, O. Glaied, C. Delaite et G. Riess

3. Communications par affiche :

- « *Polymérisation en suspension du chlorure de vinyle : « émulsions modèles » stabilisées par des complexes tensio-actifs macromoléculaires (PVA)/anioniques (SDS)* » - Club Emulsion, 18-19 septembre **2006**, Strasbourg, **France**
Auteurs : V. Boscher, L.-I. Atanase, C. Labbe, G. Riess, T. Lasuye, B. Stasik, C. Colemonts

« *Colloidal characteristics of vinyl alcohol-vinyl acetate copolymers: formation of polyelectrolyte complexes in the presence of sodium dodecyl sulphate* »-7th International Conference Polymer-Solvent Complexes & Intercalates, 21-23 Mai **2008**, Marrakech, **Maroc**

Auteurs: L.-I. Atanase, G. Riess

« *Biocompatible polymeric surfactants based on PVA and PVAc. Colloidal characteristics of complex formation in the presence of sodium dodecyl sulphate* » - 7th World Surfactants Congress (CESIO), 22-25 Juin **2008**, Paris, **France**

Auteurs: L.-I. Atanase, G. Riess

« *Stabilisation d'émulsion chlorobutane/eau par des complexes PVA - tensioactifs anioniques* » - Club Emulsion, 24-25 septembre **2008**, Lyon, **France**

Auteurs : L.-I. Atanase, V. Boscher, T. Lasuye, B. Stasik, C. Colemonts, G. Riess

« *De la macromolécule au matériau polymère. Architecture moléculaire : Synthèse de copolymères à bloc PVA-PVAc* » - Doctoriales d'Alsace, 16-21 Novembre **2008**, Mittelwihr, **France**

Auteurs: L.-I. Atanase, G. Riess

« *Architecture moléculaire: Synthèse de copolymères à bloc PVA-PVAc et formation des complexes avec des tensioactifs anioniques* » - Journées d'Ecole Doctorale, 29 mai **2009**, Mulhouse, UHA

Auteurs : L.-I. Atanase, G. Riess

« *Synthesis and crystalline properties of PVAc-b-PCL block copolymers based on click chemistry, ROP and RAFT polymerization* »- Aquitaine Conferences-Polymers, 13-16 octobre **2009**, Bordeaux, **France**

Auteurs : O. Glaied, C. Delaite, S. Bistac, L.-I. Atanase, G. Riess

4. Divers :

☆ 2^{ème} Prix d'Innovation aux Doctoriales d'Alsace (Mittelwiher, 16-21 novembre 2008) : Séminaire résidentiel d'une semaine de sensibilisation aux réalités de l'entreprise et d'élaboration d'un projet d'innovation en équipes pluridisciplinaires.