



HAL
open science

Développement de nouvelles formulations à base de polymères fonctionnels pour la mise au point de papiers techniques à propriétés spécifiques

Pierre Piluso

► **To cite this version:**

Pierre Piluso. Développement de nouvelles formulations à base de polymères fonctionnels pour la mise au point de papiers techniques à propriétés spécifiques. Polymères. Université de Lyon, 2018. Français. NNT : 2018LYSE1090 . tel-04213610

HAL Id: tel-04213610

<https://theses.hal.science/tel-04213610v1>

Submitted on 21 Sep 2023

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.



N°d'ordre NNT : 2018LYSE1090

THESE de DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE LYON
opérée au sein de
l'Université Claude Bernard Lyon 1
Ecole Doctorale N° 34
(Ecole doctorale Matériaux de Lyon)

Spécialité de doctorat : Matériaux
Discipline : Physico-Chimie des polymères

Soutenue publiquement le 28/05/2018, par :
Pierre Nicolas Roger Piluso

**Développement de nouvelles
formulations à base de polymères
fonctionnels pour la mise au point de
papiers techniques à propriétés
spécifiques**

Devant le jury composé de :

Fichet Odile	Professeure des universités	LPPI – Université de Cergy Pontoise	Rapporteure
Muller René	Professeur des universités	ICS – Université de Strasbourg	Rapporteur
Cassagnau Philippe	Professeur des universités	Laboratoire IMP	Examineur
Escaffre Pascale	Vice-Présidente Recherche et Développement	Ahlstrom-Munksjö	Examinatrice
Espuche Eliane	Professeure des universités	Laboratoire IMP	Directrice de thèse
Bounor-Legaré Véronique	Directrice de recherche CNRS Manager	Laboratoire IMP	Co-directrice de thèse
Gouttenoire Pascale	Développement produit	Ahlstrom-Munksjö	Invitée

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Président du Conseil Académique

Vice-président du Conseil d'Administration

Vice-président du Conseil Formation et Vie Universitaire

Vice-président de la Commission Recherche

Directrice Générale des Services

M. le Professeur Frédéric FLEURY

M. le Professeur Hamda BEN HADID

M. le Professeur Didier REVEL

M. le Professeur Philippe CHEVALIER

M. Fabrice VALLÉE

Mme Dominique MARCHAND

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur G.RODE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. X. PERROT

Directeur : Mme la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. THEVENARD

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme C. FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur G. TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. le Professeur J-C PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y.VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. le Professeur E.PERRIN

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Je remercie dans un premier temps le laboratoire IMP et Philippe Cassagnau, son directeur, pour m'avoir permis d'effectuer ma thèse dans les locaux du laboratoire. Je remercie également l'entreprise Ahlstrom-Munksjö qui m'a permis d'effectuer cette thèse sur une problématique industrielle. Je remercie également les rapporteurs de mon jury qui auront pris le temps de lire ce manuscrit et juger le travail qui y est décrit.

Cette partie ne sera pas spécialement développée, et je donnerais mes remerciements en direct plutôt que sur un manuscrit que personne ne va lire (tant que les personnes en question sont saines d'esprit en tout cas !).

Je tiens à remercier mes directrices de thèse, Eliane et Véronique, qui m'ont guidé durant ces trois ans de thèse. Travailler avec vous aura été un plaisir, merci de m'avoir soutenu et aidé lorsque je bloquais, de m'avoir formé à la recherche, et accompagné durant ces années.

Je remercie également le personnel technique du laboratoire, Agnès, Flavien et Valentin avec qui j'ai pu travailler plusieurs fois, Ali pour le soutien matériel, Olivier pour les analyses thermiques et Florian pour les problèmes informatiques, et Sabine. Je remercie également l'ensemble des enseignants chercheurs du laboratoire, notamment ceux avec qui j'ai pu travailler, Philippe pour son aide en rhéologie, Nathalie pour la diffusion de la lumière, Matthieu pour nous avoir impliqués pour l'organisation de l'IMPact, Fabrice pour la perméation, Guillaume pour le SAXS. Je remercie également les personnes du centre RMN de l'INSA, Fernande pour son aide pour les publications et les travaux de thèse, ainsi que Patrick et Carlos évidemment pour les discussions autour de la RMN.

Je remercie également en particulier mes supérieurs d'Ahlstrom-Munksjö, Pascale, Pascale et Laurent, qui ont pris le temps de me former au milieu papetier et avec qui les discussions auront toujours été enrichissantes professionnellement. Je remercie également l'ensemble du personnel de l'usine de La Gère et du Centre de Recherche d'Apprieu, ainsi que Fulvio de l'usine de Mathi qui m'ont toujours bien accueilli lorsque j'ai eu à travailler dans leurs locaux.

Viens la partie plus personnelle. Je vais évidemment commencer par remercier mes parents qui m'ont permis de mener mes études jusqu'ici (financièrement mais aussi moralement). Je remercie également ma sœur pour son soutien moral infaillible. Je remercie l'ensemble de ma famille, cousins, cousines, tantes, oncles et grands-parents avec qui je passe toujours de bons moments.

Merci également à tous mes amis. Ceux d'école, Téo, Doudou, Marjorie, Lucas, Eleonora, Louise, Alexia, Guillaume, Julie, Aurore, désolé le manuscrit n'est pas rédigé en mexicain, et au plaisir de retourner en vacances faire des randonnées beaucoup trop longues dans le froid et la tempête suivi de repas beaucoup trop gras ☺; Leila (BÊÊÊH !) pour son super canapé et les films en japonais et les 4h bars de filles avec des cupcakes !

Je termine avec les gens que j'ai pu rencontrer durant ces trois ans au laboratoire, à commencer le bureau évidemment ! Merci Bastien pour ces débats enflammés continuels et les voyages RMN, Anaïs pour m'avoir ~~maltraité physiquement~~ soutenu moralement, Anthony pour ses blagues nulles mais bien, et les plus jeunes, Mathieu et Laura, même si on n'aura pas passé beaucoup de temps ensemble, ce fut tout de même appréciable, et j'espère vous revoir plus tard ! Merci également à Marjorie, Thibaud, Mathilde, Renaud, Amani, Manon et Benjamin pour les bons moments que l'on a passé ensemble à discuter, manger, faire du sport et les bons moments futurs je l'espère ! Merci enfin à tous ceux du labo avec qui je n'ai pas forcément pu beaucoup parler mais que j'apprécie quand même (j'essaye de n'oublier personne, promis) : Thomas, Mamoudou, Hubert, Thibaut, Laurent (best coach 2018), Bryan, Hend, Alice, Clémence, Walid, Clément, Antoine, Claire, Noémie, Luisa, Imed, Soline, Yann, Quanyi, Mickaël, Florian, Christophe, Dimitri.

RESUME

Cette thèse a consisté à étudier la réaction d'acétalisation en milieu aqueux de l'alcool polyvinylique (PVA) par un aldéhyde non hydrosoluble à longue chaîne alkyle (10-14 carbones) porteur d'une fonctionnalité vinyle en bout de chaîne, pour des conditions spécifiques : concentration en polymère de 8 % massique et degrés d'acétalisation (DA) faibles (<5,6 mol%). L'objectif de cette réaction de greffage est l'obtention de films obtenus par évaporation de solvant ayant une fonctionnalité de surface. L'influence des paramètres de réaction (concentration en réactifs, pH) sur la cinétique a été étudiée sur un composé modèle, le pentane-2,4-diol, puis sur le PVA. Une méthode de dosage par RMN ^1H a permis d'identifier et de quantifier les composés en présence dans le milieu de réaction.

Un objectif de la thèse a été de maximiser le DA en conservant une viscosité adéquate pour un procédé d'enduction. Pour cela, l'impact du greffage par le 10-undécenal sur l'organisation et les propriétés rhéologiques des solutions d'un PVA référence à 8 % massique a été étudié en premier lieu jusqu'à un DA de 1,85 mol%. Une méthode de quantification de faibles quantités de groupements vinyle en surface des films de PVA acétalisé a permis d'étudier leur orientation en surface pour une gamme de DA de 0 à 1,48 mol%.

L'influence de la masse molaire du PVA et de la longueur de chaîne alkyle de l'aldéhyde sur la cinétique d'acétalisation et son impact sur la viscosité des solutions ont également été étudiés. L'utilisation d'un PVA de masse molaire plus faible apparaît être un moyen efficace de maximiser le DA tout en conservant une viscosité acceptable pour un procédé d'enduction.

Mots clés : Polymère, modification en solution aqueuse, propriétés en solution, films polymère, activation de surface.

Development of new functional polymer based formulations for technical papers with specific properties

ABSTRACT

This PhD work dealt with the study of the acetalization reaction of polyvinyl alcohol (PVA) in aqueous medium by non-water soluble aldehydes bearing long alkyl chains and a vinyl end group such as 10-undecenal in specific conditions: in 8 wt% concentrated PVA solutions and with low acetalization degree (AD) from 0.33 mol% to 5.6 mol%. The main purpose of this grafting reaction is to obtain an activated surface on water casted polymer films. First, the impact of reactants concentrations, pH and reaction atmosphere on the acetalization kinetics was studied with a model compound first, pentane-2,4-diol, then with PVA. A new ^1H NMR titration method allowed to carry out *in situ* quantification of the amount of reactant and of grafted aldehyde.

One main objective of this work was to obtain the highest DA while keeping PVA solutions viscosity as low as possible to keep a sufficiently low solution viscosity for a solvent cast process. The impact of AD by 10-undecenal on PVA solution organization and on the rheological properties of 8 wt% PVA aqueous solutions were investigated first until 1.85 mol% AD. A surface vinyl groups quantification method was developed through chemical labeling of the vinyl groups at the surface of solvent casted PVA films and ^1H NMR titration of the labels. This method allowed the study of vinyl groups orientation toward the surface of acetalized PVA films until 1.48 mol% AD.

The influence of PVA molar mass and of aldehyde alkyl chain length on acetalization kinetics and solutions viscosity was also studied. The use of a low molar mass polymer appeared to be an efficient way to obtain highly modified films while keeping a low 8 wt% acetalized PVA solution viscosity.

Keywords: polymer, grafting, aqueous medium, acetalization, polymer films, activated surface.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	13
LISTE DES ABREVIATIONS	19
1. Chimie et unités.....	19
2. Techniques analytiques.....	19
3. Grandeurs physiques.....	20
CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE	21
1. Synthèse et propriétés des PVAs	21
1.1. Synthèse et structure chimique du PVA.....	21
1.1.1. Généralités.....	21
1.1.2. Synthèse du PVAc par polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle.....	22
1.1.3. Hydrolyse du PVAc.....	24
1.1.4. Formation de sous-structures durant la synthèse du PVA.....	26
1.1.5. Tacticité des PVAs.....	28
1.1.6. Analyse de la structure chimique du PVA.....	30
1.2. Propriétés du PVA.....	33
1.2.1. Propriétés thermiques et microstructure	34
1.2.2. Propriétés de surface.....	36
1.3. Propriétés des solutions aqueuses de PVA	38
1.3.1. Solubilité du PVA dans l'eau	38
1.3.2. Organisation des chaînes en solution et viscosité des solutions	42
1.3.3. Comportement des solutions de polymère concentrées.....	50
1.3.4. Stabilité des solutions de PVA	54
1.3.5. Conclusion.....	56
2. Modification chimique du PVA.....	57
2.1. Généralités sur la réaction d'acétalisation	57
2.1.1. Bilan réactionnel.....	57
2.1.2. Réactivité des espèces en présence	59
2.2. Etudes modèles et cinétique de l'acétalisation du PVA.....	61
2.2.1. Cinétique d'acétalisation	61
2.2.2. Influence des groupements voisins	66
2.2.3. Influence de la stéréochimie	68
2.3. Acétalisation et propriétés des PVAs acétalisés.....	69
2.3.1. Conditions de réaction d'acétalisation	69
2.3.2. Impact de l'acétalisation sur les propriétés en solution des PVAs.....	72
2.3.3. Impact de l'acétalisation sur les propriétés du matériau.....	78
3. Conclusion	84
4. Références.....	87
CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES	93
1. Matériaux utilisés	93
1.1. Alcool Polyvinylique (PVA).....	93
1.1.1. Caractérisation de la structure chimique	93
1.1.2. Caractérisation des propriétés thermiques.....	96
1.2. Aldéhydes utilisés	99
1.3. Solvants et sels	100
2. Protocoles de réaction d'acétalisation du PVA.....	100

2.1. Echelle laboratoire.....	100
2.2. Echelle pilote	101
3. Références.....	101
CHAPITRE 3 : REACTION D'ACETALISATION DU PVA : ETUDE MODELE, CARACTERISATION DE LA STRUCTURE DU PVA MODIFIE ET ETUDE CINETIQUE	103
1. Introduction.....	103
2. Etude modèle, caractérisation du PVA 17-98 modifié et influence du pH de réaction	104
2.1. "Acetalization of poly(vinyl alcohol) by a fatty aldehyde in water medium: model study, kinetics and structure analysis", <i>J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.</i> 2017, 56, 661-671.	104
2.1.1. ABSTRACT	104
2.1.2. INTRODUCTION.....	105
2.1.3. EXPERIMENTAL	107
2.1.4. RESULTS AND DISCUSSION	109
2.1.5. PVA acetalization	117
2.1.6. PVA Acetalization kinetics	120
2.1.7. CONCLUSIONS.....	124
2.2. Impact de la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel et du temps de réaction	125
2.2.1. Influence de l'atmosphère du milieu réactionnel sur la cinétique d'oxydation du 10-undécenal	125
2.2.2. Equilibre de réaction et stabilité de la fonction acétal	127
2.2.3. Influence des conditions de pH et de l'atmosphère sur le greffage de l'aldéhyde	128
3. Conclusion	129
4. Références.....	131
CHAPITRE 4 : IMPACT DE LA MODIFICATION DU PVA PAR LE 10-UNDECENAL SUR L'ORGANISATION DES CHAINES EN SOLUTION AQUEUSE ET LEUR COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE ET SUR LES PROPRIETES EN MASSE ET EN SURFACE DE FILMS.....	135
1. Introduction.....	135
2. Impact du degré d'acétalisation sur l'organisation et les propriétés des solutions de PVA ainsi que sur les propriétés de surface et la microstructure des films.....	136
2.1. "Impact of 10-undecenal PVA acetalization on the macromolecular organization and the viscosity of aqueous solutions. Surface and bulk properties of the resulting PVA films".....	136
2.1.1. ABSTRACT	136
2.1.2. INTRODUCTION.....	137
2.1.3. EXPERIMENTAL	140
2.1.4. RESULTS AND DISCUSSION	142
2.1.5. CONCLUSIONS.....	158
2.2. Propriétés viscoélastiques des solutions de PVA non purifié acétalisé à pH=2.	159
3. Impact du pH de réaction sur les propriétés viscoélastiques des solutions de PVA acétalisé et sur la microstructure des films.....	164
3.1. Viscosité Newtonienne des solutions de PVA acétalisé à pH=1.....	164
3.2. Propriétés viscoélastiques	165

3.3. Conclusions et hypothèses sur l'influence du pH sur les propriétés des solutions de PVA.....	167
3.4. Microstructure des films.....	169
4. Conclusion	171
5. Références.....	173
CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE LA MASSE MOLAIRE DU PVA ET DE LA LONGUEUR DE CHAÎNE DE L'ALDEHYDE SUR LA REACTION D'ACÉTALISATION	177
1. Introduction.....	177
2. Cinétique d'acétalisation.....	180
2.1. Influence de la masse molaire du PVA	180
2.1.1. Comparaison de la cinétique d'acétalisation entre le PVA 17-98 et le PVA 10-98 pour une concentration initiale en aldéhyde de 0,33 mol%.....	180
2.1.2. Cinétique de réaction pour des concentrations initiales en aldéhyde de 0,33 à 5,6 mol%	182
2.1.3. Effet du pH pour une concentration initiale en aldéhyde de 5.6 mol%	185
2.2. Influence de la longueur de chaîne alkyle de l'aldéhyde	187
2.2.1. Cinétique de réaction à taux de modification faible	187
3. Viscosité et comportement rhéologique des solutions aqueuses de PVA	189
3.1. Impact de la masse molaire du PVA sur la viscosité et le comportement rhéologique des solutions de PVA.....	189
3.1.1. Influence du taux de modification.....	189
3.1.2. Influence du pH de modification	192
3.2. Impact de la longueur de chaîne alkyle de l'aldéhyde sur la viscosité Newtonienne des solutions de PVA	195
4. Microstructure des films de PVA.....	196
4.1. Influence de la masse molaire du PVA	196
4.2. Influence de la longueur de chaîne alkyle de l'aldéhyde utilisé sur la microstructure des films de PVA.....	197
5. Conclusion	197
6. Références.....	199
CONCLUSION GENERALE - PERSPECTIVES	201
ANNEXES.....	207
1. Analyse RMN DEPT 135, COSY et HSQC de l'acétal modèle	207
2. Analyse GC-MS RMN DEPT135 et HSQC des esters modèles	212
3. Spectre de masse et spectre RMN ¹ H du milieu réactionnel lors de la réaction d'hydrosilylation en masse du 10-undécenal par le diméthylphénylsilane.....	215
4. Comparaison des spectres RMN ¹³ C et HSQC de PVA 17-98 acétalisé à haut taux à pH=1 et pH=2.....	216
5. Comparaison des spectres RMN ¹³ C et HSQC de PVA 10-98 acétalisés à haut taux à pH=1 et pH=2.....	219

INTRODUCTION GENERALE

Depuis son industrialisation, le papier a été progressivement utilisé à des fins différentes de son application initiale de support d'écriture. Ainsi, des papiers pouvant être utilisés dans le domaine du décor, de l'emballage ou de l'hygiène ont été développés. Parmi ces papiers fonctionnels, les papiers antiadhésifs (ou « *release liners* ») sont aujourd'hui considérés comme des papiers de grande diffusion. Ils occupent une place importante dans l'étiquetage en série pour l'emballage, les supports de rubans adhésifs, mais aussi dans le domaine médical et l'hygiène, et pour diverses applications industrielles (composites, construction, isolation électrique). Leur caractéristique est de présenter une très faible adhésion avec les formulations adhésives utilisées dans l'étiquetage, permettant de décoller les étiquettes rapidement et facilement. Par ailleurs, la résistance mécanique des papiers doit également être élevée afin de résister aux fortes tensions appliquées au matériau durant le procédé.

En pratique, les papiers antiadhésifs sont classiquement constitués d'un support cellulosique « couché », généralement calandré ou super-calandré, sur lequel un revêtement de silicone est déposé et réticulé afin d'obtenir les propriétés antiadhésives. Industriellement, le papetier produit le papier couché calandré, un « siliconeur » applique le revêtement silicone, et le papier antiadhésif est enfin vendu à différents clients selon l'application visée. La complexité de ce produit provient essentiellement du fait que la couche silicone, de par sa faible affinité avec les surfaces polaires, n'adhère que faiblement à la surface du support cellulosique.

La Figure 1 présente les étapes de la production des papiers antiadhésifs jusqu'à l'application finale, chacune des étapes étant présentée brièvement par la suite.

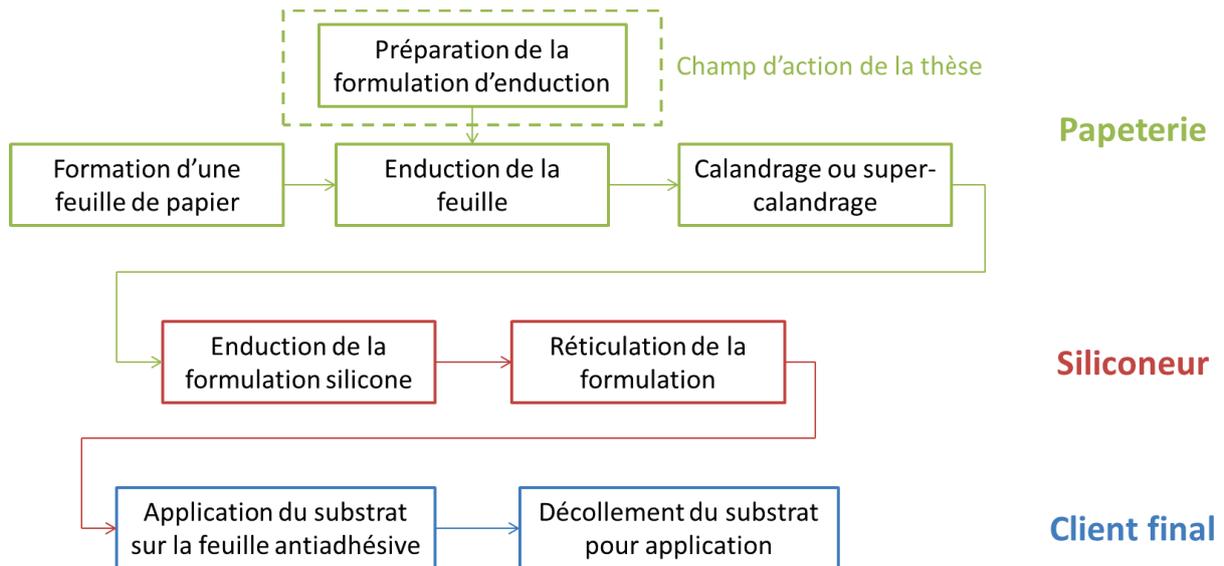


Figure 1 : Etapes de la production industrielle de papier antiadhésif jusqu'à son utilisation finale.

Le procédé de formation du support cellulosique est classique pour un papetier. Des balles de cellulose extraites de résineux et de feuillus sont mises en suspension dans l'eau. Les fibres de cellulose sont raffinées : elles subissent un traitement mécanique qui permet de les défibriller. La suspension de fibres raffinées est ensuite disposée à plat sur une toile de manière homogène, et après élimination de l'eau par traitements gravitaires, mécaniques, et thermiques, une feuille de papier est formée.

Cette feuille est ensuite enduite sur une ou deux faces par un polymère ayant une haute affinité avec la cellulose, typiquement dans le cas présent, de l'alcool polyvinylique (PVA), généralement associé à des polymères hydrosolubles biosourcés tels que l'amidon ou la carboxyméthylcellulose. Le PVA apporte une amélioration des propriétés mécaniques, optiques et de surface du papier. L'enduction se fait par dépôt d'une solution aqueuse de ces polymères sur des rouleaux qui, mis en contact avec le papier, vont l'imprégner. Le papier est à nouveau séché du surplus d'eau apporté par l'enduction, puis il est calandré ou super-calandré. L'étape de calandrage consiste à densifier le papier en l'écrasant entre 2 rouleaux, éventuellement chauffés. La différence entre calandrage et super-calandrage est liée au nombre de passage entre 2 rouleaux, un super-calandrage consistant classiquement en environ une dizaine de passages.

Vient ensuite l'étape de siliconage. Les formulations de silicone pour papiers antiadhésifs actuellement utilisées comportent, au moins, un polyméthylhydrosiloxane, un

polyméthylvinylsiloxane et un catalyseur à base de platine. Les masses molaires des silicones sont sélectionnées afin d'avoir une viscosité assez faible pour permettre d'enduire le papier par dépôt du mélange de ces composants sur rouleau. Une fois ce mélange déposé sur le papier, l'action de la chaleur provoque la réticulation des silicones par réaction d'hydrosilylation catalysée par le platine et une couche antiadhésive est obtenue sur le papier.

Par ailleurs, l'adhésion de ces formulations sur le papier se fait par des réactions de condensation entre les groupements hydrure de silicium ou hydrogénosilane et les groupements OH du PVA en surface. Cette réaction est peu favorable et réversible par l'action de l'eau, élément constamment présent dans le papier de par sa nature fortement hydrophile. Or, la maîtrise de l'adhésion entre le papier et la couche siliconée est un point clé des papiers antiadhésifs. Dans le cas idéal, le décollement de l'étiquette apposée au papier doit être aisé et rapide du fait de la faible adhésion entre l'adhésif de l'étiquette et la couche silicone apposée au papier. Si l'adhésion entre la couche silicone et le papier est trop faible, la couche silicone peut en revanche être retirée par les phénomènes d'abrasion des rouleaux des machines industrielles. L'absence locale de couche silicone va entraîner une adhésion plus forte entre les étiquettes et le papier et, au moment du décollement, un déchirement du papier, et donc un arrêt de la chaîne d'étiquetage.

Afin de pallier à ce problème, deux solutions ont été envisagées. La première a consisté à augmenter la quantité de silicone déposée pour éviter l'abrasion de la couche jusqu'au papier. Cependant, les formules silicones sont chères, notamment du fait du catalyseur au platine, ce qui pose un problème économique. Une deuxième solution a été de développer des papiers dont les propriétés d'adhésion avec les formulations silicones étaient améliorées. Dans ce cadre, la société Ahlstrom-Munksjö a mis en place une réaction d'acétalisation en milieu aqueux du PVA par le 10-undécénal. Le but de cette réaction est d'obtenir une couche de PVA supportée sur les papiers et présentant des groupements vinyle réactifs en surface. Ces groupements vinyle sont supposés réagir plus facilement avec la formulation silicone et former des liaisons covalentes non hydrolysables avec cette dernière. L'amélioration des propriétés d'adhésion des papiers ainsi produits a été prouvée, sans altération des autres propriétés du papier, et la technologie a fait l'objet d'un brevet.¹

La spécificité de cette réaction par rapport aux technologies antérieures est de se dérouler dans l'eau comme solvant et de nécessiter une quantité de réactif très faible.²

Ainsi, la réaction de fonctionnalisation du PVA mise en place par la société Ahlstrom-Munksjö présente plusieurs avantages notables. La réaction se fait sur le PVA en solution dans l'eau. Seul un temps complémentaire de réaction d'acétalisation du PVA doit être rajouté au procédé classique. De plus, la réaction d'acétalisation étant totale dans les conditions industrielles, la solution de PVA peut être déposée sur le papier sans purification préalable, ce qui évite des étapes supplémentaires de purification du polymère.

Toutefois, les conditions actuelles de réalisation de la réaction d'acétalisation ne permettent d'obtenir qu'un faible taux de vinyle en surface. En effet, l'augmentation du taux de modification du PVA qui permettrait d'augmenter la réactivité des surfaces de papier et donc de réduire la quantité de formulation silicone utilisée (et de platine utilisé notamment) entraîne une augmentation de viscosité des solutions de PVA acétalisé par le 10-undécenal.

Par ailleurs, la réaction d'acétalisation se déroule actuellement en milieu hétérogène (le 10-undécenal n'est pas soluble dans l'eau) avec une concentration en aldéhyde très faible. La complexité de ce milieu est un frein à la compréhension des mécanismes mis en jeu durant la réaction. De plus, la cinétique de réaction, et l'influence des paramètres de la réaction sur la structure chimique du polymère modifié ne sont pas clairement identifiées.

Il est également nécessaire d'établir le lien entre la structure du polymère fonctionnalisé et les propriétés des solutions de polymère modifié. En effet, les modifications de polymères hydrophiles par des greffons non polaires sont susceptibles d'entraîner des modifications des interactions polymère-eau et polymère-polymère, conduisant à des changements de comportement en solution.

Enfin, le développement d'une méthode pouvant permettre la quantification des groupements vinyle réactifs à la surface des papiers enduits de PVA modifié par le procédé d'acétalisation développé par l'entreprise apporterait un outil intéressant. Il permettrait notamment d'étudier l'influence des paramètres de réaction ou des paramètres du procédé d'enduction sur la présence de vinyle réactifs en surface des papiers fonctionnalisés. Cependant, étant donné les faibles taux de modification utilisés, le développement d'une telle méthode reste un défi.

La présente thèse, réalisée au laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP-UMR CNRS 5223) dans le cadre d'une convention CIFRE avec la société Ahlstrom-Munksjö, vise à répondre à ces différents objectifs. Elle est structurée en cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, un état de l'art donnera les méthodes de synthèse du PVA et leur influence sur la structure chimique de ces copolymères. Les propriétés en solution et en masse des PVAs en fonction de la composition des copolymères et de leur structure seront détaillées. Les paramètres influant sur la réaction d'acétalisation seront ensuite étudiés. Nous nous attacherons en particulier à l'influence de la structure des réactifs sur l'équilibre de réaction, ainsi qu'à la cinétique d'acétalisation. Puis, les données de la littérature portant sur l'acétalisation des PVAs et son impact sur les propriétés en solution et en masse des PVAs seront analysées.

Le deuxième chapitre présentera les matériaux et les méthodes de synthèse et d'analyse utilisées et développées durant cette thèse. La caractérisation des polymères utilisés (structure chimique, propriétés thermiques, microstructure) sera également détaillée.

Le troisième chapitre est consacré au suivi de la cinétique d'acétalisation du PVA. Pour mener à bien cette étude, la réaction d'acétalisation a été menée dans un premier temps sur une molécule modèle, le pentane-2,4-diol, et ce à plusieurs concentrations. Ce modèle a ensuite permis d'attribuer les signaux RMN ^1H et ^{13}C de modification du PVA. Une méthode de dosage du rendement d'acétalisation du PVA par RMN ^1H a ensuite pu être développée et a permis d'étudier les cinétiques d'acétalisation du PVA et la stéréochimie du polymère acétalisé en fonction du pH. Ce chapitre est présenté sous la forme d'un article paru dans « Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry » et d'un complément à ce travail publié.³

Le quatrième chapitre se focalise sur l'étude de l'impact du degré d'acétalisation sur les propriétés des solutions de PVA acétalisé. Il examine également la microstructure et composition de surface de films minces réalisés à partir de ces PVAs acétalisés. Des analyses de diffraction des rayons X aux petits angles (ou « small angle X-ray scattering », SAXS) permettront d'élucider l'organisation à l'échelle de quelques Angströms à quelques dizaine

de nanomètres des macromolécules de PVA et de PVA acétalisé en solution. Les viscosités Newtonienne et les propriétés viscoélastiques de ces solutions seront caractérisées en rhéologie et les comportements identifiés seront reliés aux observations faites en SAXS. Les transitions thermiques et la cristallinité des films de PVA acétalisé seront suivies par DSC. Enfin, les propriétés de surface des films de PVA seront évaluées par mouillabilité et la concentration en groupements vinyle en surface des films sera quantifiée par une nouvelle méthode de marquage chimique par réaction d'hydrosilylation suivie d'un dosage en RMN ^1H . Dans ce chapitre, nous montrerons également que le pH auquel a été réalisée la réaction a un impact très significatif sur les propriétés des polymères en solution aqueuse.

Enfin, le cinquième chapitre portera respectivement sur l'utilisation d'un PVA à plus courte chaîne et l'utilisation d'aldéhydes de différentes longueurs de chaîne (10, 11 et 14 carbones) dans l'optique de déterminer des voies d'augmentation du degré d'acétalisation des PVAs sans nuire à la processabilité des solutions de PVA modifié. Pour ces deux paramètres, les cinétiques de réaction, les propriétés viscoélastiques des solutions de PVA ainsi que les transitions thermiques, la microstructure et la mouillabilité des films seront étudiées.

Ce manuscrit se terminera par une conclusion générale et des propositions d'amélioration des travaux présentés.

Références

- (1) Dufour, M.; Fantini, D.; Gauthier, G. Cellulose Fibre-Based Support Containing a Modified PVA Layer-Method for Production and Use. US 8,871,342 B2, January 10, **2011**.
- (2) Koskinen, K.; Rissanen, M.; Tani, P.; Kivivasara, J.; Koskinen, T.; Kosonen, H.; Pohjola, L.; Saarinen, J.; Seppälä, J.; Salminen, A. Composition de Revêtement de Démoulage, Matériau de Base et Procédé de Fabrication D'un Matériau de Base, et Agent de Traitement de Surface Pour Matériau de Base et Utilisation D'un Agent de Traitement de Surface. WO2009147283 A1, October 12, **2009**.
- (3) Piluso, P.; Da-Cruz Boisson, F.; Bounor-Legaré, V.; Espuche, E. Acetalization of Poly(vinyl Alcohol) by a Fatty Aldehyde in Water Medium: Model Study, Kinetics, and Structure Analysis. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2017**.

LISTE DES ABREVIATIONS

1. Chimie et unités

Abréviation	Signification
Ac	Acétyle (groupement chimique)
Cat.	Catalyseur
DH	Degré d'hydrolyse
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DMSO-d₆	Diméthylsulfoxyde hexadeutééré
h	Heures
K	Degrés kelvin
min	Minutes
mol%	Pourcentage molaire
PVA	Alcool Polyvinylique
PVAc	Acétate de polyvinyle
PVB	Poly (butyral de vinyle)
rpm	Rotations par minute
s	Secondes
wt%	Pourcentage massique
°C	Degrés Celsius

2. Techniques analytiques

Abréviation	Signification
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATG-GC-MS	Couplage analyse thermogravimétrique-chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse
COSY	“Correlation spectroscopy”
DEPT	“Distortionless enhanced polarization transfer”
DSC	“Differential scanning calorimetry” – Calorimétrie différentielle à balayage
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GC-MS	Couplage chromatographie en phase gazeuse-spectroscopie de masse
HMBC	“Heteronuclear multiple bond correlation”
HSQC	“Heteronuclear single quantum coherence”
RMN	Résonance magnétique nucléaire
SAXS	“Small-angle X-ray scattering” – Diffraction des rayons X aux petits angles
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
WAXS	“Wide-angle X-ray scattering” – Diffraction des rayons X aux grands angles

3. Grandeurs physiques

Abréviation	Signification
I_p	Indice de polydispersité
I_{sw}	Paramètre d'interactions non-dispersives d'un solide avec un liquide polaire
k	Constante de vitesse
K	Constante d'équilibre
LCST	"Lower critical solution temperature" – Température critique inférieure de solubilité
M_n	Masse molaire moyenne en nombre
M_v	Masse molaire viscosimétrique
M_w	Masse molaire moyenne en poids
M_z	Masse molaire moyenne de centrifugation
T_c	Température de cristallisation
T_f	Température de fusion
T_g	Température de transition vitreuse
ΔH_c	Enthalpie de cristallisation
ΔH_f	Enthalpie de fusion
ΔH_∞	Enthalpie de fusion de cristaux idéaux
γ_s^d	Composante dispersive de l'énergie de surface d'un solide
γ_s^p	Composante polaire de l'énergie de surface d'un solide
γ_s	Energie de surface d'un solide
η	Degré de randomisation
η^*	Viscosité complexe
η_{sp}	Viscosité spécifique
χ	Taux de cristallinité
$[\eta]$	Viscosité intrinsèque

CHAPITRE 1 : BIBLIOGRAPHIE

Ce premier chapitre rassemble et analyse les données de la littérature concernant le PVA. Il traite de sa synthèse et de sa structure chimique, puis relie cette dernière aux propriétés en solution et en masse. Ensuite, un état de l'art de la réaction d'acétalisation, et notamment, la réaction d'acétalisation des PVAs et son impact sur les propriétés du polymère en solution aqueuse et sur ses propriétés en masse sera détaillé.

1. Synthèse et propriétés des PVAs

La méthode de synthèse d'un polymère est l'étape durant laquelle la structure chimique du polymère est formée (longueur de chaîne, enchainements entre unités monomères, tacticité). Cette étape est donc cruciale dans la compréhension des relations structure-propriétés d'un polymère.

1.1. Synthèse et structure chimique du PVA

1.1.1. Généralités

L'alcool polyvinylique, ou PVA, est un polymère thermoplastique semi-cristallin.¹ Il a été obtenu pour la première fois en 1924, par Hermann et Haelnel, par synthèse puis saponification de l'acétate de polyvinyle, ou PVAc (Figure 2). En effet, le PVA ne peut pas être obtenu par polymérisation de l'alcool vinylique, son monomère correspondant, car ce dernier est instable et se tautomérise en acétaldéhyde.

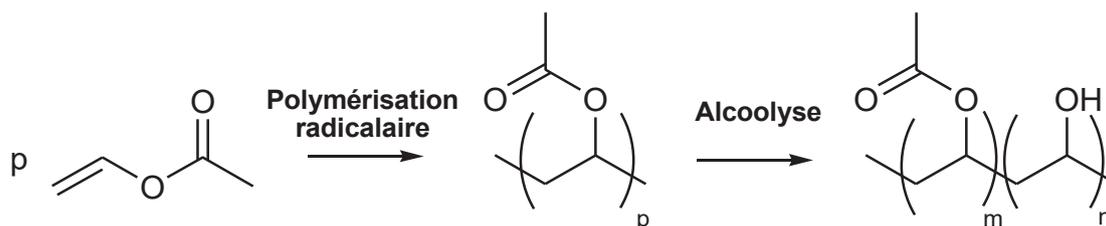


Figure 2 : Equation-bilan de la polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle et de l'alcoololyse de l'acétate de polyvinyle^{2,3}

L'alcoololyse (communément mais improprement dénommée hydrolyse) des groupements acétyle du PVAc n'étant jamais réalisée à 100 mol%, le PVA doit être considéré comme un copolymère de formule $[(-\text{CH}_2-\text{CHOH})_n-(\text{CH}_2-\text{CHOOCH}_3)_m]$. On définit ainsi un

degré d'hydrolyse (DH) du PVA (Equation 1), caractérisant le pourcentage de groupements acétyle hydrolysés :

$$DH = \frac{n}{n + m} \times 100 \quad (1)$$

Avec n le nombre d'unités alcool vinylique et m le nombre d'unités acétate de vinyle.

Typiquement, le degré d'hydrolyse d'un PVA est compris entre 70 et 100 mol%.

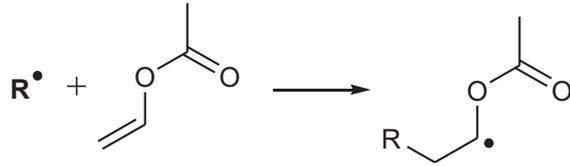
1.1.2. Synthèse du PVAc par polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle

La synthèse industrielle des PVAs s'effectue selon la méthode initialement proposée par Hermann et Haelnel. L'acétate de vinyle est polymérisé dans un solvant organique, généralement le méthanol ou l'éthanol, en présence d'un amorceur radicalaire (Figure 3).² Deux familles d'amorceurs sont principalement utilisées : les peroxydes et les composés diazotés.

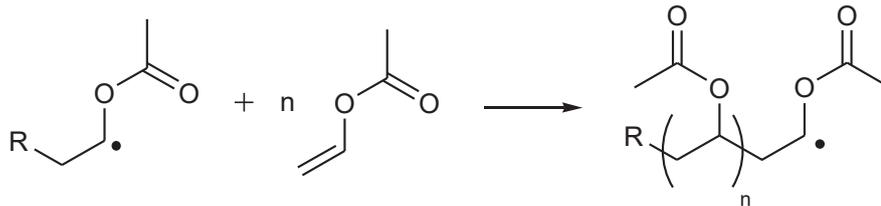
Décomposition



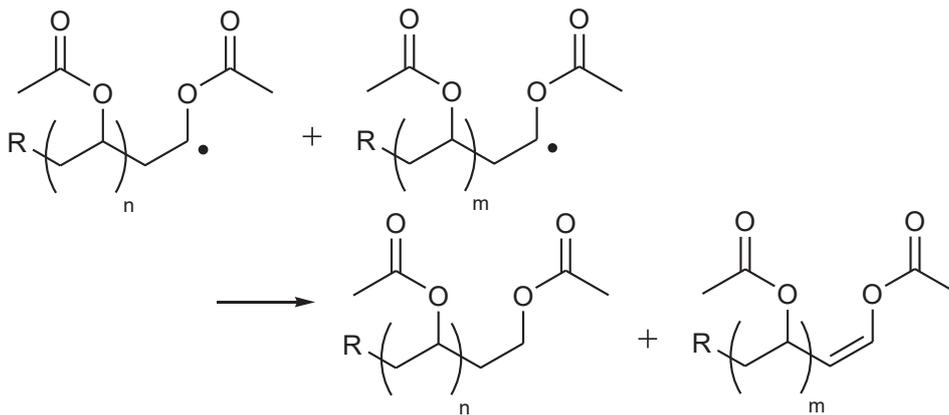
Amorçage



Propagation



Terminaison (dismutation)



Terminaison (recombinaison)

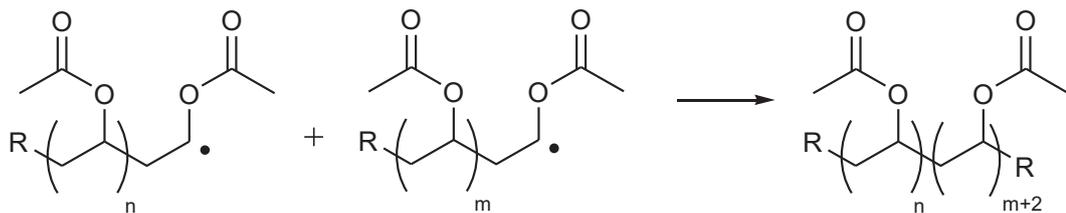


Figure 3 : Etapes de la polymérisation radicalaire de l'acétate de vinyle²

Industriellement, la polymérisation de l'acétate de vinyle peut être réalisée par un procédé batch ou continu, le dernier étant préféré pour des raisons économiques, mais aussi pour la meilleure reproductibilité des polymérisations ainsi réalisées. La réaction de polymérisation est préférentiellement réalisée à des températures comprises entre 55 et 85 °C et à des pressions de 1 à 5 atmosphères. Afin d'éviter la destruction de radicaux libres

par transfert à l'oxygène, la polymérisation est toujours menée sous atmosphère inerte (sous azote par exemple). Le degré de polymérisation du PVAc formé est contrôlé par variation des concentrations en méthanol et en amorceur de radicaux : le méthanol peut agir en tant qu'agent de transfert de chaîne et limiter le degré de polymérisation, alors que la concentration en amorceur contrôle la conversion en monomère.

1.1.3. Hydrolyse du PVAc

1.1.3.1. Réaction et procédé

La transformation du PVAc en PVA peut se faire par trois réactions différentes : l'hydrolyse, l'alcoolyse, et l'aminolyse.³ Industriellement, la transformation du PVAc en PVA (qui est généralement improprement nommée « hydrolyse du PVAc », quel que soit le mécanisme utilisé) est réalisée par alcoolyse effectuée dans le méthanol par catalyse basique ou acide (Figure 4). La réaction étant plus lente avec les catalyseurs acides, les bases, comme l'hydroxyde de sodium, leurs sont préférées.

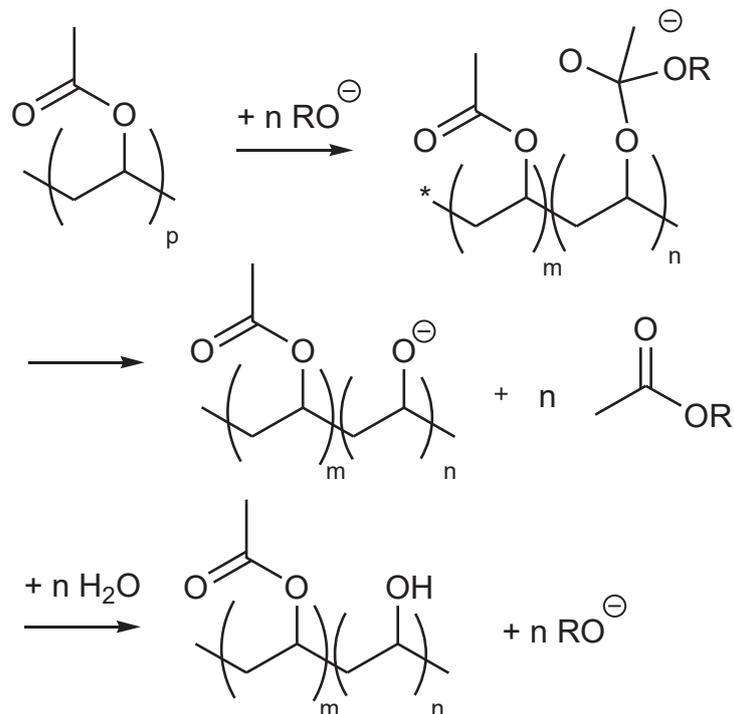


Figure 4 : Etapes de la transformation du PVAc en PVA par alcoolyse

La réaction étant menée dans le méthanol, un non-solvant du PVA, le polymère formé va précipiter pendant la réaction. Ainsi, l'étape la plus importante lors de la transformation du PVAc en PVA est le mélange avec le catalyseur basique. Une fois ce

mélange effectué, l'homogénéisation du milieu n'est plus nécessaire au bon déroulement de la réaction.

Industriellement, deux procédés sont principalement utilisés. Dans le procédé « belt », une solution de PVAc et de catalyseur est placée sous forte agitation et le mélange est déposé sur un tapis roulant (« belt »). L'alcoolyse se poursuit ensuite sans mélange sur le tapis et le polymère gélifie et durcit durant la réaction pour être ensuite coupé et lavé. Le PVAc peut également être « hydrolysé » en solution hétérogène : une dilution est alors réalisée pour empêcher la formation d'un gel. Des particules de PVA sont formées en solution au cours de la réaction d'alcoolyse.

1.1.3.2. Répartition des groupements acétyle

La réaction est autocatalytique : la présence d'un groupement hydroxyle proche augmente la réactivité des groupements acétyle « hydrolysables ». Cette propriété implique que, dans le cas des PVAs partiellement hydrolysés, l'alcoolyse va favoriser une structure du copolymère PVAc-PVA par bloc plutôt qu'un copolymère statistique. Cette distribution des groupements acétyle est caractérisée par le degré de randomisation, défini pour un copolymère de type A-B en fonction du nombre d'unités A (n_A), du nombre d'unités B (n_B) et du nombre d'enchaînements AB (n_{AB}) comme suit en Equation 2 :

$$\eta = \frac{n_{AB}}{2 \times n_A \times n_B} \quad (2)$$

Avec $0 < \eta < 2$, et $\eta=0$ pour un copolymère bloc, $\eta=1$ pour un copolymère statistique et $\eta=2$ pour un copolymère alterné.

De manière plus formelle, il est possible de distinguer 3 réactions (Figure 5) :

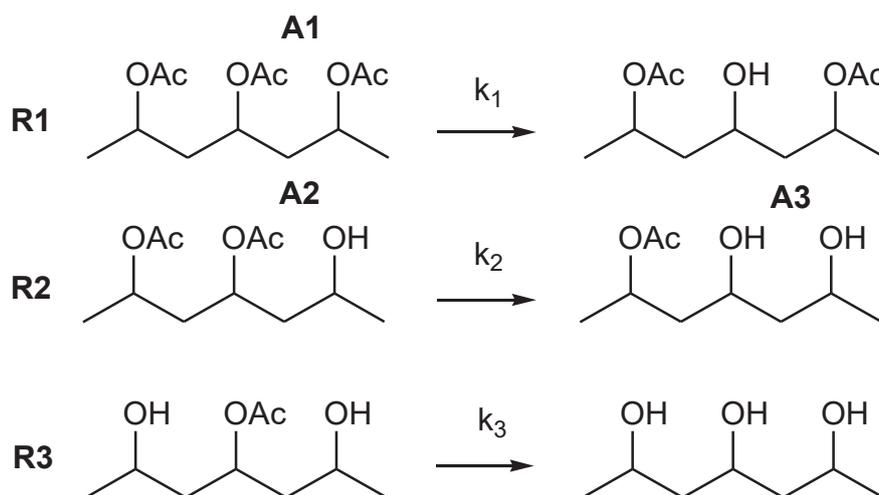


Figure 5 : Réactions d'hydrolyse du PVAc possibles pour différents types de groupements acétyle²

Avec $k_3 > k_2 > k_1$

Or, R1 forme des groupes A2 et R2 forme des groupes A2 et A3. La concentration en groupes A2 et A3 va augmenter au cours de la réaction et de ce fait, la vitesse de la réaction globale va augmenter.

Il a été observé que le degré de randomisation du PVA final dépendait du solvant ainsi que du catalyseur utilisé pour la réaction. En catalyse acide, le polymère obtenu est plus statistique qu'en catalyse basique. L'effet du solvant a été étudié dans la littérature : si dans l'industrie, le méthanol et l'éthanol sont les principaux solvants utilisés, l'ajout d'acétate de méthyle au méthanol permet de contrôler le caractère bloc du copolymère. En effet, plus la constante diélectrique du solvant est faible, plus le polymère formera des blocs du fait de l'hétérogénéité du milieu.

1.1.4. Formation de sous-structures durant la synthèse du PVA

Les différentes étapes de la synthèse du PVA s'accompagnent de réactions parasites conduisant à la formation de sous-structures telles que des unités 1,2-glycol, des ramifications ou des bouts de chaînes insaturés.

En effet, les enchaînements de monomère durant la polymérisation de l'acétate de vinyle se font majoritairement en tête-queue pour former, une fois hydrolysés, des groupements 1,3-glycol. Cependant, une fraction des enchaînements se fait en tête-tête-queue-queue et forment des unités 1,2-glycol (Figure 6). La formation de ces unités est uniquement dépendante de la température de polymérisation. Ces unités peuvent être

révélées et dosées par coupure sélective des diols vicinaux au per-iodate ou en RMN du carbone. Leur teneur dans les PVAs est généralement comprise entre 0 et 2 mol% des unités totales.

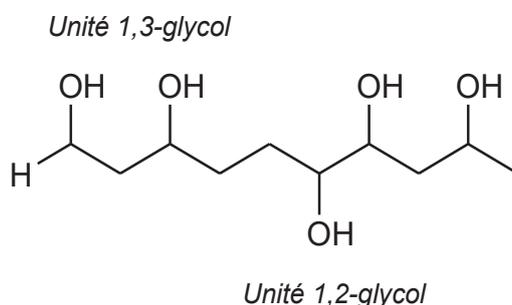


Figure 6 : Structure des unités 1,2-glycol et 1,3-glycol rencontrées dans les PVAs obtenus par hydrolyse de PVAc₂ synthétisés par voie radicalaire²

Dans le cas idéal, les bouts de chaîne du PVAc correspondent au produit de décomposition de l'amorceur d'une part, et d'autre part, à une structure $-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OAc}$ et une structure $-\text{CH}-\text{CHOAc}$ produites lors de la terminaison par dismutation. Plusieurs autres structures de bouts de chaînes peuvent être formées par des réactions de terminaison autres que la dismutation (Figure 7), notamment des bouts de chaîne carbonyle, qui sont observables sur les spectres ultraviolet (UV) des PVAs.⁴

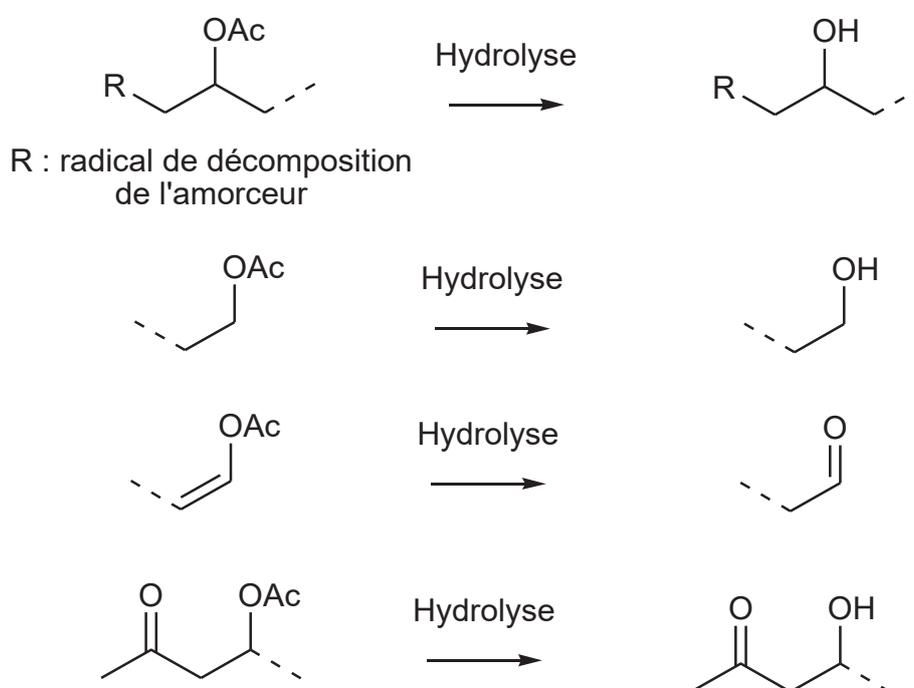


Figure 7 : Structure des bouts de chaîne pouvant être formés pendant la polymérisation du PVAc et bouts de chaîne correspondants obtenus après hydrolyse du PVAc²

Deux types de ramifications peuvent se former durant la polymérisation de l'acétate de vinyle : des ramifications hydrolysables et des ramifications non-hydrolysables (Figure 8). Les ramifications hydrolysables sont supprimées lors de l'hydrolyse du PVAc en PVA et entraînent une différence importante entre les masses molaires du précurseur PVAc et celles du PVA final. La polydispersité des PVAs est généralement proche ou inférieure à 2, ainsi, peu de ramifications longues sont encore présentes après hydrolyse.

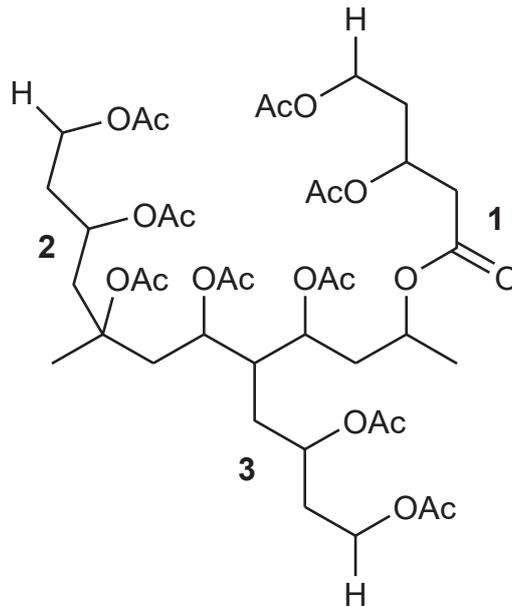


Figure 8 : Structure des ramifications possiblement formées lors de la polymérisation radicalaire du PVAc. 1 : ramification hydrolysable ; 2 et 3 : ramifications non-hydrolysables³

1.1.5. Tacticité des PVAs

Le PVA porte un carbone asymétrique par motif constitutif (le carbone porteur d'hydroxyle), il possède donc une tacticité. Trois types de PVAs peuvent être définis selon la configuration stéréochimique des carbones asymétriques du polymère (Figure 9) : les PVAs atactiques (configuration aléatoire), syndiotactiques (configuration alternée) et isotactiques (configuration identique).

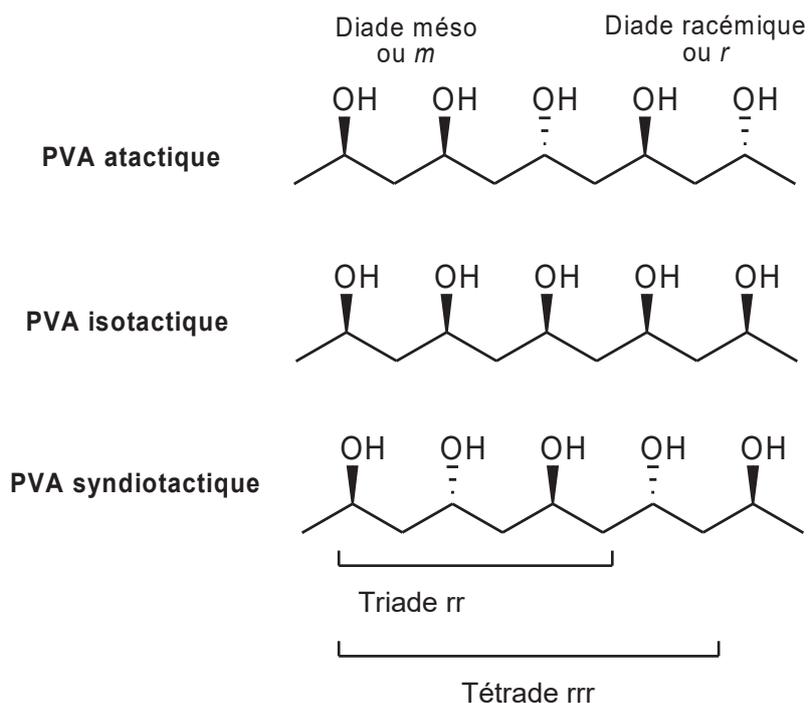


Figure 9 : Stéréochimie possible des PVAs et diades associées³

Généralement, la tacticité des polymères est plutôt définie par celle de ses diades car c'est le paramètre qui est le plus souvent analysé. Une diade correspond à une unité de deux motifs constitutifs successifs. Du point de vue de la tacticité, deux types de diades peuvent être différenciées : les diades méso notées *m* (carbones asymétriques de même configuration) et les diades racémiques notées *r* (carbones asymétriques de configuration opposée). Il est également possible de considérer des triades (trois motifs constitutifs successifs), des tétrades, et plus, notées comme une série de diades (exemple pour une tétrade : *rrr*).

Dans la mesure où les enchainements de monomère se font pendant la polymérisation du PVAc, la tacticité du PVA est fixée dès cette première étape. Une polymérisation radicalaire, dans la majorité des cas, forme un polymère atactique. Les pourcentages exacts de diades racémiques et de diades méso peuvent être déterminés notamment par RMN du proton et du carbone. Dans le cas des PVAs, plusieurs études ont permis d'attribuer les signaux des diades, triades, tétrades, pentades et des hexades de manière à pouvoir quantifier précisément la tacticité du polymère.⁵⁻⁹

Des PVAs syndiotactiques ou isotactiques peuvent être formés en jouant sur les conditions de polymérisation comme le solvant ou la température, ou bien en utilisant des

monomères différents de l'acétate de vinyle. Le pivalate de vinyle a par exemple été utilisé dans la synthèse de PVA syndiotactique : l'augmentation de la gêne stérique engendrée par le groupement tertibutyle favorise la formation des diades racémiques.¹⁰ Les PVAs syndiotactiques ou isotactiques présentent en particulier une cristallinité supérieure au PVA atactique, ce qui leur confère un fort potentiel dans les applications en films ou en hydrogels. Néanmoins, à ce jour, aucun grade commercial de PVA syndiotactique ou isotactique n'est disponible.

1.1.6. Analyse de la structure chimique du PVA

Du fait des nombreuses sous-structures pouvant exister dans les chaînes de PVA et impacter ses propriétés, l'analyse de la structure chimique du PVA a été largement étudiée dans la littérature, notamment par les techniques de spectroscopie RMN, infrarouge ou Raman, la RMN étant la technique fournissant le plus d'informations avec la plus grande précision.

La spectroscopie RMN des PVAs a été largement utilisée dans la littérature, qu'il s'agisse de spectres 1D tels que le ^1H , le ^{13}C , le « Distortionless Enhanced Polarization Transfer » (DEPT), ou les techniques de corrélation en 2D. Les attributions des signaux des spectres ^1H et ^{13}C du PVA sont fournis sur les spectres suivants en accord avec les études précédemment menées (Figure 10, Figure 11 et Figure 12):^{5,7-9,19-27}

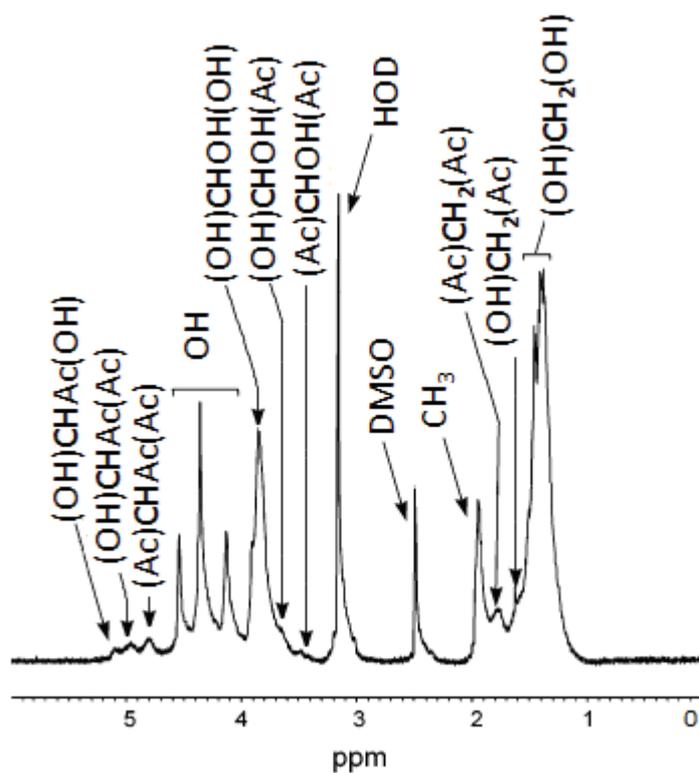


Figure 10 : Spectre RMN ^1H (500 MHz) d'un PVA de DH=88 mol% dans le DMSO- d_6 à 323 K et attributions des signaux observés²⁰

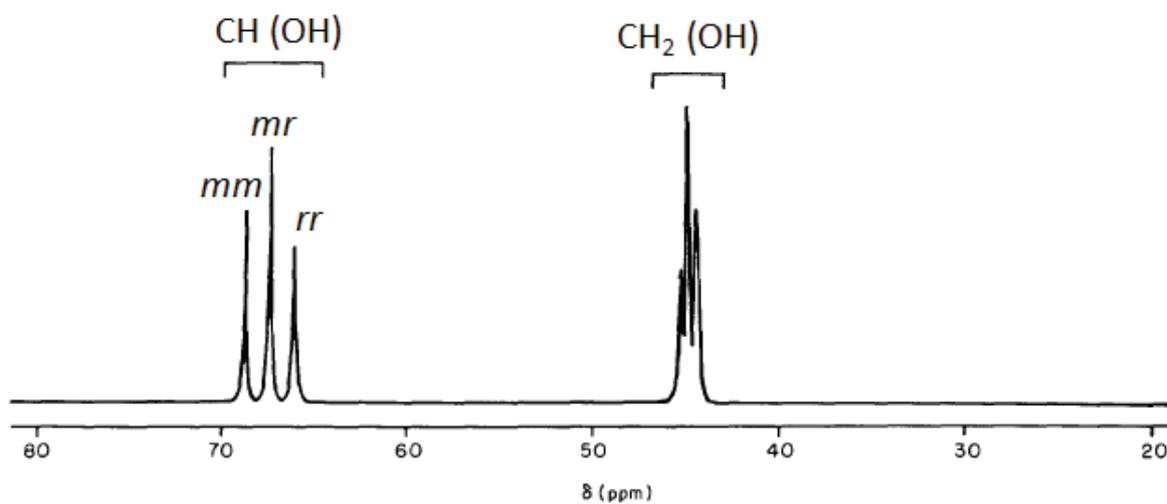


Figure 11 : Spectre RMN ^{13}C (50 MHz) d'un PVA de DH>99 mol% dans le $\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O}$ (3:1) avec quelques pourcents d'isopropanol à 368 K et attributions des signaux observés²⁷

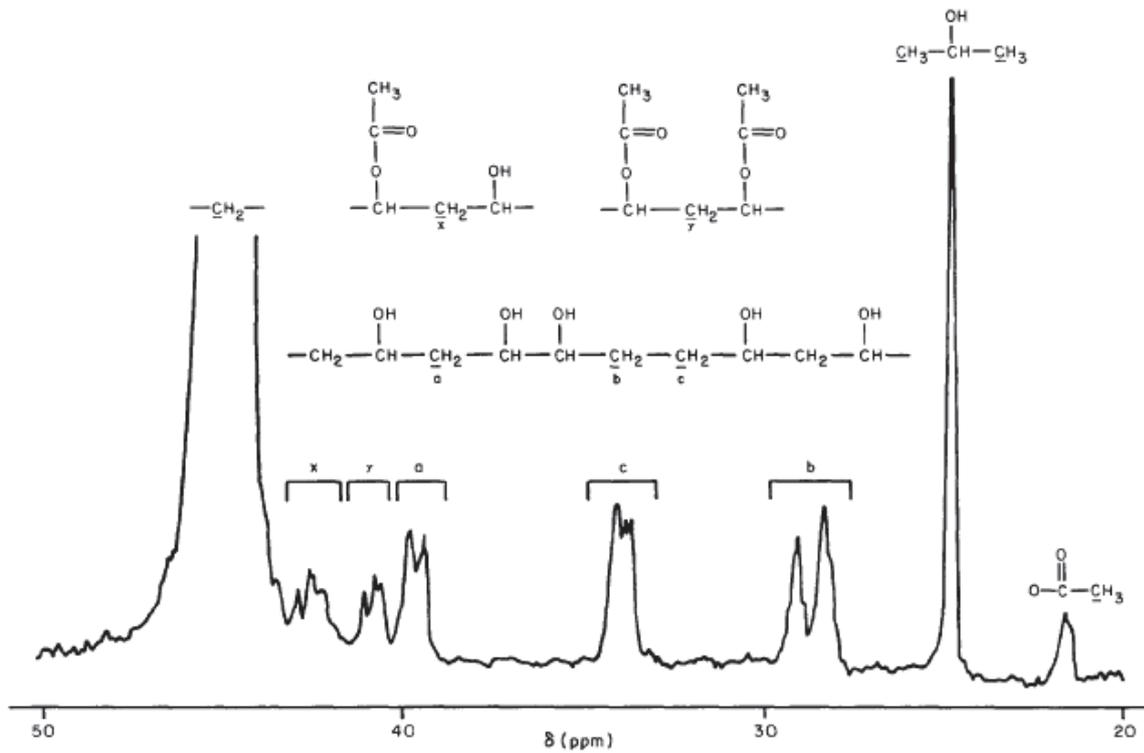


Figure 12 : Zoom d'un spectre RMN ^{13}C (50 MHz) d'un PVA de DH>99 mol% dans le $\text{H}_2\text{O}:\text{D}_2\text{O}$ (3:1) avec quelques pourcents d'isopropanol à 368 K et attributions des signaux observés²⁷

La spectroscopie RMN permet d'obtenir des informations plus précises sur la structure des PVAs. En effet, les spectres RMN ^1H et ^{13}C permettent de calculer de manière quantitative le degré d'hydrolyse (DH) des PVAs, le degré de randomisation (η), les longueurs moyennes de séquence hydroxyle (n_0^{OH}) ou acétate (n_0^{Ac}), la teneur en unités 1,2-glycol ainsi que la tacticité des PVAs (au niveau des triades par exemple) par les formules rassemblées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Equations utilisées pour la quantification des sous-structures des PVAs par RMN ¹H et ¹³C

Paramètre calculé	Technique RMN utilisée	Equation utilisée (référence de l'équation)
DH	¹ H	$DH = 1 - \frac{I(CH_{Ac})}{I(CH_{Ac}) + I(CH_{OH})} \quad (3)$
		$DH = 1 - \frac{I(CH_3)}{3 \times (I(CH_{Ac}) + I(CH_{OH}))} \quad (4)$
		$DH = 1 - \frac{2 \times I(CH_3)}{3 \times I(CH_2)} \quad (5)$
	¹³ C	$DH = 1 - \frac{I(CH_3)}{I(CH_2)} \quad (6)$
		$DH = 1 - \frac{I(CH_3)}{I(CH)} \quad (7)$
		$DH = 1 - \frac{I((Ac)CH_2(Ac)) + 0,5 \times I((OH)CH_2(Ac))}{I((Ac)CH_2(Ac)) + I((Ac)CH_2(OH)) + I((OH)CH_2(OH))} \quad (8)$
		$n_0^{Ac} = \frac{I((OH)CH_{Ac}(OH)) + I((OH)CH_{Ac}(Ac)) + I((Ac)CH_{Ac}(Ac))}{0,5 \times I((OH)CH_{Ac}(Ac)) + I((Ac)CH_{Ac}(Ac))} \quad (9)$
$n_0^{Ac} = \frac{2 \times I((Ac)CH_2(Ac)) + I((OH)CH_2(Ac))}{I((OH)CH_2(Ac))} \quad (10)$		
n ₀ ^{OH}	¹ H	$n_0^{OH} = \frac{I((OH)CH_{OH}(OH)) + I((OH)CH_{OH}(Ac)) + I((Ac)CH_{OH}(Ac))}{0,5 \times I((OH)CH_{OH}(Ac)) + I((Ac)CH_{OH}(Ac))} \quad (11)$
		$n_0^{OH} = \frac{2 \times I((OH)CH_2(OH)) + I((OH)CH_2(Ac))}{I((OH)CH_2(Ac))} \quad (12)$
	¹³ C	
η	¹ H	$\eta = \frac{I((OH)CH_2(Ac))}{2} \times I(CH_{Ac}) \times I(CH_{OH}) \quad (13)$
n _{unités1,2-glycol}	¹³ C	$n_{unités\ 1,2-glycol} = \frac{I(CH_{2,unités1,2-glycol})}{I(CH_2)} \quad (14)$
n _{mm}	¹³ C	$n_{mm} = \frac{I(CH_{mm})}{I(CH)} \quad (15)$
n _{mr}	¹³ C	$n_{mr} = \frac{I(CH_{mr})}{I(CH)} \quad (16)$
n _{rr}	¹³ C	$n_{rr} = \frac{I(CH_{rr})}{I(CH)} \quad (17)$

1.2. Propriétés du PVA

Ainsi, la méthode de synthèse des PVAs détermine la structure chimique des chaînes de polymère, et notamment leur masse molaire et leur degré d'hydrolyse. Cette partie va

détailler l'impact de ces deux paramètres sur les propriétés en masse du PVA (microstructure, températures de transition caractéristiques, mouillabilité).

1.2.1. Propriétés thermiques et microstructure

La dégradation du PVA a été étudiée par ATG. Un thermogramme typique de PVA de DH=99 mol% réalisé sous argon est présenté en Figure 13.²⁸ La dégradation des PVAs débute à environ 200 °C et peut être divisée en deux étapes.^{29,30}

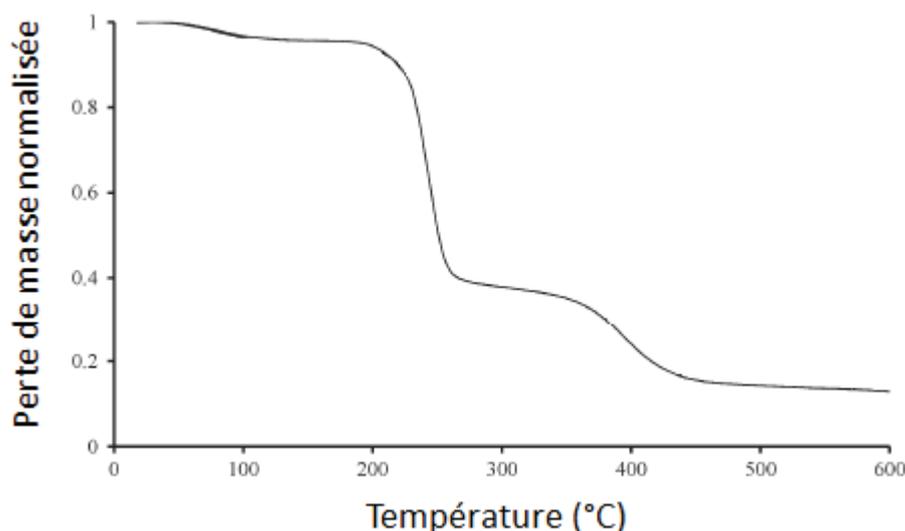


Figure 13 : Thermogramme ATG d'un PVA de DH=99 mol% réalisé sous balayage d'argon²⁸

Une première perte de masse mineure est observée entre 25 et 120 °C et correspond à l'élimination de l'eau résiduelle présente dans les PVAs ainsi qu'à l'éventuelle élimination des groupements acétyle. La première perte de masse liée à la dégradation du PVA est observée entre 200 et 300 °C et correspond principalement à des réactions d'élimination des groupements hydroxyle le long de la chaîne ainsi qu'à des coupures de chaîne conduisant en grande partie à la perte d'eau. Ensuite, La pyrolyse des chaînes résiduelles laisse un résidu carboné à hauteur de 5 à 15 % de la masse initiale du PVA.

Tsuchiya et al. ont analysé les composés formés lors de la dégradation du PVA à 240 °C sous Hélium durant 4h (première étape).³⁰ Les composés majoritairement formés, hormis l'eau, sont des aldéhydes et des cétones conjuguées de longueur de chaîne variable (Figure 14).

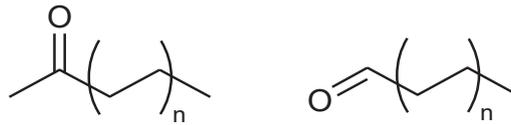


Figure 14 : Produits majeurs formés lors de la décomposition du PVA³⁰

La DSC a été utilisée par plusieurs auteurs afin de déterminer les températures caractéristiques du PVA (Figure 15).^{29,31-33} La température de fusion des PVAs de DH supérieur à 95 mol% est observable à environ 230 °C et le pic de cristallisation est quant à lui centré vers 190 °C. La T_g du PVA est observée à environ 75-80 °C. Les PVAs ayant une forte tendance à l'absorption d'eau, l'eau sorbée s'évapore lors du premier cycle de chauffe du PVA. Cette évaporation est généralement observée entre 100 et 200 °C et se caractérise par un pic endothermique relativement faible mais très large.

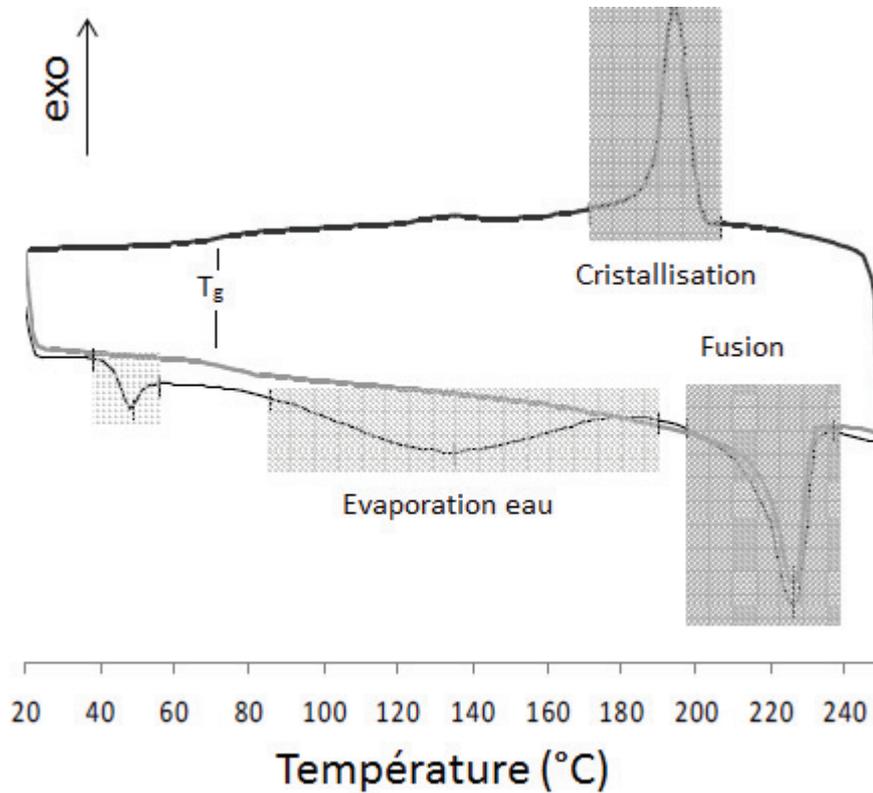


Figure 15 : Thermogramme DSC d'un PVA de DH=99 mol%, réalisé sous N_2 à $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$.³³

Le PVA est un polymère thermoplastique semi-cristallin dont l'enthalpie de fusion ΔH_∞ est de $156,1\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$.³² Cette donnée permet de calculer le taux de cristallinité χ_c d'un échantillon de PVA par DSC par la formule usuelle (Equation 18) :

$$\chi_c(\%) = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_\infty} \times 100 \quad (18)$$

Où ΔH_f est l'enthalpie de fusion du polymère.

Le taux de cristallinité des PVAs varie entre 0 et 54 % et la formation de cristaux dans les PVAs est favorisée par un haut degré d'hydrolyse et des traitements thermiques appliqués après sa mise en forme.

La technique WAXS (« Wide Angle X-ray Scattering », ou diffraction des rayons X aux grands angles, également abrégé DRX en français) a été largement utilisé pour caractériser des films ou des poudres de PVA. L'allure générale d'un diffractogramme de PVA obtenu en DRX avec une cathode de cuivre comme source émettrice de rayons X est présentée en Figure 16.³⁴ Le halo amorphe du PVA s'étend de 14 ° à 26 °, et le pic à 19 ° est attribué à la phase cristalline du PVA. En effet, plusieurs auteurs ont démontré que le PVA ne formait qu'une unique maille cristalline.^{35,36} La présence des groupements acétate dans le PVA n'entraîne pas la formation de cristaux spécifiques à ces groupements, et donc, seuls les groupements hydroxyle participent à la cristallisation du PVA.

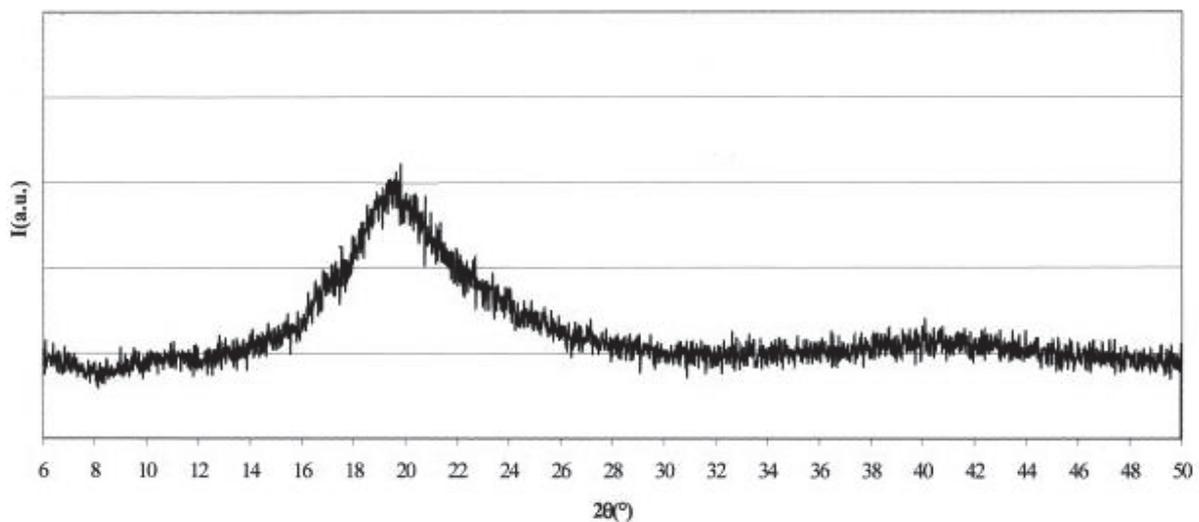


Figure 16 : diffractogramme d'un PVA de DH=88 mol%³⁴

1.2.2. Propriétés de surface

L'affinité des surfaces de polymère pour des liquides peut être étudiée de plusieurs manières. Une méthode simple consiste à mesurer les angles de contact de surfaces de polymère avec les liquides d'intérêt (Figure 17). Par exemple, un angle de contact élevé sera caractéristique d'une faible affinité du liquide avec le polymère. Ce type d'étude est assez limité puisqu'il ne permet de juger que de l'affinité des couples liquide-polymère étudiés.

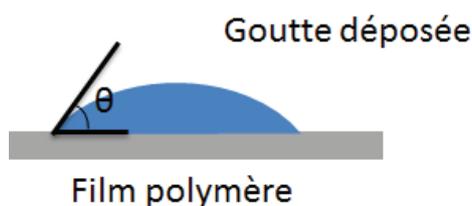


Figure 17 : Schéma du principe de mesure d'angle de contact entre un solide et un liquide

Il est également possible de calculer l'énergie de surface du polymère γ_s . Le modèle d'Owens-Wendt à deux composantes est généralement utilisé. Ce modèle considère l'énergie de surface d'un polymère comme étant la somme de deux composantes : la composante dispersive γ^d et la composante non-dispersive ou polaire γ^p . Ainsi, par la mesure des angles de contact d'un polymère avec 2 liquides, un polaire et un apolaire, dont les composantes dispersives et polaires des énergies de surface (respectivement γ_L^d et γ_L^p) sont connues, il est possible de calculer chaque composante de l'énergie de surface du polymère (Equation 19) :

$$\gamma_L \times (1 + \cos\theta) = 2\sqrt{\gamma_L^d \times \gamma_s^d} + 2\sqrt{\gamma_L^p \times \gamma_s^p} \quad (19)$$

Avec θ l'angle de contact déterminé pour chaque liquide.

L'énergie de surface du solide γ_s est alors la somme des composantes dispersives et polaires (γ_s^d et γ_s^p).

Ray et al. ont étudié la mouillabilité de films de PVA de DH=0,97 mol% par plusieurs liquides.³⁷ Aucun angle de contact avec l'eau, l'éthylène glycol ou le glycérol n'a pu être mesuré du fait d'un gonflement trop important du film. Ainsi, il est apparu difficile d'obtenir des données quantitatives d'affinité du PVA avec des liquides polaires du fait de sa trop grande affinité avec ce type de liquides. Les angles de contact obtenus par les auteurs pour l'ensemble des liquides apolaires étudiés sont eux inférieurs à 45 °, avec par exemple un angle de contact de 43 ° pour l'iodure de méthylène et de 32 ° pour le tétrabromoéthane.

Shiomi et al. ont utilisé la méthode de mouillage à deux phases liquides afin de caractériser l'affinité des surfaces de PVA et de PVA acétalisé par des aldéhydes à chaînes carbonées linéaires vis-à-vis des liquides polaires et apolaires.³⁸ Leur méthode consiste à placer un film de polymère dans un liquide apolaire (noté H), et à déposer une goutte de liquide polaire (noté W) à la surface du film. Les auteurs sont parvenus à utiliser l'éthylène

glycol et le formamide en tant que liquide polaire, alors que Ray et al. ne sont pas parvenus à utiliser ces liquides par la méthode de mouillage à une phase liquide. La mesure de l'angle de contact pour plusieurs liquides H permet de calculer la composante dispersive de l'énergie de surface du polymère ainsi qu'un paramètre d'interactions non-dispersives du polymère avec les liquides polaires I_{SW} .³⁹

Les auteurs ont obtenu des valeurs de γ_s^d et I_{SW} en accord avec celles de Matsunaga et al. avec un γ_s^d de 32 mN.m⁻¹ et un I_{SW} de 27 mN.m⁻¹ déterminé avec l'éthylène glycol en tant que liquide polaire (contre respectivement 29 et 28 mN.m⁻¹ déterminé par Matsunaga et al.).

Ainsi, la forte polarité et hydrophilie du PVA complique fréquemment la caractérisation de ce polymère à l'état solide.

1.3. Propriétés des solutions aqueuses de PVA

La structure chimique du PVA a également un impact sur ses propriétés en solution aqueuse qui sont très importantes pour ses applications industrielles. Les propriétés des solutions aqueuses de PVA ont ainsi largement été étudiées.

1.3.1. Solubilité du PVA dans l'eau

Le PVA est un polymère hydrosoluble. Les propriétés en solution aqueuse du PVA dépendent de deux paramètres inhérents à sa structure chimique : son degré de polymérisation, et son degré d'hydrolyse. Ainsi, les grades industriels sont généralement classés selon leur DH et selon la viscosité d'une solution aqueuse à 4 % massique à 20 °C, qui est utilisée comme un indicateur qualitatif du degré de polymérisation.

La solubilité dans l'eau des PVAs dépend de ces deux caractéristiques. L'augmentation du degré de polymérisation du polymère rend la solubilisation des PVAs plus lente puisque le polymère est plus cristallin et donc les interactions entre les chaînes de polymère sont plus fortes. Par exemple, comme le montre la Figure 18, pour un DH de 98 mol%, le PVA peut être dissout à environ 95 % à 60 °C en 40 min pour une faible masse molaire (à rapprocher à une faible viscosité à 4 % massique, ici 4 Pa.s), ou n'être dissout qu'à 50 % dans les mêmes conditions pour une haute masse molaire (viscosité à 4 % massique de 56 Pa.s).

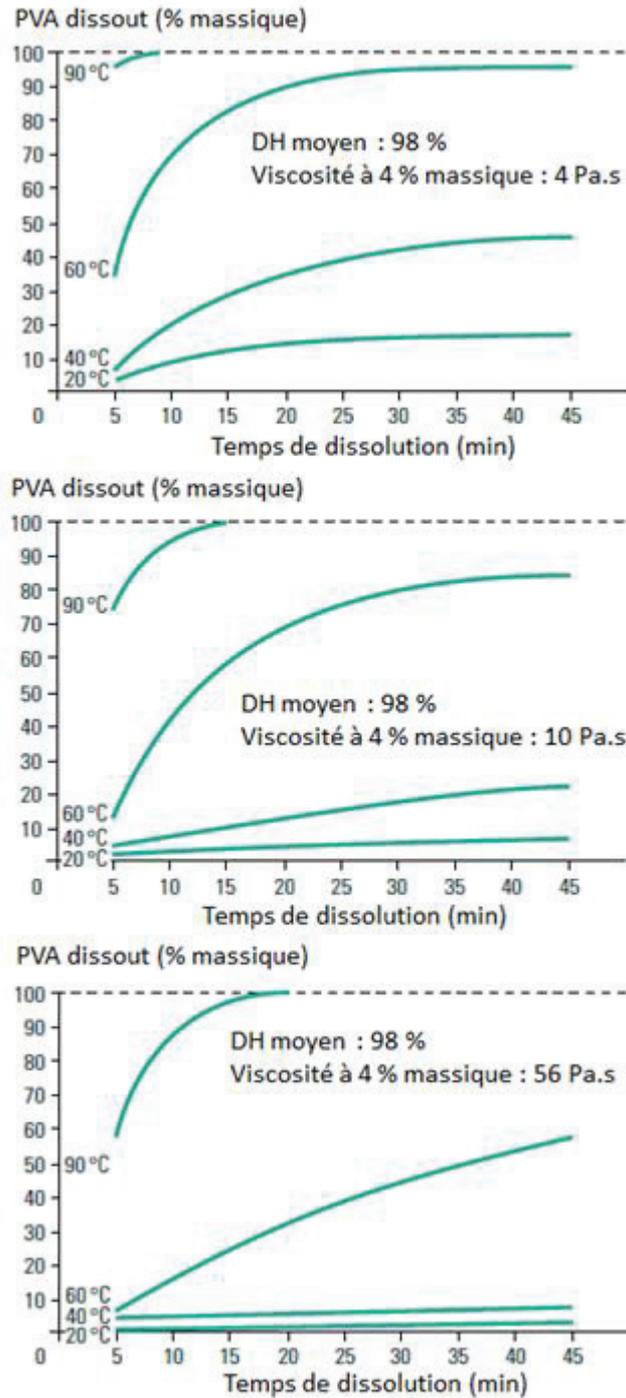


Figure 18 : Pourcentage de PVA solubilisé en fonction du temps à 20, 40, 60 et 90 °C pour des solutions à 10 % massique de plusieurs PVAs industriels de la gamme Mowiol® ayant un DH de 98 mol% et des viscosités à 4 % massique différentes.⁴⁰

Néanmoins, le paramètre influant majoritairement sur la solubilité des PVAs est son degré d'hydrolyse (DH). Les grades les plus hydrolysés sont les plus difficiles à solubiliser (Figure 19) : au-delà de 97 mol% d'hydrolyse, le PVA ne peut être totalement solubilisé dans l'eau qu'à haute température (>90 °C). A contrario, les PVAs partiellement hydrolysés (DH

compris entre 70 et 97 mol%) sont, selon leur DH et leur masse molaire, solubles dans l'eau à des températures comprises entre 20 et 60 °C.

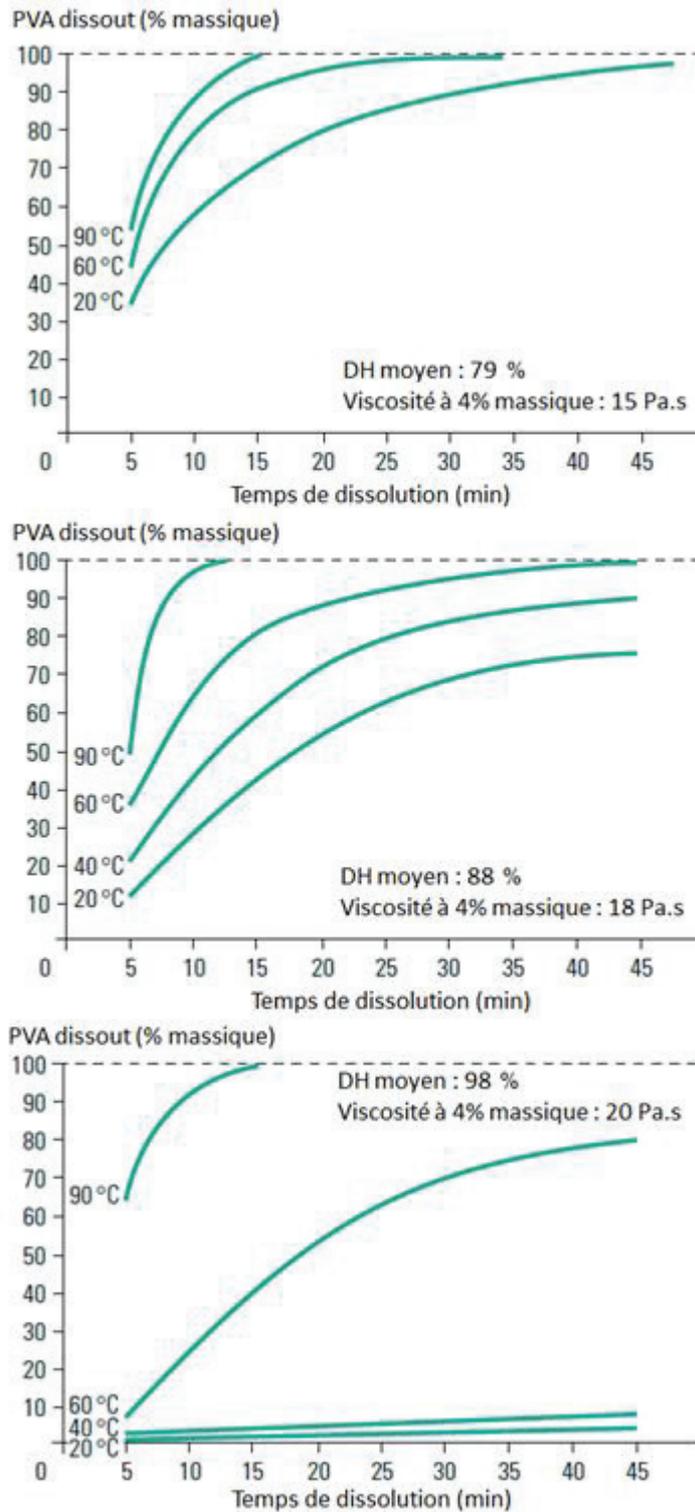


Figure 19 : Pourcentage de PVA solubilisé en fonction du temps à 20, 40, 60 et 90 °C pour des solutions à 10 % massique de plusieurs PVAs industriels de la gamme Mowiol® ayant des DH différents et des viscosités à 4 % massique proches⁴⁰

Les différences de solubilité en fonction du DH s'expliquent en termes de liaisons hydrogène du PVA. En effet, le PVA porte de nombreux groupements hydroxyle le long de sa chaîne, lesquels peuvent former des liaisons hydrogène avec l'eau, ce qui confère au PVA une forte affinité avec l'eau et explique sa solubilité. Cependant, ils forment également des liaisons hydrogène inter et intramoléculaires qui gênent sa solubilisation.

En effet, des études ont démontré que, bien que l'eau soit un bon solvant du PVA, l'association des macromolécules entre elles diminue les interactions solvant-polymère.⁴¹ Le nombre de liaisons hydrogène formées avec l'eau par des groupements hydroxyle de molécules modèles du PVA ne comportant pas de liaisons hydrogène inter et intramoléculaires est de 5, alors qu'un groupement hydroxyle d'un PVA totalement hydrolysé ne forme que 2 à 2,2 liaisons hydrogène avec le solvant (en moyenne) du fait de la présence des liaisons inter et intramoléculaires (Figure 20).⁴²

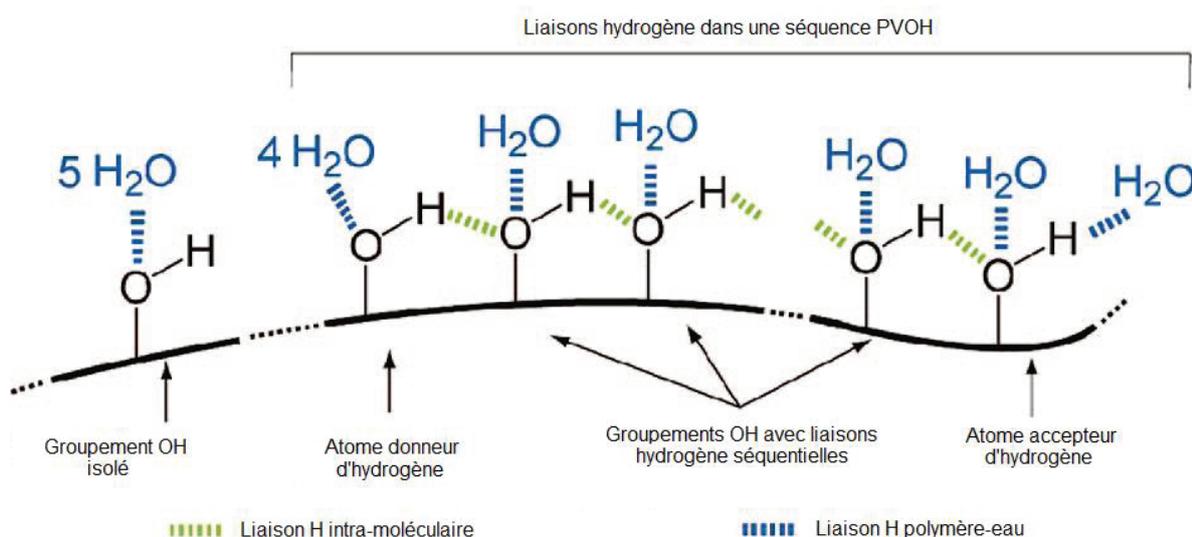


Figure 20 : Schéma montrant la capacité des groupements hydroxyle portés par le PVA à former des liaisons hydrogène avec l'eau et avec les groupements hydroxyle de la chaîne de PVA⁴²

Ainsi, pour les PVAs les plus hydrolysés possédant de fortes liaisons inter et intramoléculaires, la dissolution ne pourra être effective qu'en brisant au préalable les interactions par l'action de la température pour ensuite reformer une partie des liaisons hydrogène avec l'eau plutôt qu'avec des chaînes de PVA. Pour des taux d'hydrolyse supérieurs à 97 mol%, de faibles changements de taux d'hydrolyse impactent fortement la solubilité du PVA. Ce phénomène est notamment dû au fait que les PVAs les plus hydrolysés ont un taux de cristallinité plus élevé, et que la présence de cristaux dans le PVA réduit sa

capacité à se dissoudre. Un degré de polymérisation plus élevé pour de tels PVAs diminue la solubilité pour les mêmes raisons.

Les PVAs partiellement hydrolysés sont plus facilement solubles dans l'eau du fait de la présence des groupements acétyle résiduels plus hydrophobes qui perturbent la formation des liaisons hydrogène intra et intermoléculaires. Cependant, en dessous de 85 mol% de DH, une séparation de phase peut apparaître lorsque les solutions de polymère sont chauffées, conduisant alors à un diagramme de phase de type LCST (« Lower Critical Solution Temperature ») : avec l'augmentation de température, les liaisons hydrogène avec l'eau vont être réduites et les groupements acétyle hydrophobes vont s'agglomérer en solution et provoquer la précipitation du polymère. En outre, contrairement au cas des PVAs totalement hydrolysés, l'augmentation du degré de polymérisation impacte peu la solubilité des PVAs partiellement hydrolysés.

1.3.2. Organisation des chaînes en solution et viscosité des solutions

La masse molaire mais aussi l'organisation en solution des chaînes d'un polymère impactent la viscosité des solutions du polymère. La viscosité à dilution infinie d'une solution de polymère, ou viscosité intrinsèque notée $[\eta]$, est significative de l'expansion de la pelote de chaîne de polymère en solution. L'augmentation de la masse molaire du polymère entraîne une augmentation de la taille de pelote de polymère et donc de la viscosité intrinsèque. Du point de vue des interactions entre chaîne polymère et solvant, une viscosité intrinsèque élevée est synonyme d'expansion de la chaîne polymère dans le solvant, donc de fortes interactions solvant-polymère et d'une bonne solubilité. A l'inverse, une viscosité intrinsèque faible signifie que les chaînes de polymère sont contractées sur elles même et interagissent peu avec le solvant.

La viscosité intrinsèque est définie comme suit à partir de la viscosité spécifique η_{sp} , la concentration c d'une solution de PVA et la viscosité du solvant seul η_0 (Equation 20 et Equation 21):

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (20)$$

Avec :

$$\eta_{sp} = \frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} \quad (21)$$

La viscosité spécifique des solutions aqueuses de PVA n'a un comportement linéaire que dans une gamme très restreinte de concentrations du fait de l'apparition des interactions inter-chaînes, et ce notamment pour des PVAs de plus hautes masses molaires. L'extrapolation de la viscosité spécifique ne peut donc se faire que dans sa gamme de linéarité.

De nombreux auteurs ont cherché à relier la viscosité intrinsèque des solutions de PVA à leur masse molaire viscosimétrique par la relation de Mark Houwink Sakurada (Equation 22) :

$$[\eta] = K \times M_v^a \quad (22)$$

Avec K et a des constantes dépendant de la nature du polymère.⁴³⁻⁴⁷ Beresniewicz a déterminé les paramètres K et a pour une gamme de degrés d'hydrolyse allant de 80 à 100 mol% et les a exprimés en fonction d'un paramètre α (Equation 23) :⁴³

$$[\eta] = (-0.00779 + 0.01992 \alpha - 0.01154 \alpha^2) \times M_v^{(0.54 - 0.25\alpha + 0.34\alpha^2)} \quad (23)$$

La masse molaire viscosimétrique peut également être utilisée pour calculer une masse molaire moyenne en masse approximative, mais il convient de coupler ce résultat avec une autre mesure plus quantitative, comme la chromatographie d'exclusion stérique (SEC pour « Size Exclusion Chromatography »), pour vérification.²⁰

La plupart des applications du PVA nécessitent l'utilisation de solutions aqueuses. Ainsi, l'organisation des chaînes de PVA en solution et les paramètres qui l'impactent ont été largement étudiés.

Outre la solubilité des PVAs, le degré d'hydrolyse impacte également la structure adoptée par la chaîne polymère en solution dans l'eau et donc la viscosité des solutions de PVA. Deux groupes peuvent être distingués selon leur DH : les PVAs totalement hydrolysés (DH>97 mol%) d'une part, et les PVAs partiellement hydrolysés (70 mol%<DH<97 mol%) d'autre part.

Quel que soit le DH, la balance entre liaisons hydrogène intra et intermoléculaires et donc la conformation des macromolécules en solution dépend de la concentration. Pour des PVAs totalement hydrolysés et aux faibles concentrations ($\leq 0,1$ % mass. dans l'eau), les interactions intermoléculaires sont négligeables et les chaînes de polymère en solution adoptent une conformation hélicoïdale stabilisée par les liaisons hydrogène intramoléculaires.⁴⁸ L'évolution de la viscosité intrinsèque des solutions de PVA présente un point d'inflexion à environ 2-4 % massique de PVA, et ce quel que soit le degré de polymérisation du PVA (Figure 21). Ce point d'inflexion correspond à l'apparition d'interactions intermoléculaires.¹

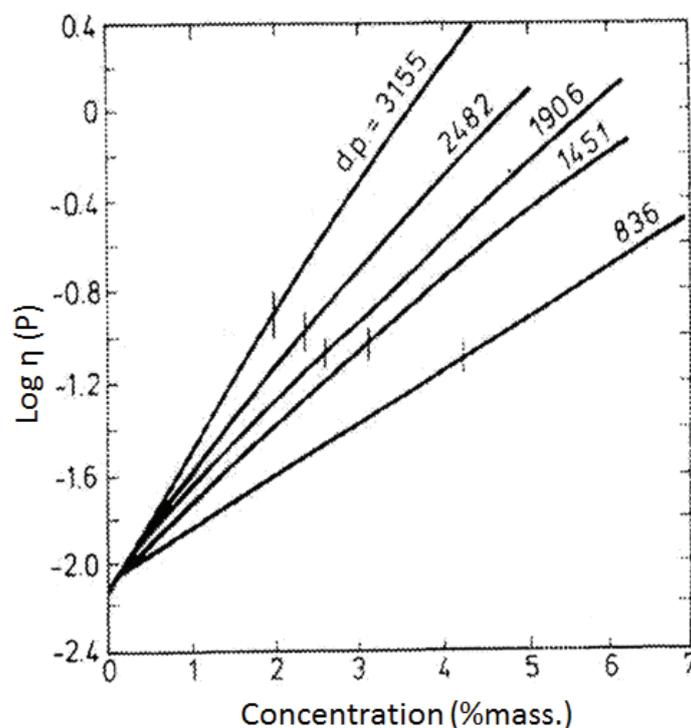


Figure 21 : Evolution du logarithme de la viscosité intrinsèque des solutions aqueuses de PVA en fonction de la concentration et du degré de polymérisation du PVA.⁴⁹

L'effet de la concentration sur l'organisation des molécules de PVA peut être étudié par diffraction des rayons X aux petits angles ou SAXS (« Small Angle X-ray Scattering »). En effet, les analyses SAXS sont largement utilisées afin de caractériser les organisations macromoléculaires spécifiques rencontrées dans les polymères. L'analyse de PVA en SAXS a beaucoup été étudiée sur des hydrogels ou des films de PVA, mais nettement moins sur des solutions aqueuses de PVA.^{15,50-52} Rošic et al. ont réalisé des analyses SAXS sur des solutions

aqueuses de PVA ayant un DH de 98-98,8 mol% à des concentrations comprises entre 2 et 15 % massique (Figure 22).

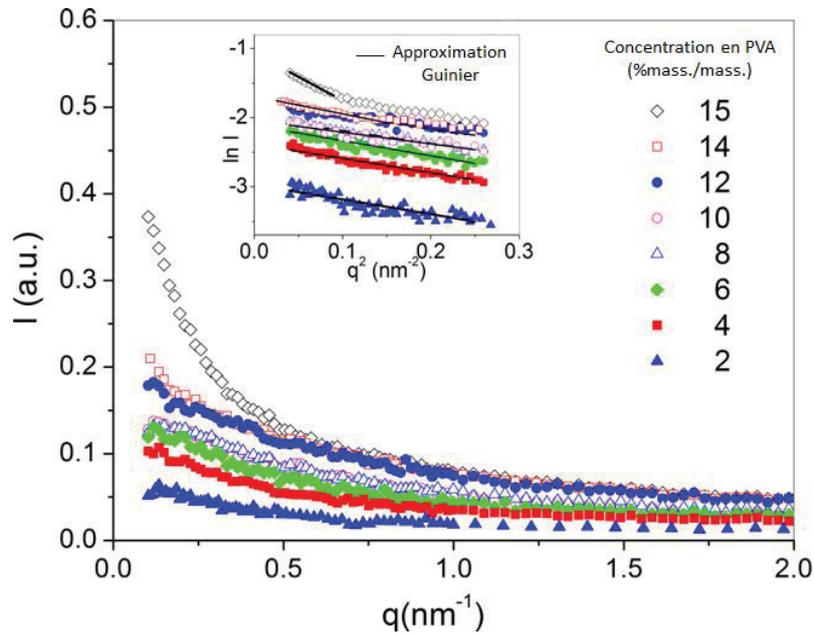


Figure 22 : Diffractogrammes SAXS obtenus pour des solutions de PVA à des concentrations comprises entre 2 et 15 % massique⁵⁰

A partir de ces résultats, les auteurs ont calculé les rayons de giration R_g des molécules de PVA en solution en utilisant la loi de Guinier (Equation 24) permettant de corréler les courbes de l'intensité I en fonction du vecteur d'onde q (Figure 23) :

$$\ln I(q) = \ln I(0) - \frac{R_g^2}{3} q^2 \quad (24)$$

Avec R_g le rayon de giration des macromolécules de polymère en solution.

Trois types de comportement des macromolécules sont distingués par les auteurs en fonction de la concentration des solutions. Entre 0 et 6 % massique de PVA, la valeur de R_g est de 2,5 nm et les macromolécules sont supposées être plutôt étirées et interagissent donc avec l'eau. Entre 6 et 11 % massique de PVA, la diminution de la valeur de R_g à 2,2 nm est attribuée à la contraction des macromolécules et à la diminution des interactions avec l'eau du fait de la présence plus importante de macromolécules en solution. Au-delà de 11 % massique de PVA, le R_g augmente avec la concentration. Cette augmentation est attribuée au nombre croissant de macromolécules enchevêtrées participant aux structures macromoléculaires contractées observées entre 6 et 11 % massique de PVA.

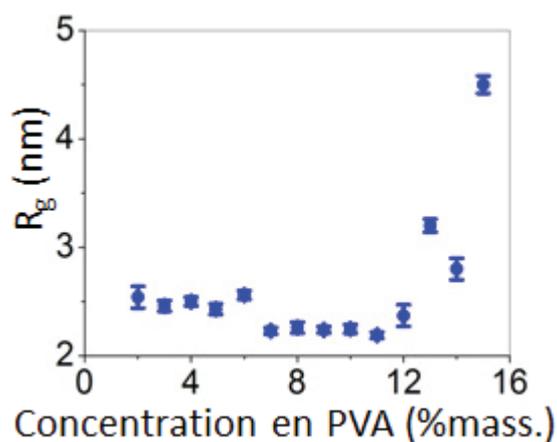


Figure 23 : Rayons de giration des architectures macromoléculaires observées en SAXS sur des solutions de PVA de DH=98-98,8 mol% par Rošić et al. calculés par l'approximation de Guinier.⁵⁰

Les PVAs partiellement hydrolysés (80 mol% < DH < 97 mol%) se comportent de manière très différente des PVAs de DH supérieur à 97 mol%. La présence des groupements acétyle perturbe les interactions inter et intramoléculaires et empêchent ainsi les macromolécules de PVA de former des agrégats. De plus, la longueur de chaîne, le nombre de groupements acétate, leur distribution (à relier au degré de randomisation du PVA) et les longueurs de séquence hydroxyle et acétate impactent l'organisation des macromolécules en solution (Figure 24).^{20,53} En effet, une répartition des groupements acétyle en blocs va former des segments de polymère hydrophobes (acétyle) d'une part, et des segments hydrophiles (hydroxyle) d'autre part, ces derniers ayant un comportement similaire à un PVA totalement hydrolysé. Les chaînes de PVA partiellement hydrolysée au caractère bloc élevé vont donc s'organiser en systèmes pseudo-micellaires dans lesquels les segments hydrophobes sont regroupés au cœur de la pelote et minimisent leurs interactions avec l'eau, alors que les segments hydrophiles vont pouvoir interagir avec l'eau et stabiliser l'ensemble de la pelote, entraînant des tailles de pelote importantes, et donc des viscosités intrinsèques élevées. A contrario, les PVAs partiellement hydrolysés aléatoires forment plus difficilement de tels systèmes car les groupements acétyle sont répartis sur la chaîne et réduisent les interactions entre les segments hydrophiles et l'eau.

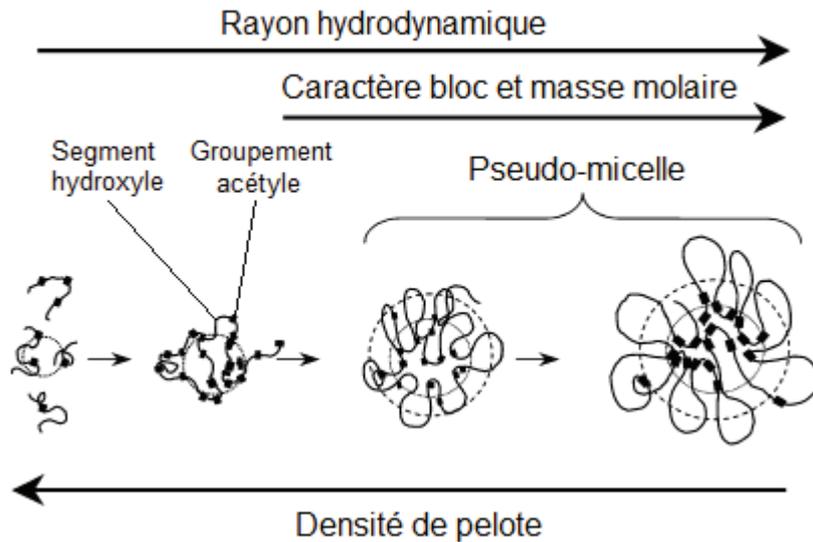


Figure 24 : Schéma montrant l'effet du caractère bloc et de la masse molaire des PVAs partiellement hydrolysés (83 mol% <math>DH < 99 \text{ mol\%}</math>) sur leur conformation en solution aqueuse²⁰

L'ajout de groupements acétyle sur un PVA aléatoire diminue graduellement les interactions entre le polymère et le solvant du fait de l'hydrophobicité de ces groupements, ce qui se traduit par une diminution de la taille des pelotes de chaîne en solution et donc de la viscosité intrinsèque (Figure 25).⁵³ En revanche, dans le cas d'un PVA bloc et pour un DH supérieur à 83 mol%, la viscosité intrinsèque est supérieure à celle d'un PVA totalement hydrolysé, suggérant des chaînes plus étendues en solution. Un maximum de viscosité intrinsèque et donc d'expansion de chaîne a été observé pour un DH proche de 93 mol%. En dessous de 83 mol% de DH, les PVAs blocs deviennent moins solubles que les PVAs aléatoires du fait de la longueur trop importante des séquences acétate de vinyle.

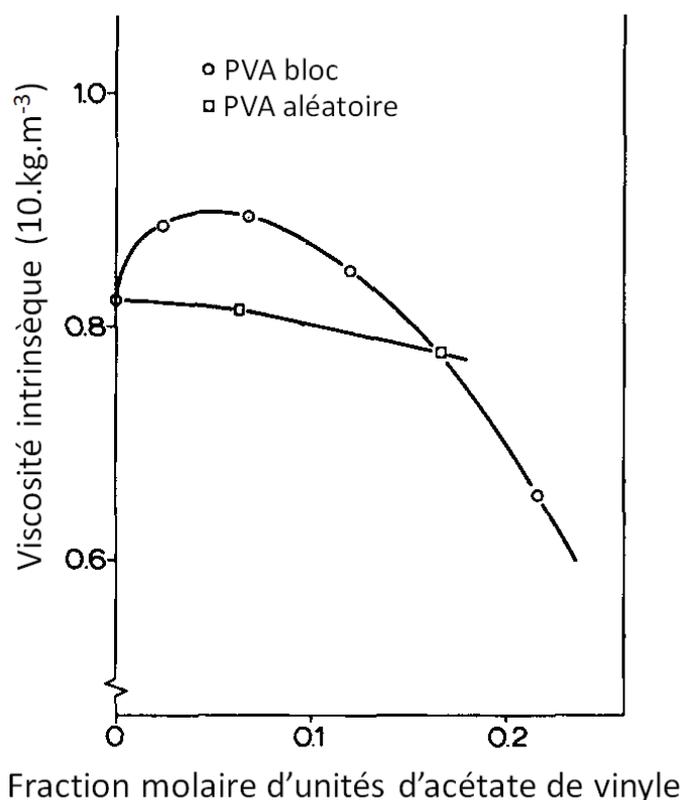


Figure 25 : Evolution de la viscosité intrinsèque en fonction de la quantité d'unités d'acétate de vinyle pour un PVA organisé en blocs (symboles carrés) et un PVA statistique (symboles ronds)⁵³

L'étude du volume molaire des solutions d'un PVA hydrolysé à 80 mol% par Eagland et al. a démontré que les macromolécules de PVA changeaient de conformation en solution plusieurs fois, et ce en fonction de la concentration et de la température (Figure 26) : aux températures inférieures à 10 °C et supérieures à 25 °C, les macromolécules de PVA sont non-agrégées en dessous de 0,15 % massique.^{54,55} Au sein de cette zone, un changement de configuration est observé : les macromolécules passent progressivement d'une conformation aléatoire en dessous de 0,06 % massique à une conformation repliée au-dessus de ce seuil. A des concentrations supérieures à 0,15 % massique, les macromolécules commencent à s'agréger. Ces changements de conformation sont dus à des modifications des interactions entre les parties hydrophiles et hydrophobes du polymère avec l'eau. Ils ne se produisent pas aux mêmes concentrations selon la température. Entre 15 et 18 °C notamment, les basculements entre les configurations se produisent à des concentrations plus basses : la conformation des chaînes est repliée dès la dilution infinie et les premiers agrégats se forment à partir de 0,1 % massique. La présence de cette zone de température où les conformations changent rapidement est supposée être due à des

modifications des interactions entre molécules d'eau avec la température. En outre, au-delà de 20 °C et jusqu'à 30 °C (limite de la gamme de température étudiée par les auteurs), l'augmentation de la température diminue graduellement les interactions polymère-eau, ce qui explique l'éventuelle observation d'une LCST pour les solutions de PVA partiellement hydrolysés.⁵⁶

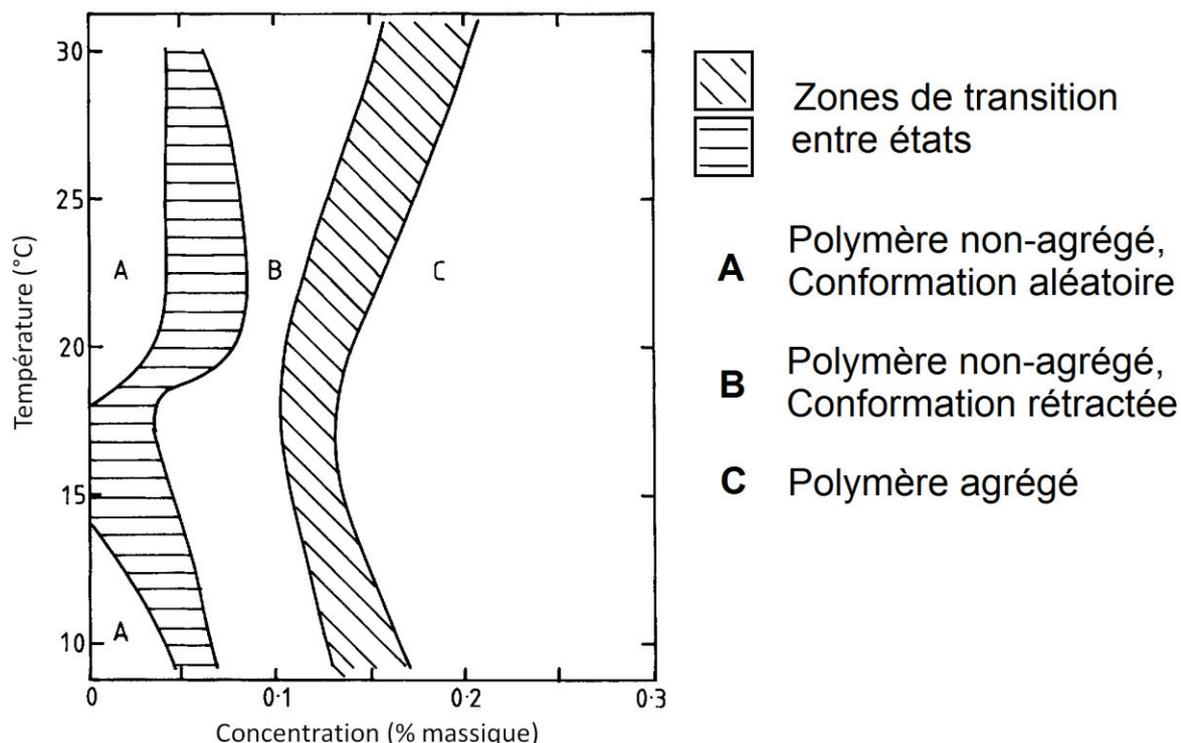


Figure 26 : Effet de la concentration et de la température sur la conformation des macromolécules de PVA en solution aqueuse. A : polymère non-agrégé, conformation des macromolécules aléatoire ; B : polymère non-agrégé, conformation des macromolécules rétractée ; C : Polymère agrégé.⁵⁵

Ces comportements dépendent également du degré d'hydrolyse des PVAs : pour un PVA ayant un DH de 90 mol%, le changement de conformation avec l'élévation de la température est moins marqué, ce qui montre qu'un tel PVA aurait un comportement intermédiaire entre celui d'un PVA hydrolysé à 80 mol% et celui d'un PVA totalement hydrolysé.⁵⁶ De même, Beresiewicz a démontré que la viscosité intrinsèque de solutions de PVA à masses molaires fixes tendait à diminuer lorsque le degré d'hydrolyse diminuait, caractérisant une diminution des interactions polymère-solvant induite par la présence des groupements acétyle.⁵⁵

1.3.3. Comportement des solutions de polymère concentrées

La viscosité de solutions concentrées de polymère (concentration supérieure à la dilution infinie) quant à elle permet d'observer l'impact des interactions polymère-polymère en plus des interactions polymère-solvant. La mesure de ces viscosités se fait à des vitesses de cisaillement variables.

La viscosité Newtonienne des solutions, ou viscosité à cisaillement nul, est une grandeur généralement mesurée. Pour cela, l'échantillon est soumis à un balayage de déformation et l'extrapolation de la viscosité complexe mesurée à cisaillement nul permet, dans le cas où un plateau de viscosité complexe est observé (domaine de linéarité viscoélastique), d'obtenir la viscosité Newtonienne d'un échantillon de solution de polymère. Un exemple type de résultat obtenu pour des solutions de PVA de DH=99 mol% de concentrations comprises entre 10 et 25 % massique est fourni en Figure 27. Globalement, la viscosité augmente avec la concentration en polymère. Un plateau Newtonien est observé pour les solutions entre 10 et 20 % massique entre 1 et 10 rad.s⁻¹. Aucun plateau n'est observé pour la solution à 25 % massique qui possède, d'après les auteurs, une viscosité trop élevée pour l'appareil utilisé. Sur ce graphe, on observe également un comportement type des solutions de PVA : à haute déformation, la viscosité diminue. En effet, les solutions de PVA sont rhéofluidifiantes du fait de la destruction des interactions entre les chaînes à haut cisaillement. L'augmentation de viscosité observée pour les solutions à 10 et 15 % massique à faible déformation correspond à un rhéoépaississement des solutions du fait d'une orientation des chaînes polymères qui accroît les interactions entre les chaînes et donc la viscosité.

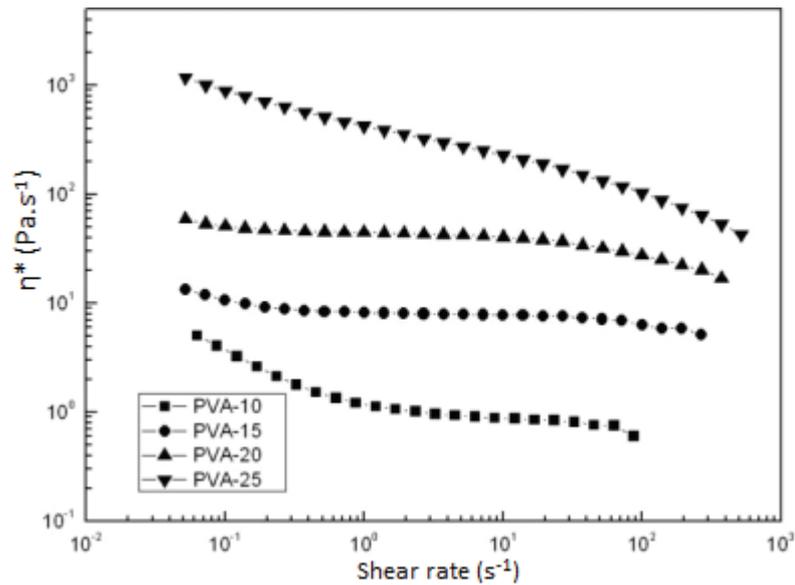


Figure 27 : Analyse de solutions de PVA (DH=99 mol%) de différentes concentrations en balayage de déformation à 30 °C (géométrie plan-plan de 35 mm de diamètre).⁵⁷

La caractérisation du comportement rhéologique d'une solution de polymère se fait également par la mesure des modules élastique G' et de perte G'' de la solution. Leur mesure se fait généralement par rhéologie dynamique, c'est-à-dire que la déformation appliquée n'est pas constante mais suit une fonction sinusoidale. L'analyse de G' et G'' en fonction de la fréquence à une température fixée est largement utilisée pour rendre compte du comportement viscoélastique des solutions de polymère et doit être réalisé dans le domaine de linéarité viscoélastique. Gao et al. ont mesuré les modules G' et G'' pour des solutions de PVA de différentes concentrations (Figure 28). Certaines valeurs de G' aux hautes fréquences sont manquantes du fait de phénomènes de glissement.

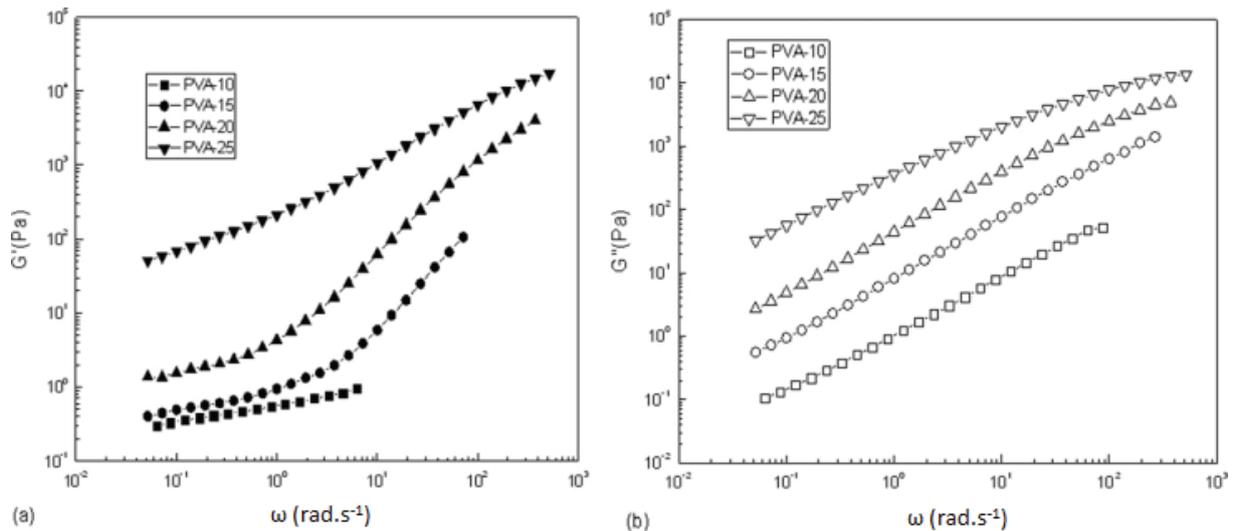


Figure 28 : Analyse de solutions de PVA de différentes concentrations en balayage de fréquence à 30 °C (géométrie plan-plan de 35 mm de diamètre).⁵⁷

Le module élastique de la solution de PVA à 10 % massique montre un plateau aux basses fréquences (valeur d'environ 0,3 Pa à 1 rad.s⁻¹). Avec l'augmentation de concentration, ce module augmente de manière non linéaire et devient supérieur au module de perte, ce qui est caractéristique du comportement d'un gel. Ce phénomène est couramment rencontré avec le PVA.

Les viscosités des solutions concentrées en PVA ne suivent pas nécessairement les viscosités à dilution infinie. Beresniewicz a comparé les viscosités de solutions de PVA à dilution infinie et à 4 % massique pour des DH allant de 80 à 100 mol% (Figure 29). Alors que la viscosité à dilution infinie tend à augmenter avec le DH, la viscosité à 4 % massique présente une évolution en deux temps. Cette dernière diminue dans un premier temps en diminuant le DH et passe de 52 cP pour un DH de 99 mol% à 38 cP pour un DH de 87 mol%, puis augmente jusqu'à 46 cP pour un DH de 76 mol%. Ce comportement est caractéristique de l'organisation des chaînes en solution : aux hauts degrés d'hydrolyse, les liaisons hydrogènes avec le solvant provoquent une expansion des chaînes et donc une forte viscosité. Au minimum de viscosité, la présence des groupements acétyle perturbe les interactions avec le solvant et provoque une rétraction des chaînes. En diminuant encore le taux d'hydrolyse, des interactions hydrophobes peuvent commencer à se former entre et dans les chaînes permettant de former des architectures avec des domaines hydrophobes et d'autres hydrophiles qui, bien que moins solubles, vont avoir une stabilité et une taille plus importantes en solution et donc mener à une viscosité élevée. En dessous de 70 mol% de

DH, les interactions hydrophobes prévalent et empêchent les interactions hydrophiles de se former rendant le PVA insoluble.

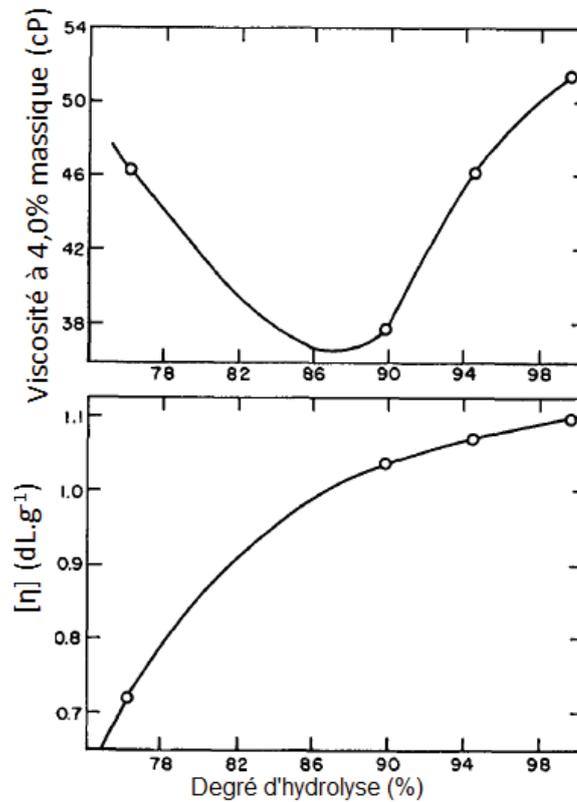


Figure 29 : Evolution de la viscosité à 4 % massique et de la viscosité intrinsèque de solutions aqueuses d'un PVA en fonction de son taux d'hydrolyse⁴³

L'effet de la présence de sels dans les solutions de PVA a été étudié par plusieurs auteurs.^{58,59} En effet, les sels en solution impactent l'ensemble des liaisons hydrogène en présence et donc la viscosité des PVAs. Généralement, la présence de sels diminue les capacités à former des liaisons hydrogène. De ce fait, Briscoe et al. ont observé que l'évolution de la viscosité par rapport à l'ajout de NaCl dans une solution à 10 % massique de PVA (DH=88 mol%) est non-linéaire (Figure 30).⁵⁹ En augmentant la concentration en NaCl jusqu'à 1,2 mol.L⁻¹, la viscosité apparente augmente de 400 à 720 mPa.s, car les interactions hydrophiles inter et intramoléculaires sont perturbées et remplacées par des interactions polymère-solvant. La viscosité atteint un maximum puis diminue jusqu'à 620 mPa.s à 1.5 mol.L⁻¹ de NaCl lorsque la concentration en sel est suffisante pour perturber également les interactions polymère-solvant.

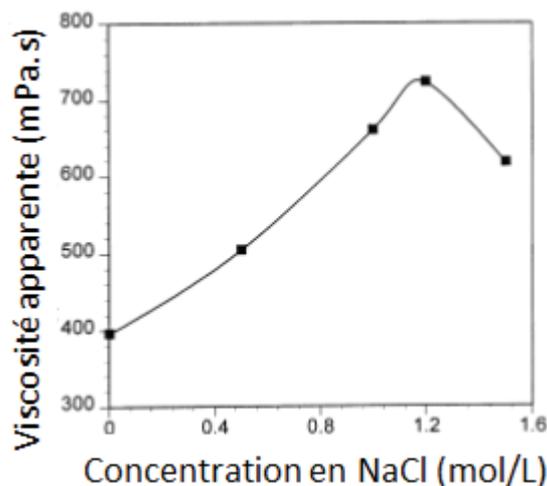


Figure 30 : Evolution de la viscosité apparente d'une solution de PVA de DH=88 mol% en fonction de la concentration en sel de la solution⁵⁹

1.3.4. Stabilité des solutions de PVA

Les solutions de PVA sont connues pour être instables : leur viscosité et l'organisation des chaînes en solution, varie au cours du temps. Ce phénomène correspond à la formation de suprastructures paracrystallines en solution qui peuvent interagir entre elles (par des liaisons hydrogène essentiellement) et former un réseau.^{41,60,61} Leur apparition dépend des capacités des chaînes à interagir entre elles, donc de la structure chimique du PVA, cependant, les relations structure-propriétés ne sont pas clairement établies.⁶² Ces structures sont thermoréversibles : par action de la température (>80 °C), elles peuvent être détruites et la viscosité des solutions est ramenée à celle de solutions « fraîches ».⁶³

Le vieillissement des solutions de PVA est dépendant du procédé de dissolution utilisé (température et temps). La dissolution des PVAs est généralement effectuée à une température d'environ 80 °C et pendant environ une heure pour être effective et rapide. Des temps trop longs et des températures plus élevées peuvent entraîner des augmentations importantes de la viscosité des solutions au cours du temps (Figure 31).⁶³ Par exemple, Štern et al. ont mesuré l'évolution de la viscosité en fonction du temps de vieillissement à 23 °C, sans agitation, de solutions de PVA totalement hydrolysé à 16 % massique en fonction de la température et du temps de préparation des solutions. La viscosité d'une solution chauffée à 80 °C durant 5 heures double quasiment en 15 jours de vieillissement alors que celle d'une solution chauffée à 90 °C durant 6 jours triple en moins de 5 jours. Ces comportements proviennent du fait que, dans le cas où le temps de chauffe est insuffisant, les cristaux

présents dans le PVA n'auront pas le temps d'être totalement dissous et pourront servir de point de nucléation pour la formation d'agrégats en solution, responsables d'une augmentation de la viscosité. Dans le cas où le temps de chauffe est trop long, la haute mobilité des chaînes de polymère en solution va favoriser la formation des agrégats et donc le vieillissement des solutions.

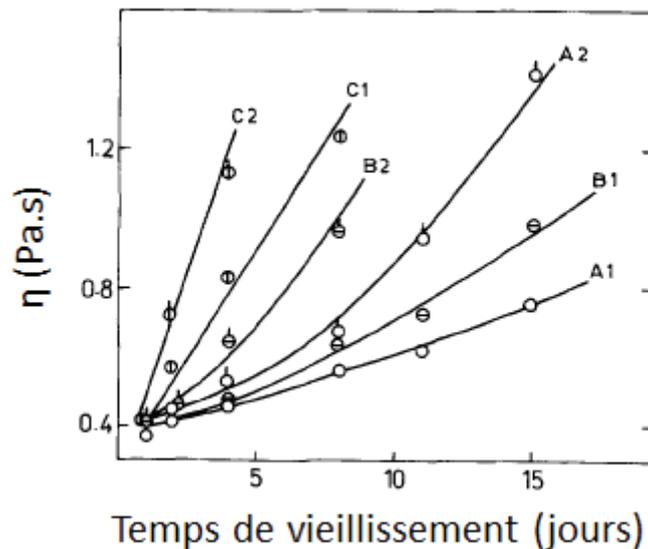


Figure 31 : Dépendance de la viscosité η en fonction du temps de vieillissement de solutions de PVA avec différentes méthodes de préparation. A1 : 80 °C, 5 heures ; A2 : 80 °C, 6 jours ; B1 : 85 °C, 5 heures ; B2 : 85 °C, 6 jours ; C1 : 90 °C, 5 heures ; C2 : 90 °C, 6 jours.⁶³

La température à laquelle les solutions de PVA sont maintenues durant leur stockage impacte également l'augmentation de la viscosité des solutions (Figure 32). En effet, Štern et al. ont également observé que les viscosités des solutions de PVA augmentaient moins rapidement si elles sont conservées à haute température : en un jour, la viscosité d'une solution de PVA conservée à 10 °C triple alors que la viscosité d'une solution conservée à 50 °C n'augmente que de 50 %. Ces observations concordent avec le fait que les associations formées durant le vieillissement des solutions de PVA sont thermoréversibles.

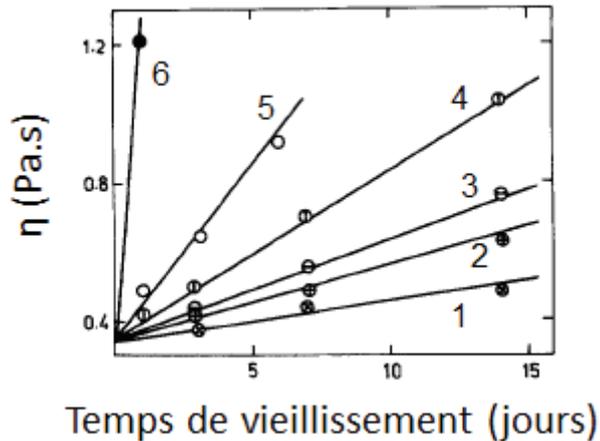


Figure 32 : Dépendance de la viscosité η en fonction du temps de vieillissement de solutions de PVA avec différentes températures de vieillissement. 1 : 50 °C ; 2 : 30 °C ; 3 : 18 °C ; 4 : 15 °C ; 5 : 13 °C ; 6 : 10 °C.⁶³

Les agrégats de macromolécules formés lors du vieillissement des solutions de PVA sont sensibles aux contraintes mécaniques appliquées à la solution. Lors de l'application de cisaillement à des solutions de PVA vieilles, plusieurs auteurs ont observé que des cisaillements suffisamment forts permettent d'orienter, voire de détruire les interactions entre les chaînes formées durant le vieillissement et de retrouver les propriétés de solutions « fraîches ».⁶⁴ Cependant, l'application de telles contraintes ne permet pas de détruire les interactions inter-chaînes préalablement formées : Prokopova et al. ont observé que les viscosités Newtoniennes de solutions vieilles diminuaient de 10 % après que les solutions aient été soumises à des expériences de cisaillement mais ne retrouvaient pas la viscosité des solutions « fraîches ».⁶⁵

1.3.5. Conclusion

Ainsi, les viscosités présentées dans des travaux concernant le PVA doivent être mesurées avant l'apparition du vieillissement des solutions. Généralement, les auteurs réalisent des mesures sur les solutions de PVA dans les 24 h suivant leur préparation, après un éventuel refroidissement à la température voulue. De plus, les comportements en solutions diluées sont généralement différents des comportements des solutions concentrées, notamment du fait de l'importance de la balance entre liaison polymère-polymère et polymère-eau.

2. Modification chimique du PVA

Du fait de la présence de groupements hydroxyle réactifs le long de son squelette, le PVA est souvent modifié chimiquement afin d'adapter ses propriétés à une application visée. Plusieurs réactions chimiques sont réalisables : estérification, acétalisation, uréthanisation, éthérification, réactions de « click chemistry ».

Parmi les différentes réactions de modification du PVA possibles, l'acétalisation présente plusieurs avantages : formation d'eau comme seul sous-produit lors de la réaction, conditions de réactions douces, vitesse de réaction élevée, possibilité de réaliser la réaction en milieu aqueux. Dans le cadre de l'étude présente, seule cette réaction sera présentée.

2.1. Généralités sur la réaction d'acétalisation

2.1.1. Bilan réactionnel

La réaction d'acétalisation est très utilisée dans la chimie, notamment dans la chimie des sucres ou pour des applications pharmaceutiques, que ce soit dans une optique de protection de fonction ou pour la formation du motif acétal.⁶⁶

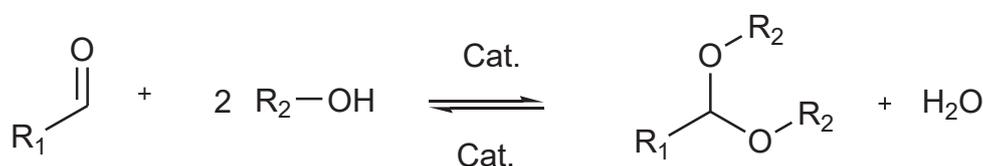


Figure 33 : Equation bilan de l'acétalisation d'un aldéhyde par 2 alcools.

La formation d'un acétal par réaction d'acétalisation est généralement réalisée en catalyse acide et passe par la condensation d'un aldéhyde avec deux groupements hydroxyle, parfois portés par la même molécule. La réaction passe par la formation d'un hémiacétal, espèce instable qui réagit rapidement, soit pour former l'acétal, soit pour reformer l'aldéhyde et l'alcool. La formation de l'hémiacétal est l'étape cinétiquement déterminante de la réaction d'acétalisation. La condensation d'un second alcool avec l'hémiacétal forme de l'eau dans le milieu.⁶⁷

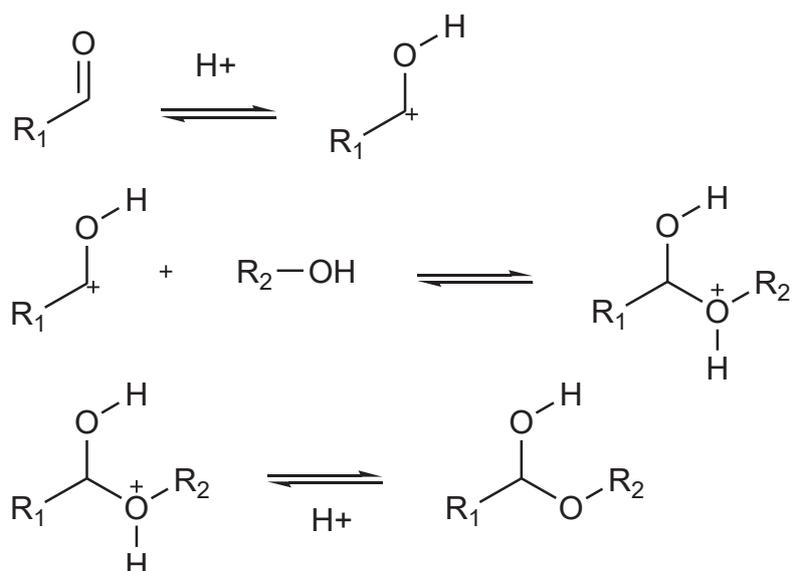


Figure 34 : Etapes de l'acétalisation : formation de l'hémiacétal.

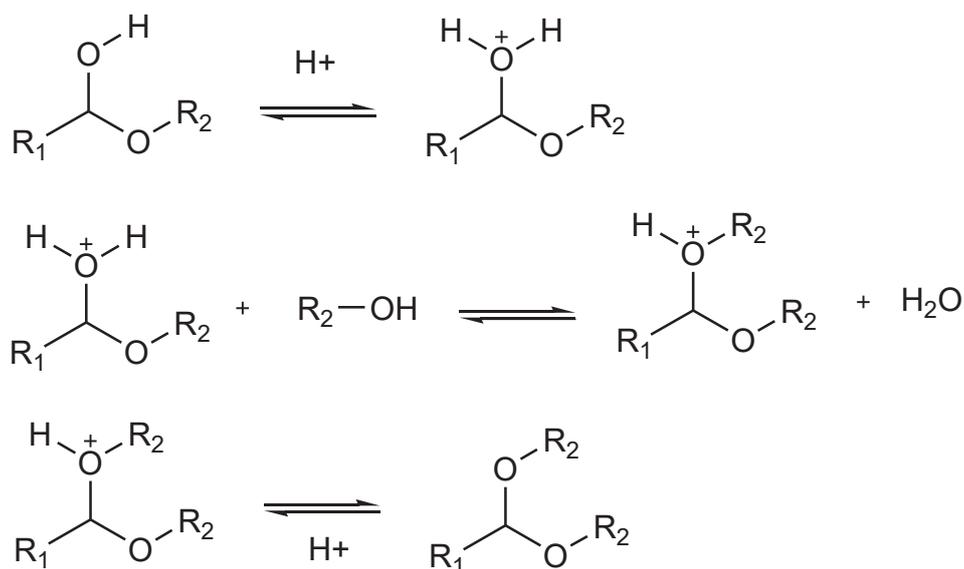


Figure 35 : Etapes de l'acétalisation : formation de l'acétal.

La réaction d'acétalisation est équilibrée et donc réversible : l'hydrolyse de l'acétal peut reformer l'aldéhyde et les alcools initiaux.⁶⁸ Si dans le cas de la protection/déprotection de fonction, cette caractéristique est fondamentale ; lorsque l'acétal correspond au produit final, l'équilibre de la réaction doit être déplacé vers la formation de l'acétal voulu.⁶⁹ Ce déplacement d'équilibre est usuellement généré par élimination de l'eau, que ce soit par voie physique (distillation, utilisation d'agents déshydratants comme les tamis moléculaires) ou chimique (réaction *in situ* avec un orthoester pour former un alcool ou un dialkyl sulfite).⁷⁰

A la manière de ce qui est fait pour d'autres réactions de condensation comme l'estérification et l'amidation, il est également possible, et plus aisé, d'obtenir un acétal par transacétalisation.⁷¹ L'échange peut se faire de plusieurs manières : acétal-acétal, acétal-aldéhyde ou acétal-alcool.

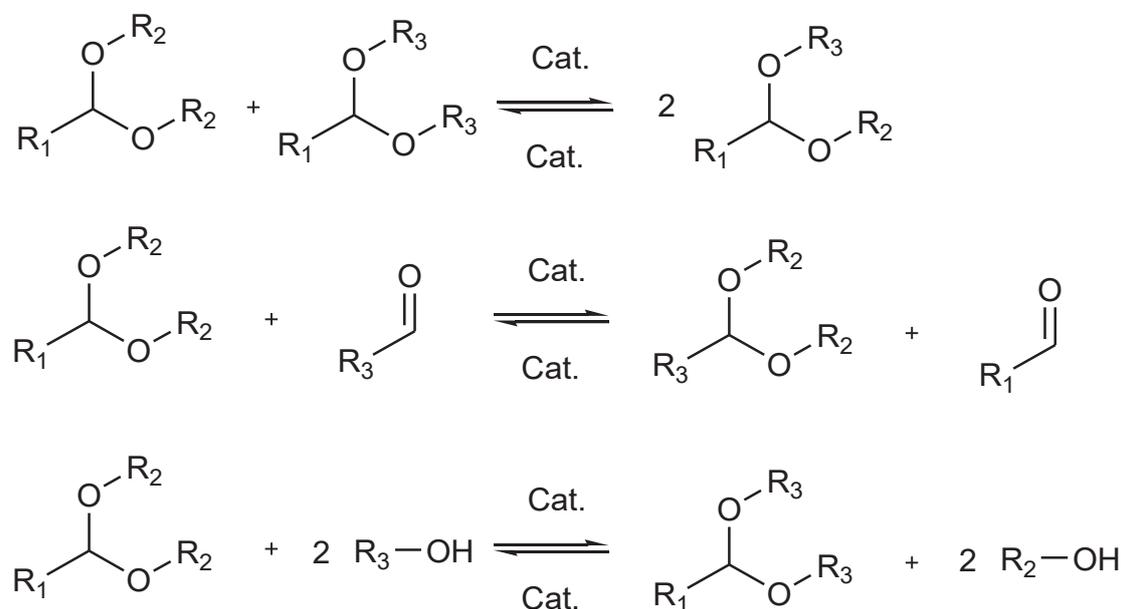


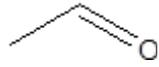
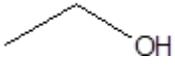
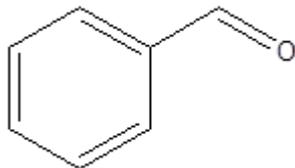
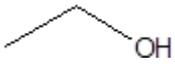
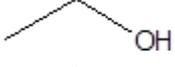
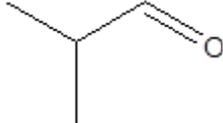
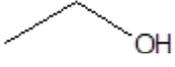
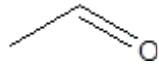
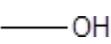
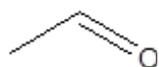
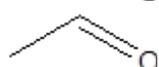
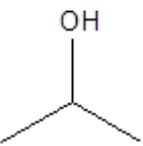
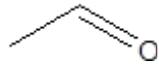
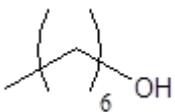
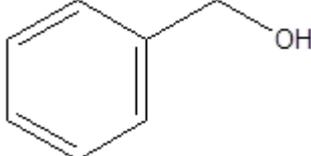
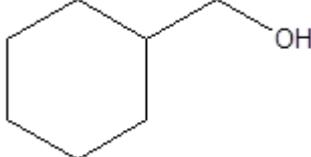
Figure 36 : Equation-bilan des différentes réactions de transacétalisation possibles.⁷¹

La réaction d'acétalisation est généralement réalisée en catalyse acide homogène, mais d'autres types de catalyse existent : catalyse basique, catalyse acide hétérogène, catalyse métallique, photocatalyse.⁷²⁻⁷⁷ Dans tous les cas, il est important de noter que le catalyseur ne sert qu'à accélérer la réaction (effet cinétique) et ne joue aucun rôle dans le déplacement de l'équilibre de réaction.⁷⁸

2.1.2. Réactivité des espèces en présence

Comme dit précédemment, l'étape cinétiquement déterminante de la réaction d'acétalisation est la formation de l'hémiacétal par réaction d'addition nucléophile de l'alcool sur le groupement carbonyle activé par le catalyseur. La réactivité des réactifs va évidemment dépendre de leur structure chimique. Plusieurs auteurs ont étudié la réaction d'acétalisation sur des molécules simples, principalement pour des réactions en masse et en large excès d'alcool, et calculé les constantes d'équilibre K des réactions pour plusieurs couples aldéhydes-alcool, dont certains sont rassemblés dans le Tableau 2.^{68,78-81}

Tableau 2 : Constantes d'équilibre d'acétalisation pour divers couples de réactifs.

Aldéhyde	Alcool	Constante d'équilibre
		0.0744 ¹
		0.1121 ¹
		0.1070 ¹
		0.00455 ¹
		0.00163 ¹
		0.782 ¹
		0.0691 ¹
		0.0355 ¹
		2.18 ²
		1.21 ²
		1.06 ²
		0.104 ²
		3.08 ²
		5.38 ²
		0.94 ²
		0.26 ²

¹ Données obtenues à 25 °C par Hartung et al.⁷⁹ ; ² Données obtenues à 25 °C par Minné et al.⁸⁰

La réactivité de l'aldéhyde augmente lorsque des groupements électroattracteurs augmentent l'électrophilicité du carbonyle. La présence d'une double liaison conjuguée diminue fortement la réactivité de l'aldéhyde. La réactivité de l'aldéhyde diminue avec l'encombrement stérique, mais certains composés, comme le butyraldéhyde, font exception à cette règle.

La réactivité de l'alcool augmente, contrairement à l'aldéhyde, lorsque des groupements électrodonneurs augmentent la nucléophilicité de l'alcool. Pour les alcools, l'effet de la longueur de chaîne alkyle n'est pas linéaire et donc n'est pas lié uniquement à l'encombrement stérique : K diminue de 2,18 à 1,06 en augmentant la longueur de l'alcool de 1 à 3 atomes de carbone, puis K augmente et atteint 5,38 pour 7 atomes de carbone. En revanche, l'encombrement stérique de l'isopropanol diminue la réactivité d'un ordre de grandeur comparé au cas du propan-1-ol. Il a également été noté que la formation d'acétals cycliques est privilégiée, notamment dans le cas de la formation de cycles à 6 chaînons.⁸²

2.2. Etudes modèles et cinétique de l'acétalisation du PVA

L'étude des systèmes réactionnels impliquant des polymères est parfois complexe, ce qui explique l'intérêt d'études modèles. Les paramètres spécifiques aux polymères, comme la tacticité, les différences entre unités de répétition, les ramifications possibles, vont créer des différences structurales qui auront des réponses différentes dans la plupart des méthodes d'analyse (en RMN par exemple).^{83,84} L'utilisation d'un modèle peut également permettre de mieux appréhender l'influence de paramètres liés à la structure des réactifs (stéréochimie, encombrement stérique), et ainsi différencier sur les polymères les réactivités des diades, l'influence de ramifications, l'influence de groupements adjacents.

2.2.1. Cinétique d'acétalisation

Plusieurs auteurs ont cherché à simplifier les études d'acétalisation du PVA en passant par l'utilisation d'un polyol court comme composé modèle du PVA. Nakamura et Suzuki ont réalisé une vaste étude cinétique portant sur la réaction d'acétalisation en milieu aqueux du butane-1,3-diol avec plusieurs aldéhydes simples : formaldéhyde, chloroacétaldéhyde, *n*-propionaldéhyde, *n*-butyraldéhyde et *i*-butyraldéhyde.⁸⁵ Les auteurs se sont placés à une concentration en alcool de 6 % massique.

En considérant que la réaction d'acétalisation est réversible et bimoléculaire, les auteurs ont utilisé la relation suivante (Equation 25) pour exprimer la vitesse de formation d'aldéhyde :

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)(b - x) - k'x.c \quad (25)$$

Avec x la concentration en acétal, a la concentration initiale en diol, b la concentration initiale en aldéhyde, c la concentration en H_2O , k la constante cinétique d'acétalisation et k' la constante cinétique de la réaction d'hydrolyse de l'acétal. La réaction considérée est donc d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs.

Les auteurs ont ensuite exprimé la constante cinétique en fonction des concentrations initiales en réactif par l'Equation 26 :

$$kt = \frac{2,303}{a\sqrt{q}} \log \left(\frac{p - \sqrt{q}}{p + \sqrt{q}} \times \frac{p + \sqrt{q} - 2X}{p - \sqrt{q} - 2X} \right) \quad (26)$$

Avec $X = \frac{x}{a}$; $p = 1 + \frac{b}{a} + \frac{c}{ak}$ et $q = p^2 - \frac{4b}{a}$. Le tracé des valeurs de kt en fonction de t fournit une droite dont la pente permet de calculer k .

Nakamura et al. ont ainsi calculé les constantes de vitesse des réactions d'acétalisation étudiées à 25 °C pour une concentration en acide de 1 mol.L⁻¹ (Tableau 3) ainsi que les constantes d'équilibre de ces réactions pour l'ensemble des aldéhydes étudiés. Le formaldéhyde et le chloroacétaldéhyde apparaissent avoir des constantes de vitesse de l'ordre de 10⁻⁶ L.mol⁻¹.s⁻¹ alors que celles des autres acétals étudiés sont de l'ordre de 10⁻² L.mol⁻¹.s⁻¹. Les auteurs attribuent cette différence à la nature électrophile de la réaction qui implique un ralentissement de la cinétique dans le cas d'aldéhydes pauvres en électrons. En revanche, les constantes d'équilibre sont assez semblables pour l'ensemble des aldéhydes étudiés et sont comprises entre 630 pour l'*i*-butyraldéhyde et 1410 pour le formaldéhyde.

Tableau 3 : Constantes de vitesse de plusieurs réactions d'acétalisation du butane-1,3-diol à 25 °C.⁸⁵

Aldéhyde	Constante de vitesse (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Constante d'équilibre
Formaldéhyde	8,4.10 ⁻⁶	1410
Acétaldéhyde	2,8.10 ⁻²	1620
<i>n</i> -Propionaldéhyde	3,1.10 ⁻²	950
<i>n</i> -butyraldéhyde	3,0.10 ⁻²	1120
<i>i</i> -butyraldéhyde	2,3.10 ⁻²	630
Chloroacétaldéhyde	3,9.10 ⁻⁶	710

Le suivi du rendement d'acétalisation du butane-1,3-diol avec l'acétaldéhyde (0,5 équivalents) à 40 °C à des concentrations en acide sulfurique de 0,1 à 1,0 g.L⁻¹ durant 5 h a permis de montrer que le rendement final n'est pas impacté par l'acide (Figure 37). Ce comportement est attendu puisque l'acide intervient dans le mécanisme de réaction, et notamment dans la réaction de formation de l'hémiacétal, mais pas dans l'équation bilan de la réaction. Ainsi, avec 1,0 g.L⁻¹ d'acide sulfurique, le degré d'acétalisation final de 38 mol% est atteint en 3 heures de réaction alors qu'avec 0,1 g.L⁻¹, l'équilibre de réaction n'est pas observé et le degré d'acétalisation n'atteint que 29 mol% en 5 heures.

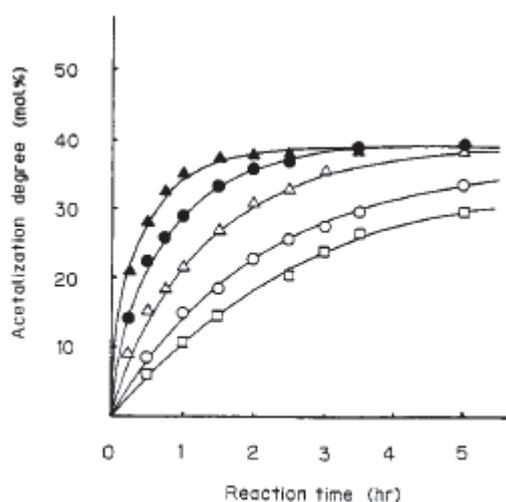


Figure 37 : Effet de l'augmentation de la concentration en acide sur la cinétique de réaction d'acétalisation de l'acétaldéhyde (0,5 équivalent) avec le butane-1,3-diol (1 équivalent) à 40 °C. Concentrations en acide sulfurique (en g.L⁻¹) : triangles pleins, 1,00 ; cercles pleins, 0,50 ; triangles creux, 0,25 ; cercles creux, 0,125 ; Carrés creux, 0,100.⁸⁵

Les auteurs ont quantifié l'influence de la concentration en acide par le calcul de k pour plusieurs concentrations en acide pour l'acétalisation du butane-1,3-diol par l'acétaldéhyde à 40 °C. Par le tracé du logarithme de k en fonction du logarithme de l'inverse

de la concentration en ions oxonium, Nakamura et al. ont obtenu des droites de pente -1, correspondant donc à l'Equation 27 :

$$\log k = -\log \frac{1}{[H^+]} + cte \quad (27)$$

Dans les conditions étudiées, la cinétique d'acétalisation est donc d'ordre 1 par rapport à l'acide.

Les paramètres ayant une influence sur les réactions modèles vont vraisemblablement avoir des influences similaires sur les réactions d'acétalisation du PVA. Ainsi, la plupart des études comprenant des modèles ont cherché à transposer leurs résultats sur la réaction d'acétalisation du PVA.

Smets et al. ont étudié l'acétalisation du PVA par l'acétaldéhyde dans un mélange d'eau et de dioxane (60:40 volumique) à 40 °C et catalysée par l'acide sulfurique.⁸⁶ Ils ont observé que la vitesse d'acétalisation était du premier ordre par rapport à la concentration en acide, de même que ce qui est observé sur les réactions modèles. De même, la réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en aldéhyde, et ce quel que soit la concentration en acide. Ces résultats sont cohérents avec le fait que la formation de l'hémiacétal soit l'étape cinétiquement déterminante de la réaction.

L'influence de la concentration en polymère a également été étudiée et il a été montré que l'ordre de réaction par rapport à la concentration en polymère dépend de la concentration en acide : pour une concentration en acide de 0,5 mol.L⁻¹, l'ordre de réaction est de 1. Pour des solutions d'acide dilué (<0,005 mol.L⁻¹), les auteurs ont observé que l'ordre de réaction varie avec la concentration en polymère mais sans toutefois préciser les ordres de réaction observés. Ce comportement est supposé être lié à des phénomènes d'association du polymère en solution impactant les cinétiques de réaction.

Nakamura et al. ont mené des études similaires à leurs études modèle consistant à étudier l'impact de la structure de l'aldéhyde utilisé et de la concentration en catalyseur sur l'acétalisation de PVA en milieu aqueux.⁸⁷ Les auteurs ayant calculé, à 25 °C et pour une concentration en acide de 1 mol.L⁻¹ les constantes cinétiques et les constantes d'équilibre d'acétalisation pour le système modèle et le système polymère, il est possible de comparer quantitativement les résultats obtenus (Tableau 4). Les constantes cinétiques calculées sont

très proches entre les systèmes modèles et le PVA pour chaque aldéhyde. En revanche, les constantes d'équilibre sont 8 à 3,5 fois plus faibles dans le cas des systèmes modèles que dans le cas du polymère. De plus, la dépendance de ces constantes à la structure de l'aldéhyde est moindre sur le système polymère, excepté pour le formaldéhyde qui possède une constante de 8500 contre 5000 ou 5600 pour les autres aldéhydes.

Tableau 4 : Comparaison des constantes d'équilibre de l'acétalisation du PVA et du butane-1,3-diol pour plusieurs aldéhydes à 25 °C.^{85,87}

Aldéhyde utilisé	Constante d'équilibre d'acétalisation (butane-1,3-diol)	Constante d'équilibre d'acétalisation (PVA)	Constante de vitesse d'acétalisation (butane-1,3-diol) (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Constante de vitesse d'acétalisation (PVA) (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
Formaldéhyde	1410	8500	8,4.10 ⁻⁶	6,7.10 ⁻⁶
Acétaldéhyde	1620	5600	2,8.10 ⁻²	1,9.10 ⁻²
Propionaldéhyde	950	5600	3,1.10 ⁻²	1,9.10 ⁻²
n-Butyraldéhyde	1120	5600	3,0.10 ⁻²	2,0.10 ⁻²
i-Butyraldéhyde	630	5000	2,3.10 ⁻²	1,4.10 ⁻²
Chloroacétaldéhyde	710	5600	3,9.10 ⁻⁶	3,9.10 ⁻⁶

Les constantes de vitesse d'hydrolyse ont également été calculées sur les deux systèmes. Les auteurs ont ainsi observé que ces constantes sont plus faibles d'un ordre de grandeur dans le cas de l'hydrolyse du polymère (exemple : 1,7.10⁻⁵ L.mol⁻¹.s⁻¹ dans le cas de l'acétaldéhyde pour le modèle et 3,5.10⁻⁶ L.mol⁻¹.s⁻¹ dans le cas du PVA), montrant la plus grande difficulté à hydrolyser des acétals de PVA (Tableau 5).

En outre, la vitesse d'hydrolyse des acétals formés à partir du formaldéhyde ou du chloroacétaldéhyde est également inférieure à la vitesse de formation de ces mêmes acétals, les rendant particulièrement stables (cinétiquement), ce qui explique l'utilisation répandue du formaldéhyde pour acétaliser le PVA dans l'industrie malgré sa réactivité plus faible que d'autres aldéhydes comme l'acétaldéhyde.

Tableau 5 : Constantes de vitesse de l'hydrolyse de plusieurs acétals, comparaison entre système modèle et système polymère^{85,87}

Aldéhyde utilisé	Constante de vitesse d'hydrolyse : butane-1,3-diol (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)	Constante de vitesse d'hydrolyse : PVA (L.mol ⁻¹ .s ⁻¹)
Formaldéhyde	5,9.10 ⁻⁹	7,9.10 ⁻¹⁰
Acétyaldéhyde	1,7.10 ⁻⁵	3,5.10 ⁻⁶
Propionaldéhyde	3,2.10 ⁻⁵	3,5.10 ⁻⁶
n-Butyraldéhyde	2,7.10 ⁻⁵	3,6.10 ⁻⁶
i-Butyraldéhyde	3,6.10 ⁻⁵	2,9.10 ⁻⁶
Chloroacétyaldéhyde	5,5.10 ⁻⁹	7,0.10 ⁻¹⁰

Les conclusions observées sur les systèmes modèles valent donc également pour le polymère. L'ensemble de ces observations indiquent que le fait d'utiliser un polymère en tant que réactif favorise la réaction d'acétalisation. D'autres études modèles ont donc cherché à mettre en évidence l'influence de la structure de la chaîne sur la réactivité du PVA.

2.2.2. Influence des groupements voisins

Pour une réaction aléatoire réalisée sur un polymère vinylique, il a été démontré par Flory qu'il est statistiquement impossible d'atteindre un degré de substitution des unités monomères de 100 %.⁸⁸ En effet, toute réaction de deux unités monomères consécutives peut impliquer la formation d'unités monomères isolées qui ne pourront plus réagir. Le rendement maximal de réaction qu'il est possible d'atteindre va donc être limité à 86,5 %, dans le cas de la réaction irréversible d'un polymère vinylique ne comportant que des enchainements de monomère en tête-queue.

Plusieurs études portant sur l'acétalisation du PVA ont démontré que le rendement maximal de la réaction pouvait dépasser les 86,5 % prévus par Flory. L'impact des groupements adjacents lors de la réaction d'acétalisation des PVAs peut être une des raisons expliquant ce phénomène. Un modèle cinétique a été développé par Rhagavendrachar et al. afin de prendre en compte l'effet d'un groupement hydroxyle adjacent lors de la réaction d'acétalisation du PVA.⁸⁹ Leurs résultats ont permis de montrer que l'obtention de rendements maximum d'acétalisation supérieurs à 86,5 % pouvait s'expliquer par une plus grande réactivité des hydroxyle possédant un acétal et un hydroxyle voisin par rapport aux hydroxyle possédant deux hydroxyle voisins : pour un ratio $k_{OH-OH}/k_{acétal-OH}$ de 0,05 (avec

$k_{\text{OH-OH}}$ la constante de vitesse de réaction sur un hydroxyle possédant deux hydroxyle voisins, et $k_{\text{acétal-OH}}$ la constante de vitesse de réaction sur un hydroxyle possédant un hydroxyle et un acétal voisin), le rendement de réaction peut atteindre 95 % (Figure 38). L'irréversibilité de la réaction, nécessaire à l'application de la théorie de Flory, est valable pour la plupart des systèmes où une acétalisation totale du PVA est souhaitée (généralement, acétalisation du PVA par le formaldéhyde, l'acétaldéhyde ou le butyraldéhyde).⁹⁰ La réaction d'acétalisation n'est donc pas aléatoire en termes de régiosélectivité et forme préférentiellement des blocs de groupements acétal.

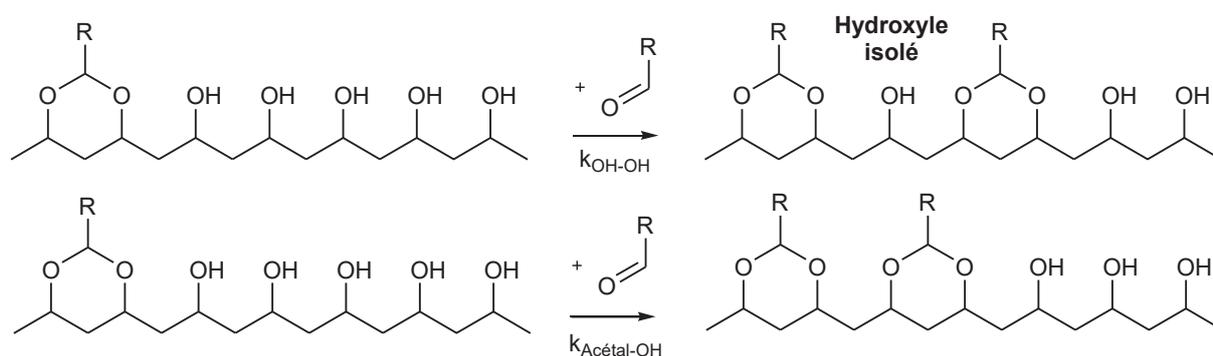


Figure 38 : Réaction d'un acétal sur un PVA partiellement acétalisé avec formation d'un groupement hydroxyle isolé dans le cas d'une réaction sur un alcool non-adjacent

Shibatani et al. ont observé l'absence de différence entre l'hydrolyse de triols et de diols modèles acétalisés indiquant que la présence d'un hydroxyle adjacent à un acétal ne cause pas d'accélération de l'hydrolyse sur des composés modèles.⁹¹ L'effet d'accélération de la réaction observé sur le polymère est supposé être lié au polymère ou à un autre phénomène plutôt qu'à l'effet des groupements adjacents.

Afin d'étudier l'influence de groupements voisins sur la thermodynamique de la réaction d'acétalisation des PVAs, Smets et al. ont étudié l'hydrolyse de plusieurs PVAs acétalisés avec de l'acétaldéhyde ayant des degrés d'acétalisation compris entre 10 et 50 mol%, et ont observé que les PVAs les moins acétalisés s'hydrolysaient plus rapidement que les PVAs les plus acétalisés, ce qui peut indiquer une influence des groupements hydroxyle voisins sur la thermodynamique de réaction.⁸⁶

2.2.3. Influence de la stéréochimie

Les études présentées ici montrent que tout paramètre de réaction impactant l'organisation des chaînes de PVA en solution est susceptible d'impacter la vitesse de réaction et la répartition des groupements acétal formés. Mais outre la répartition des groupements acétal, il est également possible de former deux acétals stéréochimiquement différents selon la stéréochimie du diol ayant réagi.

Shibatani et al. ont cherché à vérifier la stéréospécificité de l'acétalisation du PVA en comparant l'acétalisation en milieu aqueux d'heptane-2,4,6-triol (isotactique, hétérotactique et syndiotactique) et de pentane-2,4-diol méso et racémique par le formaldéhyde.⁹¹ L'utilisation de triol hétérotactique permet de mimer l'atacticité du PVA et d'observer des éventuelles différences de réactivité entre ces deux types de diades lorsqu'elles sont présentes sur une même molécule.

Pour une acétalisation d'heptane-2,4,6-triol avec le formaldéhyde à 60 °C catalysé par l'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L⁻¹, la vitesse de réaction et le rendement final sont les plus élevés dans le cas de l'utilisation de triol isotactique (constante de vitesse : 0,75 kg.mol⁻¹.h⁻¹; constante d'équilibre : 3550) (Tableau 6). Que ce soit en termes de vitesse de réaction ou de rendement final, le triol hétérotactique se situe entre les triols syndiotactiques et isotactiques, la réaction se faisant essentiellement sur les diols méso. En outre, les auteurs ont observé que les *trans*-acétals formés sur les triols, produits de l'acétalisation des diols racémiques, se recombinaient en *cis*-acétal au fur et à mesure de la réaction. La plus grande réactivité des diols *méso* est également observée lors de la réaction de pentane-2,4-diol *méso* et racémique dans toute la gamme de température étudiée (30 à 80 °C), avec des constantes d'équilibre pour le diol *méso* et racémique de 1,035 et 0,027 respectivement à 30 °C et 0,35 et 0,13 à 80 °C. La différence de réactivité des deux types de diol est donc plus importante à basse température.

Tableau 6 : Constantes de vitesse et d'équilibre pour la réaction d'acétalisation en milieu aqueux à 60 °C catalysée par l'acide chlorhydrique à 0,1 mol.L⁻¹ d'heptane-2,4,6-triol de tacticité variable⁹¹

Tacticité de l'heptane-2,4,6-triol	Constante de vitesse (kg.mol ⁻¹ .h ⁻¹)	Constante d'équilibre
Isotactique	0,75	3550
Hétérotactique	0.45	1770
Syndiotactique	0.11	190

Uhlich et al. ont étudié l'orientation de l'acétalisation du PVA par le propionaldéhyde en milieu aqueux à température ambiante et ont obtenu un ratio *cis*-acétal sur *trans*-acétal de 7,8 pour un ratio propionaldéhyde sur groupements hydroxyle de 2,9.⁹² Dans le cadre de cette étude, l'observation d'une forte orientation de la réaction vers la formation de *cis*-acétal est attribuée aux conditions douces utilisées exacerbant la différence de réactivité entre les diols *méso* et racémiques comparé à d'autres études réalisées à plus haute température, par exemple, celle de Shibatani et al., où les auteurs observent un rapport *cis*-acétal sur *trans*-acétal de 5 dans un mélange eau:dioxane à 60 °C.⁹³

L'ensemble de ces résultats s'expliquent grâce à la structure chimique des acétals et des PVAs. La formation du *cis*-acétal est plus rapide du fait de la plus grande proximité entre les groupements hydroxyle de diades *méso*. La formation du *cis*-acétal est plus favorable thermodynamiquement car le cycle à 6 chaînons formé se trouve dans une conformation chaise avec tous ses substituants encombrants (autres que des hydrogènes) en position équatoriale, alors que le *trans*-acétal adopte une conformation avec nécessairement un groupement encombrant en position axiale.^{11,94}

2.3. Acétalisation et propriétés des PVAs acétalisés

2.3.1. Conditions de réaction d'acétalisation

Parmi les différentes réactions d'acétalisation du PVA étudiées, plusieurs objectifs sont visés en termes d'applications, et donc, les procédés mis en œuvre, les taux de modification, les réactifs utilisés sont très variables. L'ensemble des conditions de réaction utilisées pour acétaliser des PVAs sont rassemblées dans le Tableau 7.

Chapitre 1 : Bibliographie

Tableau 7 : Récapitulatif des conditions d'acétalisation du PVA rencontrées dans la littérature

Référence	Solvant	Concentration PVA (%mass.)	DH PVA (mol%)	Taux d'acétalisation atteint (mol%)	Aldéhyde utilisé ^b	Température (°C) ^b	Catalyseur utilisé ^b	Concentration en catalyseur ou pH ^a	Temps de réaction (h)
Chetri ⁹⁵	DMF- benzène (4-1 vol:vol)	2,9	99	90	PFA	80	C ₂ H ₅ ONO ₂ . DMSO	0,14 mol% (/ald)	24
Fernández ⁹⁶	NMP	-	98,8	36-96	BA	20-60	HCl	6,8-33,3 mol% (/ald)	2-72
Rostagno ⁹⁷	DMSO	8	98	54-75	AR	60	APTS	2 mol% (/ald)	2
Beal ⁹⁸	CH ₂ Cl ₂ , EtOH (suspension)	-	-	42-89	AOA	5-40	HCl	-	2-168
Delattre ⁹⁹	THF, MeCN, DMSO	-	80-99	18-85	AR, AIA	30-80	APTS	20 mol% (/ald)	1
Toncheva ¹⁰⁰	MEK ou Eau	10	98,5	45-85	AR, AIA	80	H ₂ SO ₄ ou HCl	0,22-0,44 mol.L ⁻¹	2-4,5
Uhlich ⁹²	Eau	5	86-89	11,8-52,2	PA	RT	H ₃ PO ₄	1 %mass.	16
Zhou ¹⁰¹	Eau	8-10	99	18,2-71,4	BA	10-70	HNO ₃	-	4
Wang ¹⁰²	Eau	18	>99	1,6-17,5	FA	80	H ₂ SO ₄	1	3
Rumyantsev ¹⁰³	Eau	1-9,5	>99	1-18	BA	20-40	HCl	1,7	0,5
Macho ¹⁰⁴	Eau	-	71-86	1,5-17,9	AA, PA, BA, FA	60	HCl	-	6
Christova ¹⁰⁵	Eau	2,5	87,5-99	9,4-26,3	AA	40	HCl	0,26	4
Gousse ⁸⁴	Eau	-	>99	3-56	FFA	RT	APTS	1,7	12

^aLa mention « /ald » entre parenthèse indique un pourcentage de catalyseur par rapport à l'aldéhyde.

^bPFA : paraformaldéhyde ; BA : butyraldéhyde ; AR : série d'aldéhydes aromatiques proches de la vanilline ; AOA : série d'aldéhydes aliphatiques ; PA : propionaldéhyde ; FA : formaldéhyde ; AA : acétaldéhyde ; FFA : furfural ; RT : « Room Temperature » (température ambiante) ; APTS : acide paratoluènesulfonique

Le solvant de réaction est le paramètre le plus important lorsque l'on considère l'acétalisation de PVA. En effet, la solubilité du PVA tout au long de la réaction est généralement souhaitable pour que les réactions chimiques se produisent efficacement. Dans le cas de la fonctionnalisation à haut taux de PVA et selon l'aldéhyde utilisé pour la réaction, la solubilité du PVA est amenée à être grandement modifiée, de manière analogue à ce qu'il se produit avec des PVAs à DH faibles. Ainsi, les solvants organiques sont préférés pour les acétalisations de PVA à haut taux, comme dans l'étude de Fernández et al. où un taux d'acétalisation de 96 mol% est atteint dans la NMP.⁹⁶ L'utilisation de l'eau en tant que solvant est réservée à des taux de modification généralement plus modestes (de 0 à environ 25 mol%) du fait de la non-solubilité des PVAs hautement acétalisés dans l'eau. Des PVAs possédant des taux d'acétalisation élevés peuvent néanmoins être obtenus en milieu aqueux : Gousse et al. ont obtenu des PVAs acétalisés par le furfural en milieu aqueux à des taux de modification atteignant 56 mol%.⁸⁴ Ils ont en revanche observé la précipitation de leur PVA modifié au-delà de 10 mol% d'acétalisation. De la même manière, Uhlich et al. ont observé la précipitation de leur PVA acétalisé par le propionaldéhyde au-delà de 26,1 mol% d'acétalisation.⁹² En outre, industriellement, le poly(butyracétal de vinyle) (PVA acétalisé par le butyraldéhyde à plus de 80 mol%) est également synthétisé en milieu aqueux mais hétérogène.¹⁰⁶

Le DH des PVAs utilisés est la plupart du temps proche de 99 mol%. En effet, la présence de groupements acétyl implique un nombre d'hydroxyle disponibles pour l'acétalisation réduit, ce qui est néfaste à l'obtention de PVA totalement acétalisés.⁹⁹ Dans le cas des PVAs acétalisés à faibles taux (<50 mol%), le choix du DH du PVA peut être fait selon les propriétés finales envisagées.^{92,104,105}

La gamme d'aldéhydes utilisés est généralement restreinte au formaldéhyde, à l'acétaldéhyde et au butyraldéhyde. Néanmoins, quelques études recensent des réactions d'acétalisation pour différentes structures d'aldéhyde : des alcoxyaldéhydes comme le méthoxyacétaldéhyde ou l'éthoxyacétaldéhyde, des aldéhydes aromatiques comme le furfural ou des dérivés du benzaldéhyde et des aldéhydes aliphatiques comme l'undécenal.^{84,97-99}

L'effet de la température a peu été étudié dans la littérature. Delattre et al. ont détaillé l'optimisation de leur réaction et étudié l'impact de la variation de la température sur l'acétalisation de PVA par le benzaldéhyde dans l'acétonitrile durant 1h. L'augmentation de la température n'a pas provoqué une augmentation proportionnelle du rendement de réaction : 37, 73 et 60 % de rendement sont obtenus pour des températures respectives de 30, 60 et 80 °C.⁹⁹ Il est possible de remarquer que l'utilisation de températures élevées (>60 °C) est généralement associée à des temps de réaction plus courts (<5h) alors que les réactions réalisées à température proche de l'ambiante sont longues, avec un temps de réaction pouvant aller jusqu'à 7 jours comme montré dans l'étude de Beal et al.^{98,99,102} En revanche, Rumyantsev et al. ont obtenu des PVAs avec un degré d'acétalisation allant jusqu'à 23 mol% à des températures comprises entre 20 et 40 °C en seulement 30 minutes alors que leurs conditions de réaction ne favorisent pas particulièrement une vitesse de réaction élevée.¹⁰³

Aucun des travaux présentés ici n'a concerné l'effet de la nature du catalyseur sur l'acétalisation du PVA. Généralement, des acides classiques sont utilisés comme l'acide paratoluènesulfonique en milieu organique et l'acide chlorhydrique ou sulfurique en milieu aqueux. L'effet de la concentration du catalyseur est également rarement étudié hormis dans le cadre d'études cinétiques comme celles de Nakamura et al. présentées précédemment.⁸⁷ En milieu organique, les concentrations en acide sont renseignées en pourcentage molaire par rapport au réactif et s'échelonnent de 0,14 à 33,3 mol%. En milieu aqueux, le pH est renseigné comme indicateur de la concentration en catalyseur et est toujours inférieur à 2.

2.3.2. Impact de l'acétalisation sur les propriétés en solution des PVAs

Les réactions d'acétalisation étudiées dans la littérature et détaillées auparavant dans le document ont exclusivement permis de greffer des groupements hydrophobe le long de la chaîne PVA. L'ajout de groupements hydrophobe va entraîner des modifications de propriétés des solutions aqueuses de PVA de manière analogue à ce qui est observé avec la diminution du DH (ajout de groupements acétyle) : la présence de quantités croissantes de groupements hydrophobe va entraîner la modification de la balance entre les liaisons

hydrogène intra et intermoléculaires et les liaisons hydrogène avec l'eau et donc impacter la solubilité et la viscosité des solutions de PVA modifié.

Une modification du PVA par des groupements hydrophobe va avoir pour premier impact de modifier la solubilité du polymère. En effet, pour une réaction menée dans l'eau, plusieurs auteurs ont observé la précipitation du PVA acétalisé en cours de réaction. Le seuil de taux de modification à partir duquel le PVA n'est plus soluble dans l'eau dépend de l'aldéhyde utilisé, du DH du PVA initial et de la température considérée. Christova et al. ont modifié des PVAs ayant un DH de 87,5 et 99 mol% à un taux de 25,8 et 26,4 mol% respectivement par l'acétaldéhyde à 40 °C sans observer de précipitation du polymère au cours de la réaction.¹⁰⁵ Uhlich et al. ont également reporté des taux d'acétalisation maximum pour conserver la solubilité dans l'eau des PVAs acétalisés par le propionaldéhyde : pour un PVA ayant un DH de 87,5 mol%, le PVA demeure soluble jusqu'à 26,1 mol% d'acétalisation, à température ambiante.⁹² Rumyantsev et al. ont acétalisé un PVA ayant un DH de 99 mol% par le butyraldéhyde à un taux maximal de 18 mol%.¹⁰³ Les auteurs mentionnent le fait qu'ils se sont limités à des systèmes homogènes, mais ne mentionnent pas explicitement avoir tenté d'acétaliser leur PVA à un taux supérieur. Il est donc difficile d'être sûr du taux d'acétalisation limite dans leurs conditions et pour le butyraldéhyde. Le taux maximal étudié est néanmoins inférieur à celui obtenu par Christova et al. avec l'acétaldéhyde ou par Uhlich et al. avec le propionaldéhyde, moins hydrophobes. Pour un aldéhyde plus encombrant et hydrophobe comme le furfural, Gousse et al. ont observé la précipitation de leur PVA (DH de 99 mol%) au-delà de 10 mol% de modification à température ambiante.⁸⁴

L'effet du taux de modification sur la viscosité des solutions aqueuses a également été étudié par plusieurs auteurs. Christova et al. ont déterminé les viscosités intrinsèques (donc à dilution infinie) d'un PVA ayant un DH de 98,5 mol% pour des taux de modification compris entre 0 et 25,6 mol% (Tableau 8). La viscosité intrinsèque augmente de 0,66 à 1,12 à 20 °C entre 0 et 12,9 mol% d'acétalisation.¹⁰⁵ Cette évolution indique de plus fortes interactions polymère-eau du PVA acétalisé à température ambiante. En revanche, l'apparition d'une LCST à 41,0 °C indique une diminution de ces interactions à haute température. En augmentant le taux de modification, la viscosité intrinsèque des PVAs diminue jusqu'à 0,84 dL.g⁻¹ à 20 °C, et la LCST est décalée jusqu'à 28,2 °C pour un taux

d'acétalisation de 25,6 mol%, ce qui caractérise une perte progressive d'affinité des macromolécules avec l'eau.

Tableau 8 : Evolution des viscosités inhérentes et de la LCST d'un PVA de DH=98,5 mol% par rapport au taux d'acétalisation par l'acétaldéhyde.¹⁰⁵

Taux d'acétalisation (mol%)	Viscosité intrinsèque à 20 °C (dL.g ⁻¹)	LCST (°C)
12,9	1,12	41,0
16,8	1,04	37,8
21,4	0,91	34,5
25,6	0,84	28,2

Rumyantsev et al. ont acétalisé un PVA de DH=99 mol% à des concentrations de 1, 2,5 et 5 % massique et ont mesuré l'évolution de la viscosité de leurs solutions de polymère.¹⁰³ Les auteurs ont observé qu'à 1 % massique de PVA, la viscosité des PVAs n'évolue pas avec le taux d'acétalisation. Les auteurs attribuent cette absence d'augmentation de viscosité à la formation d'acétals intramoléculaires avec des groupements hydroxyle non-consécutifs. Lorsque l'acétalisation est réalisée à 5 % massique, la viscosité augmente avec le taux d'acétalisation : pour un degré d'acétalisation de 13 mol%, la viscosité relative augmente de 15 à 25. L'augmentation de la viscosité est dans ce cas due à l'ajout de groupements hydrophobe sur le PVA qui produit le même effet que l'ajout de groupements acétyle. Ainsi, l'étude de Rumyantsev montre que la concentration en PVA durant la réaction d'acétalisation pourrait impacter la régiosélectivité de la réaction.

Wang et al. ont acétalisé un PVA ayant un DH de 99 mol% par le formaldéhyde à 80 °C et ont observé qu'au-delà de 8,7 mol% d'acétalisation, le PVA formait un gel en solution qui ne pouvait pas être dissout, indiquant une diminution de la solubilité du PVA.¹⁰² Le formaldéhyde, moins hydrophobe que la plupart de ceux utilisés dans les études précédemment citées, et le DH du PVA, proche de 100 mol%, laissent supposer pourtant que le PVA soit modifiable à un taux supérieur. La non-solubilité du PVA acétalisé dans l'eau a été attribuée par les auteurs à la formation d'acétals intermoléculaires, hypothèse qui n'a jamais été proposée dans les autres études. Ces études permettent donc de conclure que, selon les conditions, il serait possible de former des acétals intermoléculaires et

intramoléculaires sur 2 groupements hydroxyle non-consécutifs qui impacteraient la solubilité et la viscosité des PVAs acétalisés.

Wang et al. ont également suivi l'évolution de la solubilité des PVAs (DH>99 mol%) acétalisés à des taux inférieurs à 8,7 mol%. La température minimale à partir de laquelle les PVAs sont solubles diminue avec l'augmentation du taux d'acétalisation : le PVA non modifié est soluble à 100 % à partir de 90 °C, alors que le PVA modifié à 4,5 mol% est soluble à 100 % dès 70 °C (Figure 39). Le PVA modifié à 8,7 mol% possède un comportement unique comparé aux autres polymères puisqu'il est soluble à 90 % entre 25 et 70 °C mais n'est jamais totalement soluble.

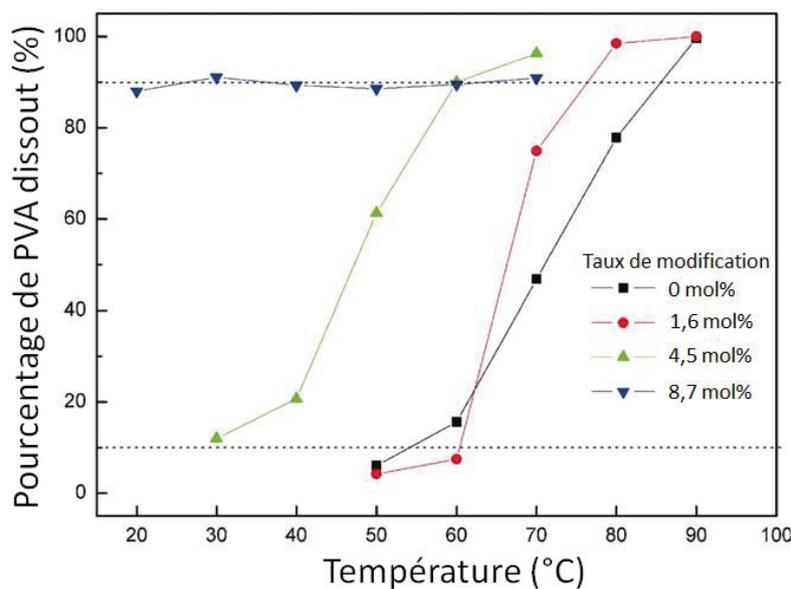


Figure 39 : Evolution de la solubilité de PVA (DH>99 mol%) acétalisé par le formaldéhyde à divers taux en fonction de la température.¹⁰²

Wang et al. ont également mesuré les viscosités à 18 % massique à 80 °C des solutions aqueuses de PVA acétalisé en fonction de la vitesse de cisaillement sur une gamme de 10 à 45 s⁻¹. Un plateau est observé pour le PVA non modifié et le PVA modifié à 1,6 mol% alors que les solutions de PVA modifié à 4,5 et 8,7 mol% sont rhéofluidifiantes dans la gamme de vitesse de cisaillement considérée. A vitesse de cisaillement constante (10 s⁻¹), la viscosité des solutions de PVA augmente de 2800 cP pour le PVA non modifié à 3100 cP pour le PVA modifié à 1,6 mol%. L'augmentation de la viscosité est ensuite plus brutale et atteint 4600 cP pour le PVA modifié à 4,5 mol% et 6100 cP pour le PVA modifié à 8,7 mol%. Ainsi, de la même manière que ce qui est observé par Rumyantsev et al. aux hautes concentrations, la viscosité du PVA augmente avec le taux de modification.

Beal et al. ont modifié des PVAs à des degrés d'acétalisation compris entre 42 mol% et 89 mol% des unités monomère avec des aldéhydes porteurs de groupements éthers d'hydrophobicité faibles mais aprotiques, comme le méthoxyacétaldéhyde ou le 2-éthoxyéthoxyacétaldéhyde.⁹⁸ La LCST des PVAs ainsi modifiés a été suivie en fonction du taux d'acétalisation (Figure 40). Dans le cas de la modification par le méthoxyacétaldéhyde, la diminution de la LCST peut être séparée en 2 zones : entre 42 et 54 mol% d'acétalisation, la LCST diminue fortement (de 65 à 38 °C) alors qu'entre 54 et 87 mol% d'acétalisation, elle diminue plus lentement (de 38 à 35 °C). Un comportement similaire est observé dans la zone de taux de modification supérieure à 60 mol% dans le cas du 2-éthoxyéthoxyacétaldéhyde. Ainsi, l'ajout de groupements hydrophobe apparait avoir un effet plus prononcé à des taux d'acétalisation où les unités alcool vinylique restent majoritaires et donc où les propriétés du PVA sont rapidement impactées.

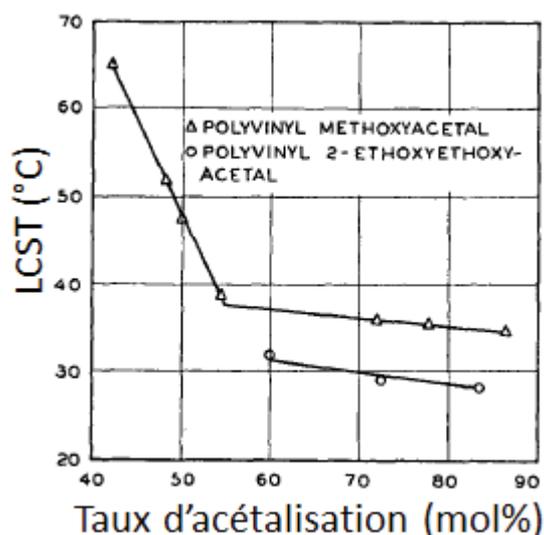


Figure 40 : Suivi de la LCST de PVA acétalisé par le méthoxyacétaldéhyde et le 2-éthoxyéthoxyacétaldéhyde en fonction du taux d'acétalisation à 1 % massique de PVA.⁹⁸

En outre, la structure chimique du composé greffé impacte fortement la LCST finale du polymère : à taux de modification équivalents (proches de 85 mol%), les LCST des PVAs modifiés varient entre 3 et 45 °C selon les groupements chimiques du composé greffé (Tableau 9). Les LCST les plus basses (<16,5 °C) sont obtenues avec les aldéhydes les plus encombrés qui entraînent une diminution de la solubilité des PVAs plus importante que les autres aldéhydes.

Tableau 9 : LCST pour un PVA de DH >99 mol% modifié par divers aldéhydes porteurs de groupements éthers.⁹⁸

Aldéhyde utilisé	Taux d'acétalisation (mol%)	LCST (°C)
Méthoxyacétaldéhyde	87	34,5
Ethoxyacétaldéhyde	85	16,5
Méthoxyacétaldéhyde: éthoxyacétaldéhyde (50:50)	82	26,5
2-méthoxyéthoxyacétaldéhyde	83	45,0
2-éthoxyéthoxyacétaldéhyde	83	28,5
2-n-propoxyéthoxyacétaldéhyde	89	3,0
2-méthoxyéthoxyacétaldéhyde: 2-n-propoxyéthoxyacétaldéhyde (50:50)	86	22,0
Tetrahydrofurfuryloxyacétaldéhyde	85	16,5
3-méthoxypropionacétaldéhyde	83	10,0

Christova et al. ont étudié l'acétalisation de 3 PVAs par l'acétaldéhyde, l'un ayant une viscosité inhérente (à relier à la masse molaire du polymère) de 0,66 dL.g⁻¹ et ayant un DH de 98,5 mol% (**A**), les 2 autres ayant une viscosité inhérente de 0,21 (**B**) et 0,22 dL.g⁻¹ (**B***) et ayant des DH de 99 et 87,5 mol% respectivement, et ce à des taux d'acétalisation compris entre 10 et 25 mol%.¹⁰⁵ Les PVAs de DH élevé (>97 mol%) ne possèdent pas de LCST lorsqu'ils ne sont pas modifiés. L'introduction de 12,9 mol% de groupements acétal suffit à faire apparaître une LCST à 41,0 °C dans le cas du PVA **A** et 11,2 mol% d'acétalisation ont conduit à une LCST à 38,9 °C dans le cas du PVA **B***. Selon cette étude, la masse molaire des PVAs n'impacte donc pas la LCST pour des taux de modification équivalents.

La comparaison des PVAs **B** et **B*** à taux d'acétalisation équivalent permet d'observer l'effet du DH sur la LCST du PVA acétalisé : Pour un taux d'acétalisation d'environ 10 mol%, la LCST du polymère **B** (DH=87,5 mol%) est de 29,5 °C alors que pour le PVA **B*** (DH=99 mol%) elle est de 38,9 °C. De même, à un taux de modification d'environ 25 mol%, la LCST du PVA **B** est de 17 °C contre 25,2 °C pour le PVA **B***. Ces observations démontrent bien la similitude entre l'ajout de groupements hydrophobes par acétalisation et la diminution du DH des PVAs.

Tableau 10 : Viscosité inhérente et LCST de plusieurs PVAs acétalisés par l'acétaldéhyde à environ 10 et 25 mol%.¹⁰⁵

PVA	DH (mol%)	Viscosité inhérente à 20 °C non modifié (dL.g ⁻¹)	Taux d'acétalisation (mol%)	Viscosité inhérente à 20 °C (dL.g ⁻¹)	LCST (°C)
A	98,5	0,66	12,9	1,12	41,0
B	87,5	0,22	9,4	0,25	29,5
B*	99	0,21	11,2	0,34	38,9
A	98,5	0,66	25,6	0,84	28,2
B	87,5	0,22	25,8	-	17,0
B*	99	0,21	26,3	-	25,2

2.3.3. Impact de l'acétalisation sur les propriétés du matériau

Le greffage de groupements hydrophobes au PVA, même en faibles quantités, altère ses propriétés, qu'il s'agisse des propriétés en solution, comme cela a déjà été décrit (solubilité, viscosité), ou des propriétés du matériau solide mis en forme (propriétés thermiques et mécaniques par exemple).

Les propriétés thermiques des polymères modifiés ont été l'une des propriétés les plus étudiées dans la littérature. Macho et al. ont déterminé les températures de transition vitreuse (T_g) de PVA modifié par le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le butyraldéhyde pour différents taux d'acétalisation (Tableau 11).¹⁰⁴ Une augmentation de la T_g est observée lorsque le taux d'acétalisation augmente, quel que soit l'aldéhyde utilisé : la T_g passe de 70 °C pour le PVA non modifié de DH=84 mol% à 88 °C pour un PVA modifié à 5,6 mol% par le formaldéhyde. Une T_g de 89 °C est obtenue pour 17,9 mol% d'acétalisation par l'acétaldéhyde, ce qui indique une forte influence de la structure de l'aldéhyde sur l'évolution des propriétés thermiques du polymère acétalisé.

Tableau 11 : Températures de transition vitreuse pour un PVA acétalisé (DH=84 mol%) par plusieurs aldéhydes en fonction du taux d'acétalisation.¹⁰⁴

Aldéhyde utilisé	Taux d'acétalisation (mol%)	T _g (°C)
-	0	70
Formaldéhyde	1,5	77
Formaldéhyde	3,5	81
Formaldéhyde	5,6	88
Acétaldéhyde	4,5	79
Acétaldéhyde	8,9	80
Acétaldéhyde	17,9	89
Butyraldéhyde	4,1	75
Butyraldéhyde	6,8	79
Butyraldéhyde	14,7	81

Zhou et al. ont étudié l'impact du taux de modification par le butyraldéhyde sur un PVA ayant un DH de 99 mol%.¹⁰¹ Contrairement à l'étude menée par Macho et al., une diminution de la T_g est observée pour une augmentation de la quantité d'acétals de butyraldéhyde dans le polymère (Figure 41) : Pour 35 mol% de motifs hydroxyle, donc 65 mol% d'acétalisation, la T_g est de 72 °C contre 97 °C pour le PVA. Cette différence entre les deux études provient du DH du PVA : Macho et al. utilisent un PVA ayant un DH de 84 mol% qui, simultanément à la réaction d'acétalisation, est hydrolysé et ramené à un DH proche de 100 mol%.

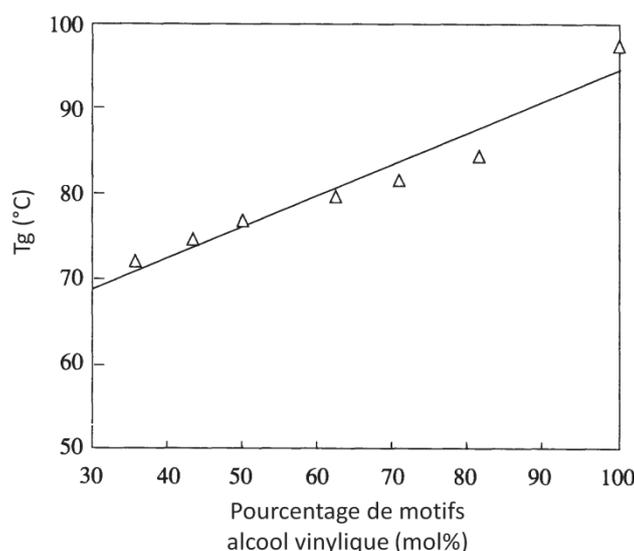


Figure 41 : Evolution de la T_g d'un PVA modifié par le butyraldéhyde en fonction du pourcentage de motifs alcool vinyliques résiduels.¹⁰¹

Rostagno et al. ont utilisé plusieurs homologues du benzaldéhyde pour acétaliser un PVA (DH=98 mol%) à des taux compris entre 54 et 75 mol%.⁹⁷ Les PVAs acétalisés disposent de températures de transition vitreuse plus élevées que le PVA (Figure 42). La structure de l'aldéhyde permet de faire varier la T_g entre 114 °C pour l'éthylvanilline et 157 °C pour le 4-hydroxybenzaldéhyde contre 75 °C dans le cas du PVA non modifié.

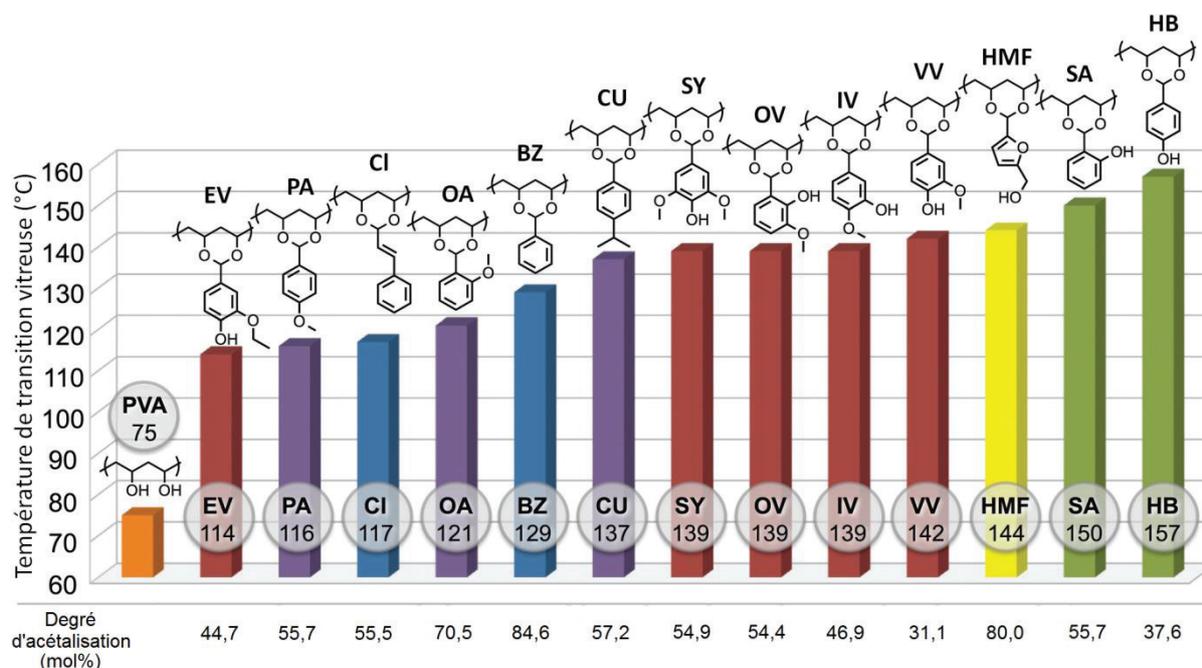


Figure 42 : Effet de l'acétalisation du PVA par plusieurs dérivés du benzaldéhyde sur la température de transition vitreuse du polymère final.⁹⁷

La dégradation des PVA acétalisés dépend également de la structure chimique du réactif utilisé pour la réaction. Dans le cas des dérivés du benzaldéhyde étudiés, l'acétalisation à des taux proches de 70 mol% diminue la stabilité thermique du PVA initial (DH=80 mol%) : l'acétalisation par le benzaldéhyde est celle qui impacte le plus les propriétés du PVA avec une diminution de l'onset de dégradation d'environ 100 °C (Figure 43).

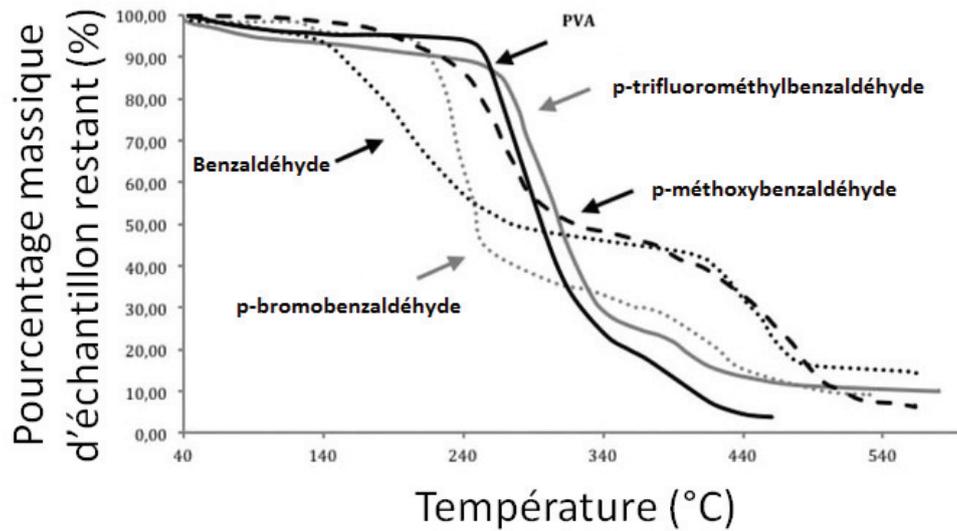


Figure 43 : Courbe ATG de PVA (DH=80 mol%) acétalisé par plusieurs dérivés du benzaldéhyde à des taux proches de 70 mol%.⁹⁷

De même, l'effet de l'acétalisation sur la dégradation des PVAs a été suivi par Zhou et al. par ATG (Figure 44).¹⁰¹ L'augmentation du degré d'acétalisation améliore graduellement la résistance à la dégradation du PVA : en effet, le PVA non acétalisé est dégradé à environ 45 % à 350 °C alors que le PVA acétalisé à 71,4 mol% n'est pas dégradé à la même température. En revanche, une diminution progressive de l'onset de dégradation de 280 à 260 °C est observée jusqu'à un degré d'acétalisation de 50,1 mol% mais la cause du phénomène n'a pas été étudiée par les auteurs.

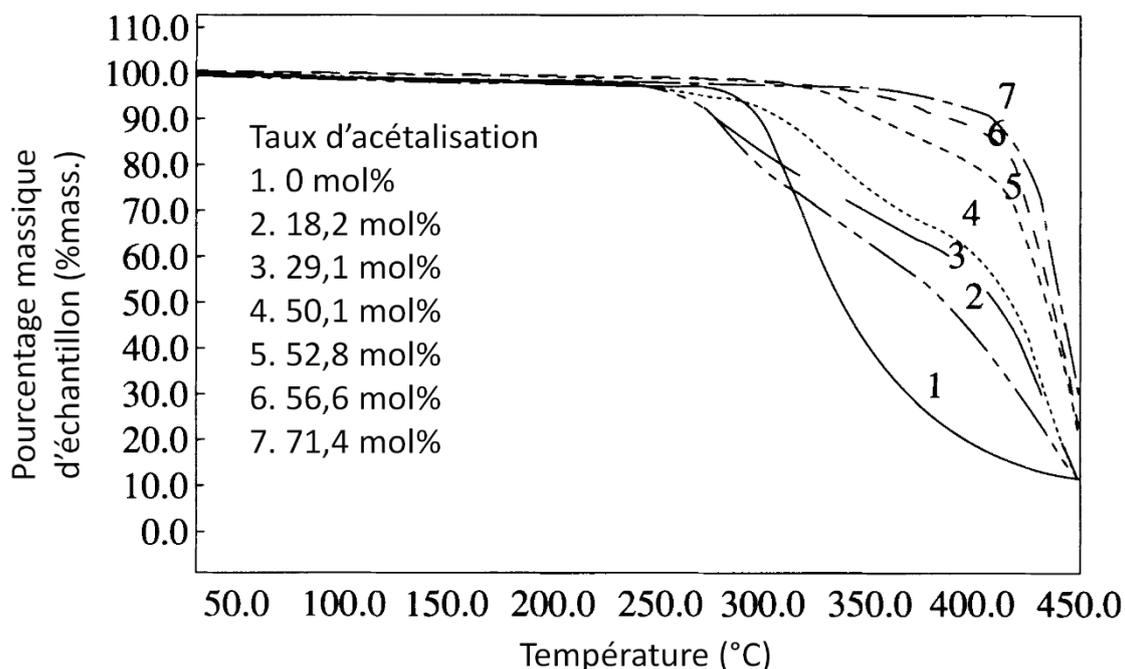


Figure 44 : Courbe ATG d'un PVA acétalisé par le butyraldéhyde pour différents taux d'acétalisation.¹⁰¹

Il est important de noter que l'ensemble des études concernant l'acétalisation du PVA détaillent rarement les températures de fusion, de cristallisation et les taux de cristallinité des PVAs modifiés.

Wang et al. ont réalisé des expériences de DSC sur des fibres de PVA de DH supérieur à 99 mol% modifié par le formaldéhyde à un taux de modification compris entre 1,6 et 8,7 mol% (Tableau 12). L'acétalisation du PVA entraîne une diminution de la cristallinité et de la température de fusion (T_f) du polymère : pour un taux de modification de 8,7 mol%, la cristallinité du PVA diminue de 20 %, la T_f de 39 °C et la largeur du pic de fusion augmente de 9 °C.

Tableau 12 : Evolution de la cristallinité, de la température de fusion et de la largeur de pic de fusion de fibres de PVA de DH>99 mol% acétalisé par le formaldéhyde à des taux allant de 1,6 à 8,7 mol%.¹⁰²

Taux d'acétalisation (mol%)	Taux de cristallinité (%)	T_f (°C)	Largeur du pic de fusion (°C)
0	54,4	234,1	17,6
1,6	53,8	228,4	19,8
4,5	43,8	214,6	21,8
8,7	35,9	195,1	26,4

Toncheva et al. ont suivi l'évolution du degré de gonflement à l'eau liquide (défini comme le rapport de la masse du polymère plongé dans l'eau sur celle du polymère sec) de PVAs acétalisés par l'acétaldéhyde, le propionaldéhyde et le butyraldéhyde (Tableau 13).¹⁰⁰ Le degré de gonflement varie selon le type d'aldéhyde utilisé et le taux d'acétalisation. Quel que soit l'aldéhyde utilisé, le degré de gonflement diminue avec l'augmentation du taux d'acétalisation. Pour un PVA modifié par le propionaldéhyde, le degré de gonflement passe de 46 à 22 % pour des taux d'acétalisation respectifs de 45 et 73 mol%. Le degré de gonflement augmente avec la longueur de l'aldéhyde utilisé pour la réaction : à taux de modification égal (45 mol%), le degré de gonflement est de 46 % pour le PVA modifié par le propionaldéhyde et de 75 % pour le PVA modifié par le butyraldéhyde.

Tableau 13 : Suivi du degré de gonflement de PVA acétalisé selon l'aldéhyde utilisé et le taux d'acétalisation.¹⁰⁰

Aldéhyde utilisé	Taux d'acétalisation (mol%)	Degré de gonflement (%)
Acétaldéhyde	55	34
Acétaldéhyde	60	28
Propionaldéhyde	45	46
Propionaldéhyde	73	22
Butyraldéhyde	45	75

Shiomi et al. ont étudié les propriétés de surface d'un PVA de DH=98-98,8 mol% acétalisé par plusieurs aldéhydes (butyraldéhyde, octanal, lauryl aldéhyde) à des degrés d'acétalisation compris entre 12,8 mol% et 36,1 mol%.³⁸ Les auteurs ont également comparé leur méthode de calcul inspirée de Matsunaga et al. avec la méthode de calcul classique de γ_s^d et γ_s^p (Tableau 14) en calculant γ_s^p par l'Equation 28.

Tableau 14 : Energies de surface et composantes associées calculées par Shiomi et al. pour des PVAs acétalisés par plusieurs aldéhydes à différents degrés d'acétalisation.³⁸

Agent modifiant	Degré d'acétalisation (mol%)	γ_s^d (mN.m ⁻¹)	I_{sw} (mN.m ⁻¹)	γ_s^p (mN.m ⁻¹)	γ_s (mN.m ⁻¹)
-	0	32	27	11,9	44
Butyraldéhyde	12,8	28	22	8,3	36
Butyraldéhyde	19,3	27	18	5,6	33
Butyraldéhyde	30,8	24	17	4,7	17
Butyraldéhyde	36,1	23	14	3,3	26
Octanal	14,9	24	8,9	1,3	25
Octanal	23,4	20	8,5	1,2	21
Octanal	32,7	18	7,0	0,8	18
Lauryl aldéhyde	13,6	16	7,0	0,8	17
Lauryl aldéhyde	22,1	14	6,5	0,7	15
Lauryl aldéhyde	31,1	14	6,0	0,6	14

$$I_{sw} = 2(\gamma_s^p \cdot \gamma_w^p)^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

Quel que soit l'aldéhyde utilisé, γ_s^d , γ_s^p , I_{sw} et γ_s diminuent avec l'augmentation du taux de modification. Par exemple, dans le cas de l'acétalisation par le butyraldéhyde, le γ_s^p du PVA passe de 11,9 à 3,3 mN.m⁻¹ pour le PVA modifié à 36,1 mol%. Pour les aldéhydes à plus longues chaînes carbonées étudiés (l'octanal et le lauryl aldéhyde), le changement de propriétés de surface est plus marqué et se produit à un degré de modification plus faible qu'avec le butyraldéhyde : à 12,8 mol% de modification par le butyraldéhyde, la valeur de γ_s^p est de 8,3 mN.m⁻¹ alors qu'à 13,6 mol% de modification par le lauryl aldéhyde, γ_s^p est égal à 0,8 mN.m⁻¹.

Les auteurs ont calculé un γ_s du PVA modifié à 36,1 mol% par le butyraldéhyde à 26 contre 17 mN.m⁻¹ pour un PVA modifié à 30,8 mol%, ce qui va à l'encontre de l'augmentation de l'hydrophobicité de la surface par la modification. Ce résultat surprenant est attribué par les auteurs au fait que le modèle permettant de calculer γ_s et γ_s^p n'est pas toujours adapté aux systèmes comportant des liaisons hydrogène.

3. Conclusion

Le PVA est un polymère semi-cristallin synthétisé en deux étapes : premièrement, la polymérisation de l'acétate de vinyle qui va déterminer la structure de sa chaîne principale

(masse molaire, tacticité, sous-structures) ; deuxièmement, l'alcoolyse du PVAc qui va déterminer son DH ainsi que la répartition des groupements acétyle restants. Ainsi, la voie de synthèse des PVAs va impacter la structure chimique et donc les propriétés du PVA. Les structures des chaînes de PVA (DH, masse molaire, tacticité, sous-structures) peuvent être étudiées par plusieurs techniques de spectroscopie (RMN, IR, Raman). De même, plusieurs techniques ont montré leur utilité dans la caractérisation des propriétés de surface (angles de contact), de la dégradation (ATG, couplage ATG et GC), et de la microstructure (DRX, DSC).

Les propriétés des solutions des PVAs ont largement été étudiées. La solubilité des PVAs dépend essentiellement du DH : un PVA de DH inférieur à 70 mol% est insoluble dans l'eau et un PVA de DH supérieur à 97 mol% n'est soluble dans l'eau qu'après une étape de dissolution à 90 °C avec une durée de solubilisation optimale d'environ 1 h. D'autre part, le comportement des solutions aqueuses de PVA dépend essentiellement du DH et de la masse molaire des PVAs, et, plus précisément, de la balance entre les liaisons hydrogène intermoléculaires, intramoléculaires, et avec l'eau. Tout paramètre pouvant jouer sur cette balance (concentration en polymère, en sel) va impacter l'organisation en solution des macromolécules de PVA ainsi que le comportement rhéologique des solutions de PVA.

Le PVA étant porteur de nombreux groupements hydroxyle réactifs le long de sa chaîne, un grand nombre de travaux ont étudié la modification de ses propriétés par modification chimique des groupements hydroxyle. Parmi les différentes réactions de modification du PVA possibles, l'acétalisation, réaction d'un aldéhyde sur deux alcools, a été largement étudiée, que ce soit sur des molécules simples afin de déterminer quelles structures moléculaires pour l'aldéhyde et les alcools ou le diol sont les plus réactives, ou sur le PVA et des molécules modèles du PVA afin de déterminer des ordres de réaction, des constantes cinétiques ou des constantes d'équilibre pour des réactions spécifiques. L'impact de l'acétalisation du PVA sur ses propriétés a été étudié sur plusieurs aspects : les propriétés en solution, rhéologiques et notamment la solubilité des PVAs apparaissent évoluer avec le degré d'acétalisation de manière similaire à leur évolution avec la diminution du DH, et l'évolution est d'autant plus brutale que l'aldéhyde utilisé pour la modification est hydrophobe. Les propriétés thermiques et d'hydrophobicité de surface des PVAs peuvent être améliorées notablement par acétalisation, mais leur amélioration nécessite des degrés

d'acétalisation élevés (>10 mol% pour les propriétés de surface et >50 mol% pour les propriétés thermiques) et se produit également plus rapidement avec des aldéhydes encombrants et très hydrophobes.

Dans l'ensemble des études d'acétalisation du PVA détaillées, il est possible d'observer plusieurs tendances à propos des conditions de réaction :

- Le taux de modification ne descend jamais en dessous de 1 mol%, et même lorsque ce taux est atteint, il ne correspond pas à celui visé, mais à un taux atteint en cours de réaction ou dû à un mauvais rendement de réaction.
- Le DH des PVAs utilisés est généralement supérieur à 97 mol%.
- Les aldéhydes utilisés sont solubles ou partiellement solubles dans le solvant de réaction. Ceux utilisés en milieu aqueux possèdent, hormis le furfural, de courtes chaînes carbonées (moins de 4 carbones).
- Les temps de réaction dépassent majoritairement les 3 heures de réaction.
- Les concentrations en PVA, même si certaines informations sont manquantes, dépassent assez rarement les 8 % massique.

Contrairement à ces conditions utilisées classiquement, l'étude réalisée dans ce travail de thèse se focalise sur une acétalisation de PVA en milieu aqueux en moins d'1h30 à des pH compris entre 1 et 3, et pour des concentrations initiales en aldéhyde comprises entre 0,33 mol% et 2 mol%. De plus, l'aldéhyde utilisé est insoluble dans l'eau, la modification se fait donc en milieu hétérogène. Le procédé utilisé peut donc être considéré comme un procédé mettant en jeu une chimie de modification verte, respectueuse de l'environnement, se déroulant rapidement, en une étape, sans purification, et dans l'eau, ce qui est un avantage notable pour l'application du polymère en papeterie.

Avant d'étudier de façon détaillée la réaction d'acétalisation avec les conditions définies ci-dessus et son impact sur les propriétés du polymère en solution et à l'état solide, nous allons, dans le chapitre suivant, présenter les matériaux sélectionnés pour notre étude.

4. Références

- (1) Okaya, T. General Properties of Polyvinyl Alcohol in Relation to Its Applications. In *Polyvinyl Alcohol Developments*; C. A. Finch, **1992**; pp 1–30.
- (2) Marten, F. L.; Zvanut, C. W. Manufacture of Polyvinyl Acetate for Polyvinyl Alcohol. In *Polyvinyl Alcohol Developments*; C. A. Finch, **1992**; pp 31–56.
- (3) Marten, F. L.; Zvanut, C. W. Hydrolysis of Polyvinyl Acetate to Polyvinyl Alcohol. In *Polyvinyl Alcohol Developments*; C. A. Finch, **1992**; pp 57–76.
- (4) Pritchard, J. G. *Poly(Vinyl Alcohol) Basic Properties and Uses*, Gordon & Breach, Science Publishers, Ltd.; Morawetz H., **1970**; Vol. 4.
- (5) Moritani, T.; Kuruma, I.; Shibatani, K.; Fujiwara, Y. Tacticity of Poly(vinyl Alcohol) Studied by Nuclear Magnetic Resonance of Hydroxyl Protons. *Macromolecules* **1972**, 5 (5), 577–580.
- (6) Ramey, K. C.; Field, N. D. Tacticity of Poly(vinyl Alcohol) and Poly(vinyl Trifluoroacetate) by NMR. *J. Polym. Sci. [B]* **1965**, 3 (1), 63–67.
- (7) Tonelli, A. E. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts of Poly(vinyl Alcohol). *Macromolecules* **1985**, 18 (6), 1086–1090.
- (8) Wu, T. K.; Ovenall, D. W. Proton and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Poly(vinyl Alcohol). *Macromolecules* **1973**, 6 (4), 582–584.
- (9) Wu, T. K.; Sheer, M. L. Carbon-13 NMR Determination of Pentad Tacticity of Poly(vinyl Alcohol). *Macromolecules* **1977**, 10 (3), 529–531.
- (10) Nakano, T.; Makita, K.; Okamoto, Y. Stereochemistry of Free-Radical Polymerization of Bulky Vinyl Esters. *Polym. J.* **1998**, 30 (8), 681–683.
- (11) Fujii, K.; Ukida, J.; Matsumoto, M. Hydrolyses of Polyvinyl Acetals Derived from Polyvinyl Alcohols of Various Tacticities. *Makromol. Chem.* **1963**, 65 (1), 86–90.
- (12) Fujii, K.; Ukida, J. Observations on the Infrared Absorption Band of Polyvinyl Alcohol at 916 cm⁻¹. *Makromol. Chem.* **1963**, 65 (1), 74–80.
- (13) Fujii, K. Tacticity And Infrared Spectra Of Polyvinyl(Acetate). *J. polym. sci., C Polym. Lett.* **1967**, 5 (7), 551–556.
- (14) Fujii, K. Stereochemistry of Poly (Vinyl Alcohol). *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **1971**, 5 (1), 431–540.
- (15) Mansur, H. S.; Sadahira, C. M.; Souza, A. N.; Mansur, A. A. P. FTIR Spectroscopy Characterization of Poly (Vinyl Alcohol) Hydrogel with Different Hydrolysis Degree and Chemically Crosslinked with Glutaraldehyde. *Mater. Sci. Eng. C* **2008**, 28 (4), 539–548.
- (16) Tang, S.; Zou, P.; Xiong, H.; Tang, H. Effect of Nano-SiO₂ on the Performance of Starch/Polyvinyl Alcohol Blend Films. *Carbohydr. Polym.* **2008**, 72 (3), 521–526.
- (17) Badr, Y. A.; Abd El-Kader, K. M.; Khafagy, R. M. Raman Spectroscopic Study of CdS, PVA Composite Films. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 92 (3), 1984–1992.
- (18) Cooney, T. F.; Wang, L.; Sharma, S. K.; Gauldie, R. W.; Montana, A. J. Raman Spectral Study of Solid and Dissolved Poly(vinyl Alcohol) and Ethylene-Vinyl Alcohol Copolymer. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1994**, 32 (7), 1163–1174.
- (19) Amiya, S.; Uetsuki, M. Microstructures in Poly(vinyl Alcohol-Co-Crotonic Acid) Studied by Proton-NMR and Carbon-13-NMR. *Macromolecules* **1982**, 15 (1), 166–170.
- (20) Budhlall, B. M.; Landfester, K.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L.; Klein, A.; El-Aasser, M. S. Characterization of Partially Hydrolyzed Poly(vinyl Alcohol). Effect of Poly(vinyl

- Alcohol) Molecular Architecture on Aqueous Phase Conformation. *Macromolecules* **2003**, *36* (25), 9477–9484.
- (21) Budhlall, B. M.; Landfester, K.; Nagy, D.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L.; Sagl, D.; Klein, A.; El-Aasser, M. S. Characterization of Partially Hydrolyzed Poly(vinyl Alcohol). I. Sequence Distribution via ^1H and ^{13}C -NMR and a Reversed-Phased Gradient Elution HPLC Technique. *Macromol. Symp.* **2000**, *155* (1), 63–84.
- (22) Inoue, Y.; Nishioka, A.; Chûjô, R. Carbon-13 Spin-Lattice Relaxation Study of Linear Polymers in Solution. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1973**, *11* (11), 2237–2252.
- (23) Morishima, Y.; Imuro, H.; Irie, Y.; Nozakura, S. Determination of the Short-Chain Branching in Poly(vinyl Alcohol) by NMR. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1975**, *13* (3), 157–160.
- (24) Moritani, T.; Fujiwara, Y. ^{13}C - and ^1H -NMR Investigations of Sequence Distribution in Vinyl Alcohol-Vinyl Acetate Copolymers. *Macromolecules* **1977**, *10* (3), 532–535.
- (25) Ovenall, D. W. Microstructure of Poly(vinyl Alcohol) by 100-MHz Carbon-13 NMR. *Macromolecules* **1984**, *17* (8), 1458–1464.
- (26) Van der Velden, G.; Beulen, J. 300-MHz Proton NMR and 25-MHz Carbon-13 NMR Investigations of Sequence Distributions in Vinyl Alcohol-Vinyl Acetate Copolymers. *Macromolecules* **1982**, *15* (4), 1071–1075.
- (27) Vercauteren, F. F.; Donners, W. A. B. A ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Study of the Microstructure of Poly(vinyl Alcohol). *Polymer* **1986**, *27* (7), 993–998.
- (28) Thomas, P.; Guerbois, J.-P.; Russell, G.; Briscoe, B. FTIR Study of the Thermal Degradation of Poly(vinyl Alcohol). *J. Therm. Anal. Calorim.* **2001**, *64* (2), 501–508.
- (29) Holland, B. J.; Hay, J. N. The Thermal Degradation of Poly(vinyl Alcohol). *Polymer* **2001**, *42* (16), 6775–6783.
- (30) Tsuchiya, Y.; Sumi, K. Thermal Decomposition Products of Poly(vinyl Alcohol). *J. Polym. Sci. [A1]* **1969**, *7* (11), 3151–3158.
- (31) Tubbs, R. K. Melting Point and Heat of Fusion of Poly(vinyl Alcohol). *J. Polym. Sci. A* **1965**, *3* (12), 4181–4189.
- (32) Rwei, S.-P.; Jue, Z.-F.; Chiang, W.-Y.; Chen, J.-H.; Chen, Y.-H. Characterization of Melt Spinnability of Ethylene Vinyl Alcohol Copolymers. *Text. Res. J.* **2016**, *86* (11), 1191–1201.
- (33) Jelinska, N.; Kalmins, M.; Tupureina, V.; Dzene, A. Poly(vinyl Alcohol)/Poly(vinyl Acetate) Blend Films. *Sci J Riga Techn Univ* **2010**, *21*, 55–61.
- (34) Clémenson, S.; David, L.; Espuche, E. Structure and Morphology of Nanocomposite Films Prepared from Polyvinyl Alcohol and Silver Nitrate: Influence of Thermal Treatment. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2007**, *45* (13), 2657–2672.
- (35) Bunn, C. W. Crystal Structure of Polyvinyl Alcohol. *Nature* **1948**, *161* (4102), 161929a0.
- (36) Takahashi, M.; Tashiro, K.; Amiya, S. Crystal Structure of Ethylene–Vinyl Alcohol Copolymers. *Macromolecules* **1999**, *32* (18), 5860–5871.
- (37) Ray, B. R.; Anderson, J. R.; Scholz, J. J. Wetting of Polymer Surfaces. I. Contact Angles of Liquids on Starch, Amylose, Amylopectin, Cellulose and Polyvinyl Alcohol. *J. Phys. Chem.* **1958**, *62* (10), 1220–1227.
- (38) Shiomi, T.; Nishioka, S.; Tezuka, Y.; Imai, K. Surface Free Energy of Poly(vinyl Alcohol) Modified with Alkyl Groups. *Polymer* **26** (3), 429–432.
- (39) Matsunaga, T.; Ikada, Y. Dispersive Component of Surface Free Energy of Hydrophilic Polymers. *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, No. 84, 8–13.

- (40) Mowiol Polyvinyl Alcohol. Clariant GmbH 1999.
- (41) Lewandowska, K.; Staszewska, D. U.; Bohdanecký, M. The Huggins Viscosity Coefficient of Aqueous Solution of Poly(vinyl Alcohol). *Eur. Polym. J.* **2001**, *37* (1), 25–32.
- (42) Satokawa, Y.; Shikata, T. Hydration Structure and Dynamic Behavior of Poly(vinyl Alcohol)s in Aqueous Solution. *Macromolecules* **2008**, *41* (8), 2908–2913.
- (43) Beresniewicz, A. The Relations between Intrinsic Viscosity and Molecular Weight for Partially Alcoholized Polyvinyl Acetates. *J. Polym. Sci.* **1959**, *39* (135), 63–79.
- (44) Nakajima, A.; Furudachi, M. Determination of Molecular Weights of PVA by Osmometry. *Kobunshi Kagaku* **1949**, *6*, 460.
- (45) Matsumoto, M.; Ohyanagi, Y. Viscosity-Molecular-Weight Relations of Poly (Vinyl Acetate) and Poly (Vinyl Alcohol). *Kobunshi Kagaku* **1960**, *17*, 17.
- (46) Elias, H. G. Konstitution Und Lösungseigenschaften von Makromolekülen. III. Zur Bestimmung Des Molekulargewichtes Aus STAUDINGER-index Und Konstitution. *Macromol. Chem. Phys.* **1962**, *54*, 78.
- (47) Flory, P. J. *Principles of Polymer Chemistry*; Cornell University Press, 1953.
- (48) Li, H.; Zhang, W.; Xu, W.; Zhang, X. Hydrogen Bonding Governs the Elastic Properties of Poly(vinyl Alcohol) in Water: Single-Molecule Force Spectroscopic Studies of PVA by AFM. *Macromolecules* **2000**, *33* (2), 465–469.
- (49) Finch, C. A. *Polyvinyl Alcohol: Developments*, Wiley.; 1992.
- (50) Rošić, R.; Pelipenko, J.; Kristl, J.; Kocbek, P.; Bešter-Rogač, M.; Baumgartner, S. Physical Characteristics of Poly (Vinyl Alcohol) Solutions in Relation to Electrospun Nanofiber Formation. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (2), 290–298.
- (51) Geissler, E.; Horkay, F.; Hencht, A.-M. Osmotic and Scattering Properties of Chemically Crosslinked Poly (Vinyl Alcohol) Hydrogels. *Macromolecules* **1991**, *24* (22), 6006–6011.
- (52) Otsuka, E.; Sugiyama, M.; Suzuki, A. Network Microstructure of PVA Cast Gels Observed by SAXS Measurements. *J. Phys. Conf. Ser.* **2010**, *247* (1), 012043.
- (53) Scholtens, B. J. R.; Bijsterbosch, B. H. Molecular Architecture and Physicochemical Properties of Some Vinyl Alcohol-Vinyl Acetate Copolymers. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1979**, *17* (10), 1771–1787.
- (54) Eagland, D.; Maitland, D. J.; Crowther, N. J.; Titterton, W. L. ¹H Nuclear Magnetic Resonance Studies of the Conformation of Poly(vinyl Alcohol/Vinyl Acetate) Copolymers in Deuterium Oxide Solutions as a Function of Temperature. *Polymer* **1994**, *35* (16), 3398–3401.
- (55) Crowther, N. J.; Eagland, D. The Volumetric Behaviour of Poly(vinyl Alcohol) in Aqueous Solution. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1986**, *82* (9), 2791–2799.
- (56) Eagland, D.; Crowther, N. J. Hydrophobic Interactions in Dilute Solutions of Poly(vinyl Alcohol). *Faraday Symp. Chem. Soc.* **1982**, *17* (0), 141–160.
- (57) Gao, H.-W.; Yang, R.-J.; He, J.-Y.; Yang, L. Rheological Behaviors of PVA/H₂O Solutions of High-Polymer Concentration. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116* (3), 1459–1466.
- (58) Tadros, T. F.; Vincent, B. The Influence of Electrolytes on the Adsorption of Poly(vinyl Alcohol) on Polystyrene Particles and on the Stability of the Polymer-Coated Particles. *J. Colloid Interface Sci.* **1979**, *72* (3), 505–514.
- (59) Briscoe, B.; Luckham, P.; Zhu, S. The Effects of Hydrogen Bonding upon the Viscosity of Aqueous Poly(vinyl Alcohol) Solutions. *Polymer* **2000**, *41* (10), 3851–3860.

- (60) Braun, D.; Walter, E. Zur Alterung von wäßrigen Polyvinylalkohollösungen. *Colloid Polym. Sci.* **1980**, *258* (4), 376–378.
- (61) Matsuo, V. T.; Inagaki, H. Über Den Lösungszustand Des Polyvinylalkohols in Wasser I. Mitt.: Metastabiler Zustand Der Lösung. *Makromol. Chem.* **1962**, *53* (1), 130–144.
- (62) Matsumoto, M.; Ohyanagi, Y. Gelation Velocity of Aqueous Solutions of Polyvinyl Alcohol. *J. Polym. Sci.* **1957**, *26* (114), 389–391.
- (63) Štern, P.; Prokopová, E.; Quadrat, Q. Rheological Investigation of Aqueous Solutions of Poly(vinyl Alcohol) during Aging II. Influence of Experimental Conditions on Dissolution and Aging. *Colloid Polym. Sci.* **1987**, *265* (3), 234–238.
- (64) Fujishige, S. Anomalous Behavior of the Extinction Angle of Moderately Concentrated Polyvinylalcohol-Water Solutions. *J. Colloid Sci.* **1958**, *13*, 193–197.
- (65) Prokopová, E.; Štern, P.; Quadrat, O. Rheological Investigation of Aqueous Solutions of Poly(vinyl Alcohol) during Ageing. *Colloid Polym. Sci.* **1985**, *263* (11), 899–904.
- (66) Wuts, P. G. M.; Greene, T. W. *Greene's Protective Groups in Organic Synthesis*; John Wiley & Sons, 2006.
- (67) Meskens, F. A. J. Methods for the Preparation of Acetals from Alcohols or Oxiranes and Carbonyl Compounds. *Synthesis* **1981**, *1981* (07), 501–522.
- (68) Adkins, H.; Broderick, A. E. The Rate Of Synthesis And Hydrolysis Of Certain Acetals. *J. Am. Chem. Soc.* **1928**, *50* (1), 178–185.
- (69) Hodge, P.; Waterhouse, J. Preparation of a Polymer-Supported Diol and Its Use in Isolating Aldehydes and Ketones from Mixtures and as a Protecting Group for Aldehydes and Ketones. *J. Chem. Soc. [Perkin 1]* **1983**, *0* (0), 2319–2323.
- (70) Anderson, L. C.; Pinnick, H. W. Preparation of Carboxylic Acids from Protected Aldehydes. *J. Org. Chem.* **1978**, *43* (17), 3417–3418.
- (71) Mahadevan, V. Reactions of Fatty Aldehydes with Fatty Alcohols: Formation of Acetals, Hemiacetals and Alk-1-Enyl Alkyl Ethers. *Lipids* **1970**, *5* (6), 563–565.
- (72) Olah, G. A.; Narang, S. C.; Meidar, D.; Salem, G. F. Catalysis by Solid Superacids; 81. Improved Nafion-H2 Perfluorinated Resinsulfonic Acid-Catalyzed Preparation of Dimethyl Acetals and Ethylenedithioacetals, and Hydrolysis of Dimethyl Acetals. *Synthesis* **1981**, *1981* (04), 282–283.
- (73) TAYLOR, E. C.; CHIANG, C.-S. Trimethyl Orthoformate Absorbed on the Montmorillonite Clay K-10; an Effective Reagent for Acetal Formation. *Synthesis* **1977**, *1977* (07), 467–467.
- (74) Ponde, D. E.; Deshpande, V. H.; Bulbule, V. J.; Sudalai, A. Selective Catalytic Transesterification, Transthiolesterification, and Protection of Carbonyl Compounds over Natural Kaolinitic Clay. *J. Org. Chem.* **1998**, *63* (4), 1058–1063.
- (75) Tateiwa, J.; Horiuchi, H.; Uemura, S. Ce³⁺-Exchanged Montmorillonite (Ce³⁺-Mont) as a Useful Substrate-Selective Acetalization Catalyst. *J. Org. Chem.* **1995**, *60* (13), 4039–4043.
- (76) Li, Y.; Zhang, X.; Ren, T.; Zhou, J. New Catalytic Methods for the Preparation of Acetals from Alcohols and Aldehydes. *Synth. Commun.* **2006**, *36* (12), 1679–1685.
- (77) Krompiec, S.; Penkala, M.; Szczubiałka, K.; Kowalska, E. Transition Metal Compounds and Complexes as Catalysts in Synthesis of Acetals and Orthoesters: Theoretical, Mechanistic and Practical Aspects. *Coord. Chem. Rev.* **2012**, *256* (17), 2057–2095.
- (78) Adams, E. W.; Adkins, H. Catalysis In Acetal Formation¹. *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47* (5), 1358–1367.

- (79) Hartung, W. H.; Adkins, H. Affinity, Reactivity And Structure In Acetal Formation. II. *J. Am. Chem. Soc.* **1927**, *49* (10), 2517–2524.
- (80) Minné, N.; Adkins, H. Structure of Reactants and the Extent of Acetal Formation. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55* (1), 299–309.
- (81) Adkins, H.; Adams, E. W. The Relation Of Structure, Affinity And Reactivity In Acetal Formation. I1. *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47* (5), 1368–1381.
- (82) Fife, T. H.; Jao, L. K. Substituent Effects in Acetal Hydrolysis. *J. Org. Chem.* **1965**, *30* (5), 1492–1495.
- (83) Fujii, K.; Shibatani, K.; Fujiwara, Y.; Ohyanagi, Y.; Ukida, J.; Matsumoto, M. NMR Spectra of Poly(vinyl Formal) and Its Model Compounds. *J. Polym. Sci. [B]* **1966**, *4* (10), 787–790.
- (84) Gousse, C.; Gandini, A. Acetalization of Polyvinyl Alcohol with Furfural. *Eur. Polym. J.* **1997**, *33* (5), 667–671.
- (85) Nakamura, N.; Suzuki, K. Study on Ketalization Reaction of Poly(vinyl Alcohol) by Ketones. IX. Kinetic Study on Acetalization and Ketalization Reaction of 1,3-Butanediol as a Model Compound for Poly(vinyl Alcohol). *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1997**, *35* (9), 1719–1731.
- (86) Smets, G.; Petit, B. Kinetics of Acetalization of Polyvinyl Alcohol and of Hydrolysis of Acetalized Polyvinyl Alcohol. *Makromol. Chem.* **1959**, *33* (1), 41–54.
- (87) Nakamura, N.; Suzuki, K. Study on Ketalization Reaction of Poly(vinyl Alcohol) by Ketones. VIII. Kinetic Study on Acetalization and Ketalization Reactions of Poly(vinyl Alcohol). *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1996**, *34* (16), 3319–3328.
- (88) Flory, P. J. Intramolecular Reaction between Neighboring Substituents of Vinyl Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61* (6), 1518–1521.
- (89) Raghavendrchar, P.; Chanda, M. Neighbouring Group Effect on the Kinetics of Acetalisation of Poly(vinyl Alcohol). *Eur. Polym. J.* **1983**, *19* (5), 391–397.
- (90) Sinitsyna, G. M.; Vlodayets, I. N. Kinetics of Heterogeneous Acetalation of Condensed Structures in Polyvinylformal. *Polym. Sci. USSR* **1968**, *10* (6), 1437–1449.
- (91) Shibatani, K.; Fujii, K. Reaction of Poly(vinyl Alcohol) with Formaldehyde and Polymer Stereoregularity. Model Compounds. *J. Polym. Sci. [A1]* **1970**, *8* (7), 1647–1656.
- (92) Uhlich, T.; Tomaschewski, G.; Komber, H. Synthesis of a Hydrophobised and Photocrosslinkable Prepolymer Based on Poly(vinyl Alcohol). *React. Funct. Polym.* **1995**, *28* (1), 55–60.
- (93) Shibatani, K.; Fujii, K.; Ōyanagi, Y.; Ukida, J.; Matsumoto, M. Relationship between Stereostructure of Poly(vinyl Alcohol) and Its Acetalization Reaction. *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **1968**, *23* (2), 647–654.
- (94) Eliel, E. L.; Knoeber, S. M. Conformational Analysis. XVI. 1, 3-Dioxane. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (13), 3444–3458.
- (95) Chetri, P.; Dass, N. N. Preparation of Poly(vinyl Formal) of High Acetalization. *Polymer* **1997**, *38* (15), 3951–3956.
- (96) Fernández, M. D.; Fernández, M. J.; Hoces, P. Synthesis of Poly(vinyl Butyral)s in Homogeneous Phase and Their Thermal Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102* (5), 5007–5017.
- (97) Rostagno, M.; Shen, S.; Ghiviriga, I.; Miller, S. A. Sustainable Polyvinyl Acetals from Bioaromatic Aldehydes. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (34), 5049–5059.
- (98) Beal, K. F.; Thor, C. J. B. Water-Soluble Alkoxyacetals of Polyvinyl Alcohol. *J. Polym. Sci.* **1946**, *1* (6), 540–548.

Chapitre 1 : Bibliographie

- (99) Delattre, E.; Lemière, G.; Desmurs, J.-R.; Boulay, B.; Duñach, E. Poly(vinyl Alcohol) Functionalization with Aldehydes in Organic Solvents: Shining Properties of Poly(vinyl Acetals). *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (17), n/a-n/a.
- (100) Toncheva, V. D.; Ivanova, S. D.; Velichkova, R. S. Modified Poly(vinyl Acetals). *Eur. Polym. J.* **1992**, *28* (2), 191–198.
- (101) Zhou, Z. M.; David, D. J.; Macknight, W. J.; Karasz, F. E. Synthesis Characterization and Miscibility of Polyvinyl Butyrals of Varying Vinyl Alcohol Contents. *Turk. J. Chem.* **1997**, *21* (4), 229–238.
- (102) Wang, B.; Zhang, F.; Jiang, M.; Ye, G.; Xu, J. A Novel Method to Prepare Poly(vinyl Alcohol) Water-Soluble Fiber with Narrowly Dissolving Temperature Range. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125* (4), 2956–2962.
- (103) Rummyantsev, M.; Zelentsov, S. V.; Gushchin, A. V. Retardation Effect in Acetalization of Poly(vinyl Alcohol) with Butyraldehyde. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (6), 1698–1706.
- (104) Macho, V.; Fabíni, M.; Rusina, M.; Bobula, S.; Harustiak, M. Modified Poly(vinyl Alcohol) as a Dispersant in Suspension Polymerization of Vinyl Chloride: 3. Acetalized Poly(vinyl Alcohol). *Polymer* **1994**, *35* (26), 5773–5777.
- (105) Christova, D.; Ivanova, S.; Ivanova, G. Water-Soluble Temperature-Responsive Poly(vinyl Alcohol-Co-Vinyl Acetal)s. *Polym. Bull.* **2003**, *50* (5–6), 367–372.
- (106) Asahina, K. Developments in the Production and Applications of Polyvinyl Butyral and Other Polyvinyl Acetals. In *Polyvinyl Alcohol Developments*; C. A. Finch, 1992; pp 673–688.

CHAPITRE 2 : MATERIAUX ET METHODES

Dans ce chapitre, les données fournisseur des PVAs utilisés dans la suite de l'étude vont être présentées ainsi que les analyses structurales réalisées permettant d'accéder aux caractéristiques physico-chimiques et aux propriétés d'intérêt des polymères pour les études menées. Les aldéhydes utilisés seront également présentés. Les protocoles des d'acétalisation à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote qui ont été utilisés dans ces travaux seront enfin décrits. En revanche, la majorité des protocoles d'analyse et de caractérisation seront détaillés dans les chapitres expérimentaux concernés.

1. Matériaux utilisés

1.1. Alcool Polyvinylique (PVA)

Deux grades d'alcool polyvinylique ont été utilisés dans ces travaux. Le premier est le Vinylon 17-98, fourni par Wego. Les données fournisseur pour ce polymère qui se présente sous la forme de granulés sont les suivantes : la viscosité d'une solution à 4% massique de ce PVA est de 28-31 mPa.s, et son pH est compris entre 5 et 7. Le degré d'hydrolyse de ce PVA est compris entre 97 et 99 mol%. Le taux d'humidité résiduelle est de 5% au maximum et le taux de cendres est de 1,0 %. Ce PVA sera nommé PVA 17-98 dans l'étude. Le second possède une masse molaire moyenne plus faible que celle du PVA Vinylon 17-98. Il correspond au grade Mowiol 10-98 fourni par Kuraray. Les données fournisseur sont les suivantes : la viscosité d'une solution aqueuse à 4 % massique est de 9-11 mPa.s et son pH est compris entre 4,5 et 7. Le degré d'hydrolyse du PVA est compris entre 98 et 98,8 mol%. Le taux de cendres est de 0,5 %. Ce PVA sera nommé PVA 10-98 dans la suite de l'étude. Des caractérisations complémentaires ont été entreprises pour ces matériaux.

1.1.1. Caractérisation de la structure chimique

Les structures chimiques des PVAs 17-98 et 10-98 ont été caractérisées par RMN. Les spectres RMN ont été obtenus avec un spectromètre Bruker AVANCE III opérant à 400.1 MHz pour le ^1H et 100.6 MHz pour le ^{13}C , équipé d'une sonde 5 mm BBFO+. Les spectres sont obtenus dans le DMSO hexadeuté à 313 K pour les spectres ^1H et dans le D₂O à 323 K pour les spectres ^{13}C .

Les données calculées à partir des spectres ^1H (pour le PVA 17-98 uniquement) et ^{13}C des polymères (attributions détaillées en Figure 45 et Figure 46) et des Equations 3 à 17 présentées dans le chapitre bibliographique sont rassemblées dans le Tableau 15, le Tableau 16 et le Tableau 17. Dans le cas du PVA 10-98, l'analyse RMN ^1H n'a pas été utilisée car il a été observé sur le PVA 17-98 que cette analyse montre une précision moindre comparée à la RMN ^{13}C .

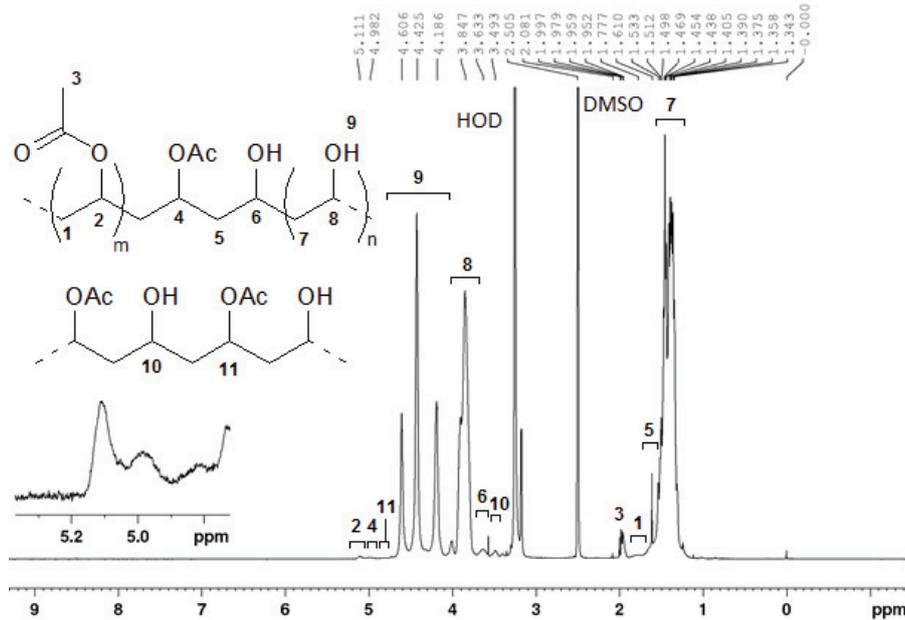


Figure 45 : Spectre RMN ^1H du PVA 17-98 et attribution des signaux utilisés pour la caractérisation des PVAs (313 K, DMSO- d_6)

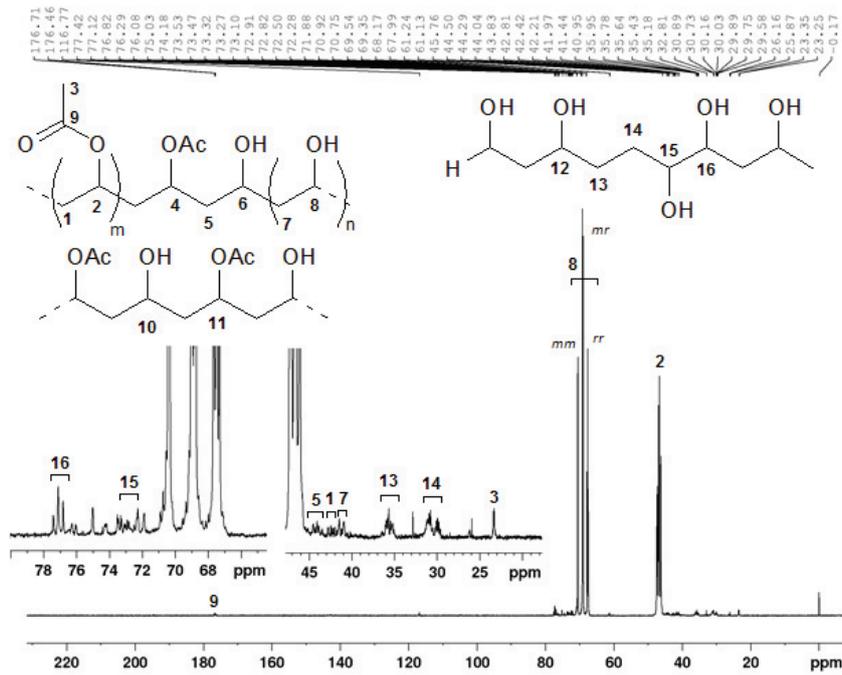


Figure 46 : Spectre RMN ¹³C du PVA 17-98 à 10 % massique et attribution des signaux utilisés pour la caractérisation des PVAs (323 K, D₂O, 6144 scans).

Tableau 15 : Caractérisation de la structure chimique du PVA 17-98 par RMN ¹H

PVA	Degré d'Hydrolyse (mol%)			Degré de randomisation	Longueur moyenne de séquence OH	Longueur moyenne de séquence Ac
	<i>Equation utilisée</i>					
	3	4	5	13	11	9
17-98	98,7	99,1	98,5	0,018	46,6	1,1

Tableau 16 : Caractérisation de la structure chimique des PVAs 17-98 et 10-98 par RMN ¹³C

PVA	Degré d'Hydrolyse (mol%)			Pourcentage d'unités 1,2-glycol (mol%)	Longueur moyenne de séquence OH	Longueur moyenne de séquence Ac
	<i>Equation utilisée</i>					
	6	7	8	14	12	10
17-98	99,1	99,1	99,3	1,7	165	1,3
10-98	97,9	98,3	98,3	1,8	59	1,3

Tableau 17 : Caractérisation de la tacticité des séquences OH des PVAs 17-98 et 10-98 par RMN ¹³C

PVA	Pourcentage de triades (%)		
	<i>mm</i>	<i>mr</i>	<i>rr</i>
17-98	23,4	49,1	27,5
10-98	23,1	49,2	27,8

La précision de l'analyse RMN n'est pas suffisamment élevée pour la caractérisation précise de la longueur moyenne de séquence hydroxyle dans notre étude car les PVAs étudiés contiennent très peu de groupements acétyle, ce qui peut entraîner un biais lors de l'intégration des signaux faibles leur correspondant et de leur comparaison à des signaux importants comme ceux des groupements hydroxyle. Pour les mêmes raisons, la précision des calculs de DH faits avec l'analyse RMN ¹H est moindre par rapport à celle de la RMN ¹³C.

L'ensemble des valeurs de DH mesurées pour le PVA 17-98 sont à la limite haute, voire, légèrement au-delà de la gamme donnée par le fournisseur. Dans le cas du PVA 10-98, les DH calculés sont plutôt en bas de la gamme de DH donnée par le fournisseur. La tacticité

des polymères correspond à celle de polymères statistiques.¹⁻³ Les pourcentages d'unités 1,2-glycol sont inférieurs à 2 mol%, comme attendu d'après la littérature.⁴⁻⁶

Une analyse SEC des PVAs 17-98 et 10-98 a été réalisée en calibration universelle dans l'eau afin de déterminer leurs masses molaires caractéristiques (Tableau 18) sur un système Agilent 1260 infinity. Deux colonnes ont été utilisées : une colonne PL Aquagel OH M 8 μm et une colonne PL OH H 8 μm , leur température étant maintenue à 30 °C et le débit d'échantillon étant fixé à 0,5 ml/min. Le système est équipé d'un détecteur UV Agilent 1260 Infinity MWD VL ($\lambda=280$ nm), d'un détecteur MALLS Wyatt Dawn Heleos II (laser $\lambda=664$ nm, cellule fused Silica), d'un réfractomètre Wyatt Optilab T-rex dont $\lambda=658$ nm (thermostaté à 25°C). Les résultats des analyses sont exploités via le logiciel ASTRA 6. Au préalable, l'indice de réfraction différentiel du PVA 17-98 dans l'eau a été déterminé à 0,158 mL.g⁻¹ (à comparer à 0,1501 mL.g⁻¹ pour un PVA de DH=98 mol% par Nagy et al.).⁷ Cette même valeur a été utilisée pour les deux PVAs. Les valeurs de M_n du PVA 17-98 correspondent à celles obtenues par Nagy et al. pour un PVA de DH=98 mol% et une viscosité à 4 % massique de 30 Pa.s ($M_n=59600$ g.mol⁻¹). En revanche, l' I_p du PVA 17-98 est plus faible que celui déterminé par ces mêmes auteurs (1,95), correspondant à la valeur de 2 environ attendue pour un polymère synthétisé par polymérisation radicalaire.⁵ La M_n du PVA 10-98 s'inscrit dans la tendance observée par Nagy et al. entre des PVAs de viscosité à 4 % massique de 6 et de 30 Pa.s (17400 et 59600 g.mol⁻¹ respectivement). L' I_p du PVA 10-98 est dans la gamme attendue d'après la littérature.

Tableau 18 : Caractérisation des chaînes de PVA 17-98 et 10-98 par SEC en solvant aqueux (calibration universelle)

PVA	M_n (g.mol ⁻¹)	M_w (g.mol ⁻¹)	M_z (g.mol ⁻¹)	I_p
17-98	58000	95000	137000	1,64
10-98	26000	51000	83000	1,93

1.1.2. Caractérisation des propriétés thermiques

La dégradation du PVA 17-98 a été étudiée par ATG couplée GC-MS (rampe de 5°C.min⁻¹ de 25 à 500 °C sous H₂). L'ATG utilisée est une SDT Q600 TA Instruments. Le thermogramme ATG obtenu est fourni en Figure 47.

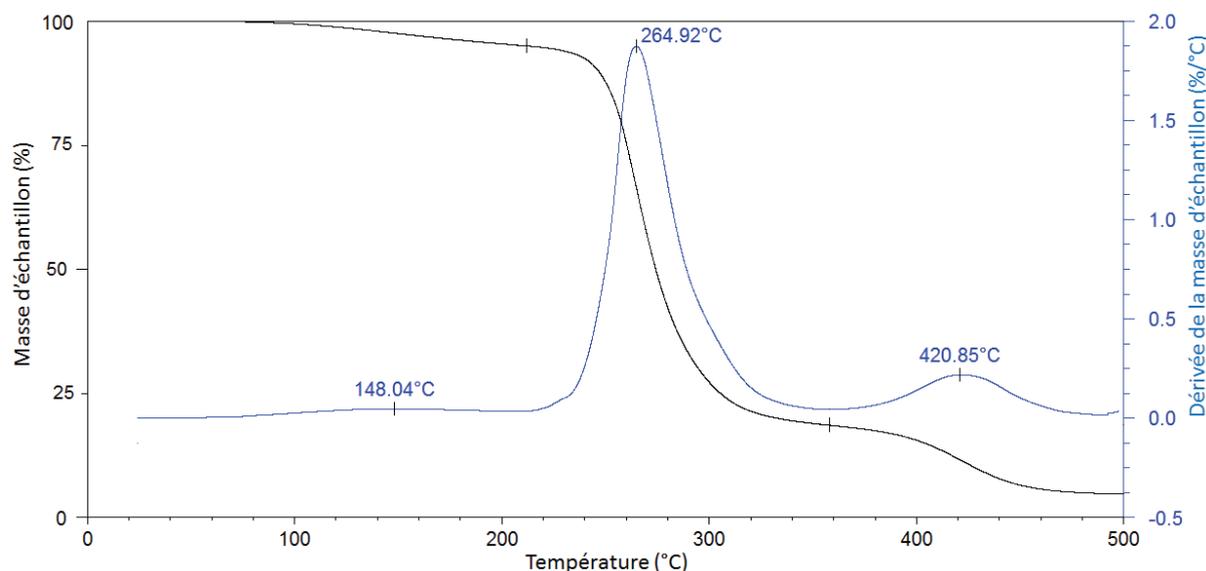


Figure 47 : Thermogramme ATG du PVA 17-98 sous H₂. Rampe à 5°C.min⁻¹ de 25 à 500 °C.

A partir de ce thermogramme, les pertes de masse ont été analysées sur différents domaines de température et le taux de cendres en fin d'analyse a été calculé (Tableau 19). Le taux de résidus déterminé ici est plus élevé que celui donné par le fournisseur de PVA (4,7 % contre 1,0 %) car l'ATG est réalisée sous atmosphère inerte dans notre cas.

Tableau 19 : Pertes de masse occasionnées lors de la dégradation du PVA 17-98 durant une analyse ATG sous He (5°C.min⁻¹).

Taux d'humidité (%)	Masse perdue (212-358°C) (%)	Masse perdue (212-358°C) (%)	Taux de résidus (%)
5,0	76,5	13,9	4,7

Les produits de dégradation du PVA ont été analysés en GC-MS, simultanément à l'analyse ATG. Les analyses GC-MS ont été réalisées avec un chromatographe Agilent 6890 Network GC Series couplé à un détecteur de masse Agilent 5973 Network Mass Selective Detector. La colonne de séparation utilisée est une colonne apolaire Agilent HP-5ms constituée de 5 % polyphénylméthylsiloxane et 95 % de polydiméthylsiloxane, de 30 m de longueur et 0,25 mm de diamètre. Le programme de température utilisé pour l'analyse est une rampe croissante de 60 à 300 °C à 10 °C/min. Le couplage ATG-GC-MS se fait via un collecteur d'échantillon IST16 de SRA Instruments pouvant collecter 16 échantillons de 10 µL de gaz dans des boucles d'injection. Les spectres de masse des composés analysés correspondent aux composés décrits dans la littérature, comme détaillé dans le chapitre 1 (page 37) et rappelé en Figure 48.⁸

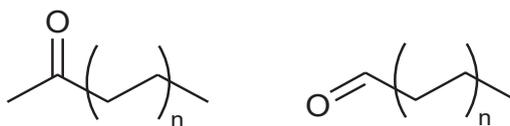


Figure 48 : Produits majeurs formés lors de la décomposition du PVA⁸

Les propriétés thermiques des PVAs ont été étudiées par DSC. Une montée en température jusqu'à 238 °C suivie d'un refroidissement à 25 °C et d'une seconde montée en température ont été réalisés sur des films de PVA avec une vitesse de 20 °C.min⁻¹. Les thermogrammes DSC obtenus sous balayage d'hélium sont fournis en Figure 49 et Figure 50. Un pic endothermique large est observé à la première chauffe entre 25 et 150 °C et correspond à l'évaporation de l'eau contenue dans l'échantillon. Les pics de fusion (endothermique à environ 225 °C) et de cristallisation (exothermique à environ 190 °C) sont fins. Le pic de fusion observé à la seconde montée est légèrement décalé par rapport à celui de la première montée, probablement du fait de l'effet de l'histoire thermique. Dans la suite des travaux, la température de fusion, la température de cristallisation et le taux de cristallinité seront calculés d'après le premier cycle, alors que la température de transition vitreuse sera obtenue d'après la seconde montée en température. Les températures caractéristiques correspondent à celles attendues pour des PVAs de DH élevé (Tableau 20).

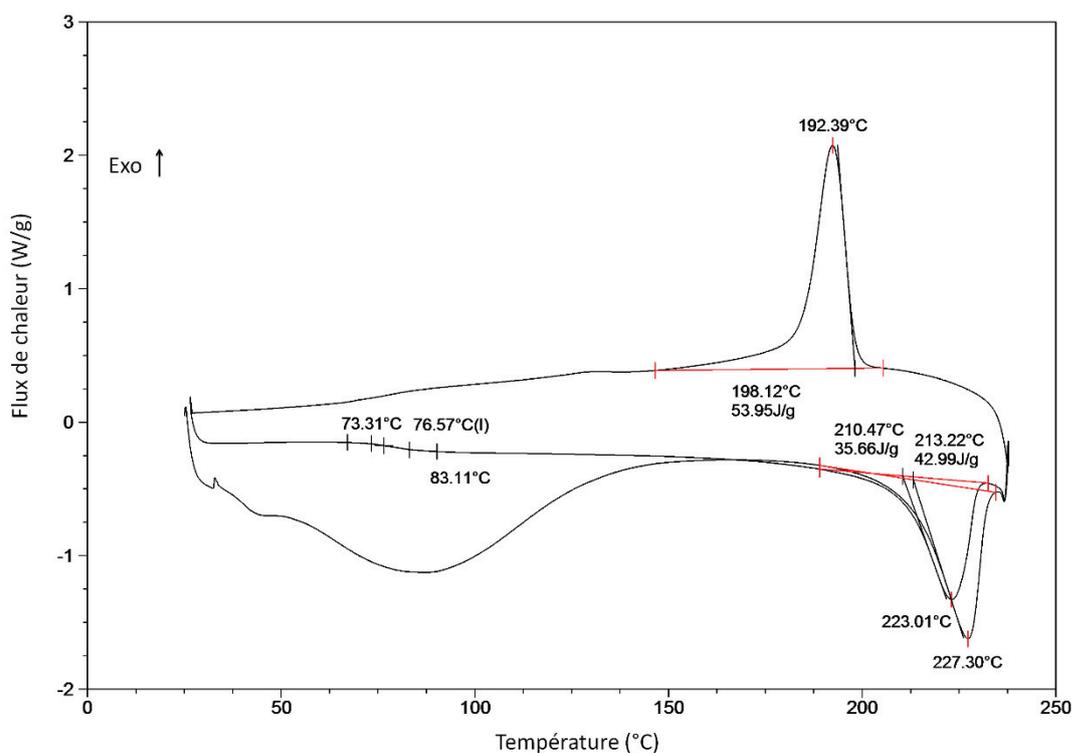


Figure 49 : Thermogramme DSC d'un film de PVA 17-98 (sous He, rampe à 20°C/min)

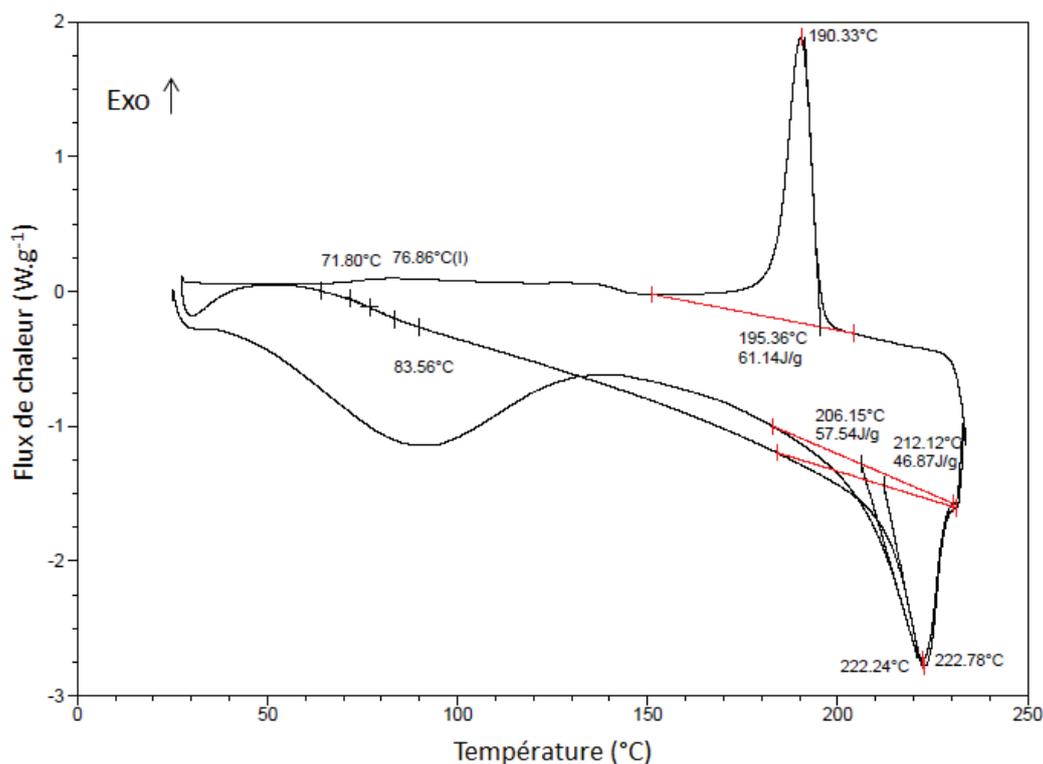


Figure 50 : Thermogramme DSC d'un film de PVA 10-98 (sous He, rampe à 20°C/min)

Tableau 20 : Températures caractéristiques et taux de cristallinité de films de PVAs 17-98 et 10-98 obtenus par DSC.

PVA	T_f (°C)	T_c (°C)	T_g (°C)	χ_c (%)
17-98	227	192	77	28
10-98	222	190	77	37

1.2. Aldéhydes utilisés

Trois aldéhydes de longueur de chaîne alkyle différentes ont été utilisés dans notre étude (Figure 51).

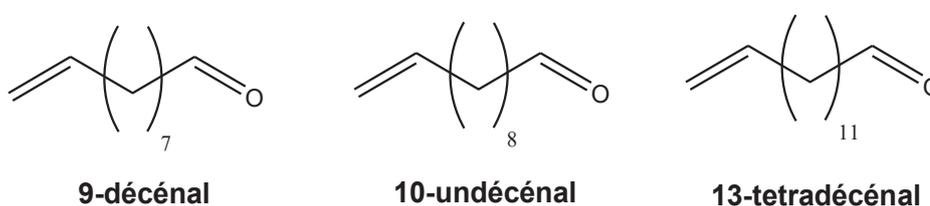


Figure 51 : Structure chimique des aldéhydes utilisés dans notre étude

Le 10-undécenal ($M=168 \text{ g.mol}^{-1}$, $T_{eb}=98-100 \text{ °C}$) est fourni par Kalpsutra Chemicals à une pureté de 95 %. Cet aldéhyde a été analysé par GC-MS et contient de l'acide 10-undécénoïque en impureté principale, produit de l'oxydation de l'aldéhyde. De plus, il est

instable et doit être stocké sous atmosphère inerte afin d'éviter son oxydation. Il se présente sous la forme d'un liquide transparent. Cet aldéhyde sera le principal agent de modification utilisé dans ce travail de thèse.

Le 9-décénal ($M=154 \text{ g.mol}^{-1}$) a été fourni par Givaudan à une pureté de 98 %. Il se présente sous la forme d'un liquide transparent.

Le 13-tétradécénal ($M=210 \text{ g.mol}^{-1}$) a été synthétisé pour le projet à une pureté de 95 %. Le point de fusion de cet aldéhyde est proche de la température ambiante et il se présente, selon les conditions ambiantes, sous forme de cristaux blancs ou d'un liquide transparent.

1.3. Solvants et sels

Le toluène anhydre ($\geq 99,8 \%$), le DMSO ($\geq 99,8 \%$), l'acétone ($\geq 99,8 \%$), l'heptane (99,0 %) ont été fournis par Carlo Erba. Le CDCl_3 ($\geq 99,8 \%$ de deutérium), le DMSO-d_6 ($\geq 99,5 \%$ de deutérium), le D_2O ($\geq 99,9 \%$ de deutérium) ont été fournis par Sigma-Aldrich.

L'eau utilisée est permutée par passage sur des résines échangeuses d'ions et possède une résistivité au moins égale à 18 M Ω .

L'acide sulfurique est fourni par Carlo Erba à une pureté de 96 %. La soude utilisée est fournie par Carlo Erba sous forme de pastilles.

2. Protocoles de réaction d'acétalisation du PVA

La réaction d'acétalisation du PVA étudiée dans cette thèse a été menée à deux échelles : une échelle dite « laboratoire » (environ 250 mL de solution de PVA), utilisée afin de mieux comprendre les phénomènes en jeu lors de la réaction, et de pouvoir changer facilement les paramètres de réaction (température, pH, durée, atmosphère), et une échelle dite « pilote » (environ 1 L de solution de PVA), plus proche des conditions industrielles. Les deux protocoles sont décrits dans cette partie.

2.1. Echelle laboratoire

Le PVA (22 g) est introduit dans un ballon tricol de 250 mL auquel est ajouté 178 mL d'eau. Le mélange est chauffé à 90 °C durant 1 h sous agitation mécanique à 400 rpm. 75 mL d'eau sont ajoutés au mélange et la température du milieu est portée à 80 °C. La solution est

acidifiée au pH voulu (entre 1 et 3) à l'aide d'une solution d'acide sulfurique concentrée à 10 % massique. Le 10-undécénal est ensuite ajouté au milieu réactionnel à hauteur de 308 μL à 1848 μL selon le degré d'acétalisation du PVA visé (respectivement 0,33 et 1,98 mol% pour les exemples cités, la majorité de l'étude se faisant à 0,33 mol% d'aldéhyde initial).

2.2. Echelle pilote

A l'échelle pilote, la réaction est menée dans un bécher métallique de 2 L immergé dans un bain d'eau maintenu en température. 110 g de PVA sont ajoutés à 890 g d'eau et maintenus à 90°C durant 1 h. 375 mL d'eau sont ajoutés après cette étape de dissolution. La solution de PVA est ensuite acidifiée au pH voulu avec une solution d'acide sulfurique concentrée à 10 % massique. Le 10-undécénal est ensuite ajouté au mélange. La quantité de 10-undécénal utilisé est de 1,54 mL pour un degré d'acétalisation visé de 0,33 mol%. Le système est maintenu sous agitation mécanique à 800 rpm.

3. Références

- (1) Wu, T. K.; Sheer, M. L. Carbon-13 NMR Determination of Pentad Tacticity of Poly(vinyl Alcohol). *Macromolecules* **1977**, *10* (3), 529–531.
- (2) Wu, T. K.; Ovenall, D. W. Proton and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Poly(vinyl Alcohol). *Macromolecules* **1973**, *6* (4), 582–584.
- (3) Moritani, T.; Kuruma, I.; Shibatani, K.; Fujiwara, Y. Tacticity of Poly(vinyl Alcohol) Studied by Nuclear Magnetic Resonance of Hydroxyl Protons. *Macromolecules* **1972**, *5* (5), 577–580.
- (4) Vercauteren, F. F.; Donners, W. A. B. A ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance Study of the Microstructure of Poly(vinyl Alcohol). *Polymer* **1986**, *27* (7), 993–998.
- (5) Finch, C. A. *Polyvinyl Alcohol: Developments*, Wiley.; 1992.
- (6) Harris, H. E.; Pritchard, J. G. Determination of 1,2-Glycol Units in Polyvinyl Alcohol. *J. Polym. Sci. A* **1964**, *2* (8), 3673–3679.
- (7) Nagy, D. J. Molecular Weight Determination of Poly(Vinyl Alcohol) Using Aqueous Size Exclusion Chromatography/ Low-Angle Laser Light Scattering. *J. Polym. Sci., C Polym. Lett.* **1986**, *24*, 87–93.
- (8) Tsuchiya, Y.; Sumi, K. Thermal Decomposition Products of Poly(vinyl Alcohol). *J. Polym. Sci. [A1]* **1969**, *7* (11), 3151–3158.

CHAPITRE 3 : REACTION D'ACÉTALISATION DU PVA : ETUDE MODELE, CARACTERISATION DE LA STRUCTURE DU PVA MODIFIE ET ETUDE CINETIQUE

1. Introduction

Cette première partie des travaux de thèse a été consacrée à la compréhension des aspects chimiques de l'acétalisation du PVA 17-98. Ainsi, nous nous sommes attachés à élucider le mécanisme de la réaction, à étudier l'influence des paramètres de réaction sur sa cinétique et son rendement et sur les structures formées. Afin de faciliter l'exploitation des spectres RMN du PVA modifié, un système modèle se basant sur le pentane-2,4-diol en tant que molécule modèle du PVA a été utilisé dans un premier temps et a permis d'observer l'effet de la dilution du milieu sur la vitesse ainsi que sur la stéréosélectivité de la réaction d'acétalisation. De plus, ces études modèles ont révélé l'existence d'une réaction parasite présente en milieu aqueux : l'oxydation du 10-undécenal en acide 10-undécénoïque. La réactivité de cet acide dans les conditions de l'étude a été étudiée vis-à-vis du diol modèle et du PVA 17-98 afin de vérifier si la formation de ce composé peut avoir un impact sur la modification du PVA par greffage. Dans un second temps, après avoir caractérisé le PVA modifié par RMN ^1H et ^{13}C , une méthode de quantification du rendement de réaction par prélèvement *in situ* du milieu réactionnel a été développée. Cette méthode a permis d'étudier la cinétique d'acétalisation du PVA 17-98 et d'oxydation de l'aldéhyde pour un pH compris entre 1 et 3 dans les conditions de l'étude. La stéréosélectivité de l'acétalisation du PVA 17-98 a également été observée par RMN DEPT135. Cette partie des travaux de thèse a fait l'objet d'une publication intitulée « Acetalization of poly(vinyl alcohol) by a fatty aldehyde in water medium: model study, kinetics and structure analysis » parue dans « Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry » (P. Piluso, F. Da-Cruz Boisson, V. Bounor-Legaré, E. Espuche, *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2017**, *56*, 661-671), et les résultats sont présentés sous leur forme publiée dans ce mémoire. Un complément à ces résultats concernant l'effet de la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel sur la compétition entre acétalisation du PVA 17-98 et oxydation de l'aldéhyde réactif a été ajouté à la fin de ce chapitre pour apporter une vision globale sur la réaction d'acétalisation du PVA.

Il est à noter que l'ensemble des études menées dans ce chapitre ont été réalisées à l'échelle laboratoire.

Ainsi, l'ensemble de ces études a pour but de connaître la cinétique de réaction et les paramètres qui l'influencent et de mieux cerner comment la réaction d'acétalisation influe sur la structure chimique du PVA 17-98 pour ensuite faire le lien entre structure chimique du polymère modifié et propriétés des solutions ou des films de ce PVA, ce qui sera traité dans le chapitre 4 de la thèse.

2. Etude modèle, caractérisation du PVA 17-98 modifié et influence du pH de réaction

2.1. "Acetalization of poly(vinyl alcohol) by a fatty aldehyde in water medium: model study, kinetics and structure analysis", *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* 2017, 56, 661-671.

2.1.1. ABSTRACT

Acid catalyzed poly(vinyl alcohol) (PVA) acetalization was investigated in aqueous medium at 80°C for a PVA concentration of 8 wt%. The reactant, 10-undecenal, was composed of a long alkyl chain with a vinyl end group, and the functionalization reaction was studied in heterogeneous media for low reactant concentrations (from 0.33 mol% to 2.0 mol% compared to PVA hydroxyl groups concentration). First, the reaction was scrutinized with pentane-2,4-diol, as a model compound of PVA. Besides the expected reaction, the oxidation of the aldehyde into 10-undecenoic acid in the presence of water was evidenced. This carboxylic acid appeared unreactive toward esterification of pentane-2,4-diol and PVA in water. Characterization of acetal stereochemical structure formed on the PVA backbone was performed by NMR spectroscopy in accordance to the model approach. A protocol based on ^1H NMR analysis was developed to quantify grafted aldehyde, residual aldehyde, and created carboxylic acid through direct sampling of the reaction medium. Conversions and reaction rate constants were calculated for pH ranging from 1 to 3. Finally the acetalization yield was found to be enhanced at low pH and, in such conditions, the oxidation reaction contribution was limited.

2.1.2. INTRODUCTION

Poly(vinyl alcohol) (PVA) is a synthetic polymer that finds numerous applications, notably due to its high water solubility, easy process, low cost and commercial availability.¹⁻⁴ PVA is used extensively in packaging, textile and paper industry. Its ability to form hydrogen bonds through the hydroxyl groups along the polymer chain leads to materials with a high cohesive energy density and a significant hydrophilicity. Moreover, the properties of PVA can be easily tuned through chemical modifications involving these hydroxyl groups. Esterification, acetalization, urethanation, etherification or click chemistry reactions have been applied successfully to this polymer.⁵⁻⁹

Among all these possible reactions, acetalization has been one of the most widely used. Its main application is the production of polyvinyl acetals such as poly(vinyl formal) (PVF) and poly(vinyl butyral) (PVB).¹⁰⁻¹⁴ In these cases, up to 80 mol% of PVA hydroxyl groups are acetalized and the resulting material properties (solubility, glass transition temperature, mechanical and adhesive properties) differ drastically from native PVA.¹⁵ Besides, some authors focused on lower acetalization degrees to tune some of the properties of the polymer while keeping its main native ones. Christova et al. performed from 10 up to 25 mol% PVA acetalization by acetaldehyde in water to control the concentration and temperature domain in which modified PVA remained water soluble.¹⁶ Similarly, Macho et al. used various aldehydes to acetalize PVA at low degrees (from 1.5 up to 17.9 mol%) to tune its lipophilicity.¹⁷ They used the acetalized PVA as a dispersant in polyvinyl chloride polymerization.

PVA acetalization reaction was also explored in more details by several authors, first using model compounds. Nakamura et al. used butane-1,3-diol as a model compound of PVA to understand the reaction mechanisms and kinetics and then transfer these knowledge to study PVA acetalization and its reverse reaction, namely hydrolysis.¹⁸ They showed that, for 6 wt% diol in water, an increase of acid concentration (0.01 to 0.1 mol L⁻¹) or temperature (25 to 40 °C) led to an increase in acetalization rate, the phenomenon being the same for PVA acetalization. The increase of temperature in the studied range also drove the reaction equilibrium toward acetal formation. Fujii et al. acetalized pentane-2,4-diol and PVA with acetaldehyde and studied the hydrolysis reaction of the acetals formed in a mixture of 87,5 % (v/v) dioxane/water at 60 °C using 0.02 mol L⁻¹ hydrochloric acid. Results showed that

acetals of isotactic diads from PVA were less prone to cleavage compared to acetals of syndiotactic diads.^{19–21} Shibatani et al. obtained similar results by comparing the reactivity of formaldehyde with the *meso*- and racemic diol units of heptane-2,4,6-triol and with the *meso*- and racemic pentane-2,4-diol. In that case, the reaction was performed from 30 up to 80 °C, in aqueous medium using 0.1 mol L⁻¹ HCl.²² According to our knowledge, all the reactions studied were carried out in homogeneous water medium.

Concerning PVA acetalization, a wide range of acetalization degrees were studied using various solvents. Gousse et al. studied the acetalization at room temperature of fully hydrolyzed PVA with a bulky aldehyde, furfural, in water and dimethylsulfoxide (DMSO). Such modified polymers precipitated during the reaction when carried out in water. 50 mol% of the initial furfural was grafted onto the polymer, and the reaction yield did not depend on the solvent used.⁸ Delattre et al. reported the use of a wide range of water insoluble aldehydes such as benzaldehyde, naphthyl or aliphatic derivatives, notably undecanal, to modify from 80 up to 99 % hydrolyzed PVA with M_w ranging from 9000 up to 175000 g mol⁻¹. Several organic solvents (tetrahydrofuran, acetonitrile, DMSO) were used.²³ The acetalization degrees ranged from 18 to 80 mol% using 1.2 equivalent of aldehyde per two hydroxyl groups of the PVA and the acetalization yields did not depend on the PVA chain length. Moreover, they used 4-nitrobenzaldehyde to modify a 80 mol% hydrolyzed PVA at 60 °C in THF using *p*-toluenesulfonic acid as catalyst. However, they did not succeed in acetalizing PVAs with degree of hydrolysis (DH) equal or higher than 92 mol% in the same conditions. Smets et al. also observed such tendency and thus the difficulty to acetalize PVA of high DH.²⁴ Moreover, Rumyantsev et al. showed that acetalization kinetics was slowed down by the addition of acetal groups onto PVA, especially in water.²⁵ While the reaction duration of previous works dealing with PVA acetalization mostly exceeded 4 hours, Toncheva et al. managed to acetalize fully hydrolyzed PVA in aqueous medium using benzaldehyde derivatives with low polarities in relatively low reaction times.²⁶ For example, the use of 4-methoxybenzaldehyde at 60 °C with 0.22 mol L⁻¹ sulfuric acid allowed to obtain 50 mol% acetalization degree in two hours. It is noticeable that none of the studies reported the use of a fatty aldehyde to acetalize PVA in water as solvent.

Among the previous literature on PVA acetalization, reaction yields and kinetics were often followed by chemical titration of the aldehyde or remaining OH-groups, implying

several reaction, titration and purification methods.^{17,27,28} These procedures, though reliable, present the disadvantage to be quite laborious and lack sensitivity when quantifying low reactant concentrations. NMR was also used extensively for poly (vinyl acetal) characterization, including identification and quantification of minor substructures and thus fulfills the prerequisites to follow acetalization kinetics, even for very low reactant concentrations.^{8,16,25,29–46}

The present study aims at grafting low amounts (less than 2 mol%) of a fatty aldehyde onto PVA through acetalization. The reaction will be carried out in a green fashion using water as solvent and a fast (less than 90 minutes) one-pot process. The amount of reactant will be maintained below 2 mol% in order to limit the modification of bulk material properties. The vinyl end group brought out by the 10-undecenal can be useful for subsequent reactions. A model reaction will be first performed in different media in order to identify the reaction products and, to evidence the reaction mechanism and kinetics. Thanks to this model study, a quantitative NMR method will be introduced allowing the quantification of PVA acetalization reaction yields in the reactant concentration range studied. Finally, PVA acetalization kinetics will be followed in water as a function of medium acidity using the developed method.

2.1.3. EXPERIMENTAL

PVA (degree of hydrolysis: 98 mol%, viscosity of a 4 wt% solution in water: 28-31 mPa s⁻¹) was purchased from Wego Chemical Group. NMR analysis (not shown here) revealed that this PVA was atactic (48 mol% isotactic diads and 52 mol% syndiotactic diads). 10-undecenal (95 % purity) was purchased from Kalpsutra Chemicals. Pentane-2,4-diol (98 % purity, 50.3 mol% of racemic diol and 49.7 mol% of *meso*-diol, as determined by ¹H NMR, not shown here) was purchased from Fluka Chemika.⁴⁷ 10-undecenoic acid (98 % purity), sulfuric acid (96 % purity), perdeuterated dimethyl sulfoxide (DMSO-d₆) and perdeuterated chloroform (CDCl₃) were provided by Sigma-Aldrich. All materials, reagents and solvents were used as received without further purification.

Equimolar amount of pentane-2,4-diol (253 μL, 2.30 mmol) and 10-undecenal (462 μL, 2.30 mmol) or 10-undecenoic acid (464 μL, 2.30 mmol) were added into a 3 mL vial. For bulk conditions studies, 50 μL of a 10 wt% sulfuric acid solution were added as catalyst to

obtain a final sulfuric acid concentration of $6.6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. For solution studies, distilled water was previously acidified to pH=2 with a 30 wt% sulfuric acid solution. Then, 240 mg or 2.91 g of acidified water were added to the reactional medium for concentrated or diluted medium studies, respectively. The final diol concentrations were 50 wt% for the concentrated medium and 8 wt% for the diluted medium. The vial was then heated at 80 °C for 90 min in an oil bath under magnetic stirring at 800 rpm. To withdraw samples for NMR analyses, the vial was removed from the oil bath and, after a quick decantation, a small quantity of the organic phase was transferred in a 2 mL vial and diluted with the NMR solvent. The main conditions studied are summarized in Table 1.

Table 1: Description of the reaction media used to study the model reaction

Reaction Medium	Bulk	Concentrated	Diluted
Water (mmol)	2.5	13.3	161.7
Pentane-2,4-diol (mmol)	2.30	2.30	2.30
10-undecenal or 10-undecenoic acid (mmol)	2.30	2.30	2.30

PVA (22 g) was added slowly into a 250 mL three-neck round bottom flask filled with 178 mL of distilled water. The flask was heated at 90 °C under mechanical stirring at 400 rpm for 60 min to dissolve the PVA. Then, 75 mL distilled water were added and the temperature of the solution was stabilized at 80 °C. The solution was acidified to pH values 1, 2 or 3 with a solution of 10 wt% sulfuric acid. 10-undecenal 308 μL (1.54 mmol) for expected 0.33 mol% grafted aldehyde and 1867 μL (9.33 mmol) for expected 2.0 mol% grafted aldehyde was added and the acetalization reaction was studied as a function of time and pH.

Purification of modified PVA was achieved through precipitation in acetone from hot PVA solutions ($T \approx 60^\circ\text{C}$). After filtration, the solid was recovered and dried at room temperature during 48 h.

1D $^1\text{H}\{-^{13}\text{C}\}$ spectra, ^{13}C and DEPT135 spectra of the model compound, and 2D $^1\text{H}/^1\text{H}$ and $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ correlations were recorded with a 5 mm BBFO+ probe on a Bruker AVANCE III spectrometer operating at 400.1 MHz for ^1H and 100.6 MHz for ^{13}C . Experiments were

carried out at 298 K for the model compound and at 313 K for PVA study using CDCl_3 and DMSO-d_6 as solvent respectively.

$1\text{D }^{13}\text{C}$ and DEPT135 spectra of native and modified PVA were recorded at 313 K with a 10 mm ^{13}C selective probe on a Bruker AVANCE II spectrometer operating at 100.6 MHz for ^{13}C . DMSO-d_6 was used as solvent.

For modified PVA analysis, 100 mg aliquots of PVA solutions were withdrawn from the reaction medium at different reaction times and diluted without further treatment in 700 μg of DMSO-d_6 . According to repeatability measurements, the functionalization degree determined through NMR analysis is given with a relative error of 5 %.

2.1.4. RESULTS AND DISCUSSION

2.1.4.1. Study of the model compound acetalization

Our study investigated a very low functionalization degree (less than 2 mol%) of PVA chains with hydrophobic moieties through acid catalyzed acetalization in water medium. A model reaction was investigated in order to facilitate further analysis of acetalized PVA NMR spectra and to observe the effect of the reaction conditions (concentrated or diluted medium). Previous studies used model alcohol compounds such as butane-1,3-diol, pentane-2,4-diol or heptane-2,4,6-triol.^{8,18–22,25} Among those compounds, pentane-2,4-diol, with its two secondary alcohol functions, appears to be the most representative of a PVA unit. Thus, a 50/50 mixture of *meso*- and racemic pentane-2,4-diol (abbreviated as diol in the document) was chosen as an efficient model reagent to perform the acid-catalyzed acetalization with 10-undecenal as depicted in Figure 52. For the sake of simplicity, the (R;R) diastereoisomer is noted *trans*-acetal and the (R;S) diastereoisomer is noted *cis*-acetal.

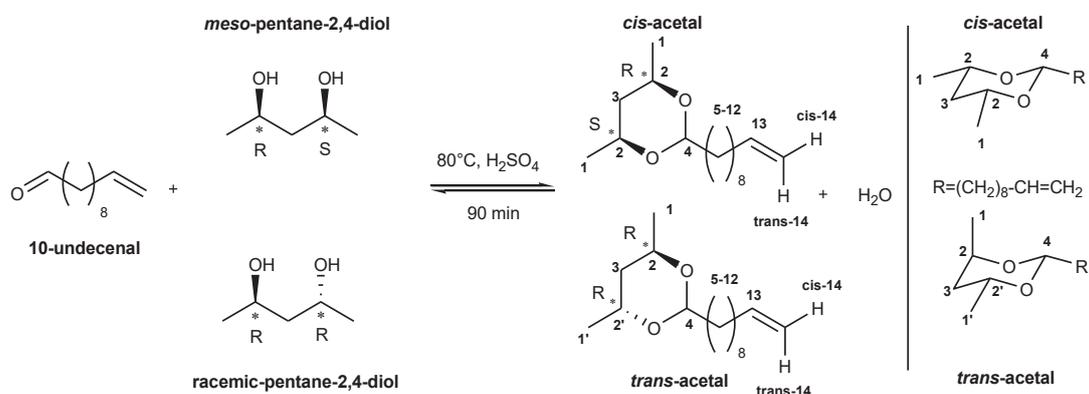


Figure 52: Reaction scheme of the model acetalization with the description of the different chair conformation of acetal stereoisomers that have been observed.

2.1.4.2. NMR identification of the reaction products

The model acetalization reaction was first carried out in bulk medium in order to identify the reaction products. Acetal's structures' were determined by analyzing the 90 minutes reaction time crude medium by ^1H , ^{13}C and Distortionless Enhanced Polarization Transfer 135 (DEPT135), Correlation Spectroscopy (COSY), Heteronuclear Single-Quantum Correlation spectroscopy (HSQC) and Heteronuclear Multiple-Bond Correlation spectroscopy (HMBC) NMR (DEPT135 and 2D NMR analyses not shown here, shown in Annexe 1).⁴⁷ Attribution of ^1H spectrum is detailed on Figure 53. ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts are displayed in Table 2 and compared to those of similar aldehydes from the literature.⁴⁸⁻⁵²

Table 2: Experimental ^1H and ^{13}C NMR chemical shifts for model acetal compared to literature data.

H/C ^a	^1H Chemical shifts (ppm)				^{13}C Chemical shifts (ppm)			
	Literature		Experimental		Literature		Experimental	
	<i>Trans</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>	<i>Cis</i>
1-axial	1.34 ^b -1.35 ^c	-	1.32	-	18 ^c	-	17	-
1-equatorial	1.20 ^b -1.15 ^c	1.21 ^d	1.20	1.20	22 ^c	22 ^e	22	22
2-axial	3.95 ^c	4.00 ^e	3.93	3.69	67 ^c	65 ^e	67	72
2-equatorial	4.28 ^c	-	4.28	-	68 ^c	-	68	-
3-axial	1.86 ^c	1.11 ^e	1.82	1.23	37 ^c	41 ^e	37	41
3-equatorial	1.20-1.35 ^c	1.48 ^e	1.33	1.51	-	-	-	-
4	4.82 ^{b,c}	4.72 ^f	4.82	4.50	94 ^c	99 ^e	94	102
5	1.63 ^g	-	1.54	1.60	33 ^g	-	35	-
6-10	1.30 ^g	-	1.25-1.45	-	29 ^g	-	29	-
11	1.37 ^g	-	1.35	-	22 ^g	-	24	-
12	2.03 ^g	-	2.03	-	34 ^g	-	34	-
13	5.80 ^g	-	5.80	-	139 ^g	-	139	-
<i>Cis</i>-14	4.92 ^g	-	4.92	-	114 ^g	-	114	-
<i>Trans</i>-14	4.98 ^g	-	4.98	-	-	-	-	-

^aAtoms references are displayed in Figure 1; ^bFrom Ishihara et al.⁴⁸; ^cFrom Denmark et al.⁴⁹; ^dFrom Denmark et al.⁵⁰; ^eFrom Matsuo et al.⁵¹; ^fFrom Lorente et al.⁵²; ^gExperimental data from our ^1H and ^{13}C NMR spectra of 10-undecenal in CDCl_3 at 298 K.

Two proton signals were observed at 4.50 and 4.82 ppm, indicating the formation of two acetals diastereoisomers as depicted in Figure 52. Chemical shifts and multiplicities were in good agreement with data reported in the literature for similar structures. The formation of two acetal diastereoisomers is explained by the presence of two isomers in the initial pentane-2,4-diol. A global 95 mol% diol conversion was calculated from NMR spectra

and resulted in fact, from the conversion of 90 mol% of the racemic diol into its corresponding *trans*-acetal and to the total conversion of the *meso*-diol into the *cis*-acetal form. From these results, it could be concluded that the reactivity of the *meso*-diol toward acetalization in our experimental conditions was slightly higher than the reactivity of the racemic diol. These results were in agreement with previous studies evidencing that reaction with the *meso*-diol is kinetically and thermodynamically favored.^{22,47} Indeed, Fujii et al. calculated the equilibrium constant for the acetalization of *meso*- and racemic pentane-2,4-diol at 60 °C in bulk conditions. The equilibrium constant of *meso*-diol acetalization was $8.70 \cdot 10^3$ versus $3.70 \cdot 10^2$ for the racemic diol acetalization, showing the higher stability of the *cis*-acetal ring.¹⁹ The same observations were made by Shibatani et al. who calculated equilibrium and reaction rate constants for the acetalization of pentane-2,4-diol with formaldehyde in acidic aqueous medium at several temperatures.²²

Signals from protons (1) to (5) (Table 2 and Figure 53) are shown to be dependent on the stereochemistry of the acetal which chair conformation structures are shown in Figure 52.^{53,54} The *cis*-acetal (obtained through acetalization of the *meso*-diol) could reach a stable chair configuration with the methyl groups and the alkyl chain both in equatorial position, leading to a symmetrical molecule. On the contrary, the acetal ring of the *trans*-acetal (obtained through acetalization of the racemic diol) adopted a configuration with one of the two methyl groups in axial position. It was previously shown that those acetals did not adopt boat conformations. Moreover, no exchange between two chair conformations was evidenced by NMR for temperatures ranging from -77 up to 150 °C. Indeed, for the *trans*-isomer, two different signals were observed for the methyl (1) and (1') and the methine (2) and (2') protons of the 1,3-dioxane ring. Similarly for both acetals, the axial and equatorial protons (3) were not equivalent. Protons (3) signals were observed at 1.82 ppm and 1.33 ppm for the *trans*-acetal and 1.51 ppm and 1.23 ppm for the *cis*-acetal. Chemical shifts obtained through ¹³C analysis (not shown here, shown in "Annexe 1") were also in accordance with the formation of both *cis*-acetal and *trans*-acetal forms.

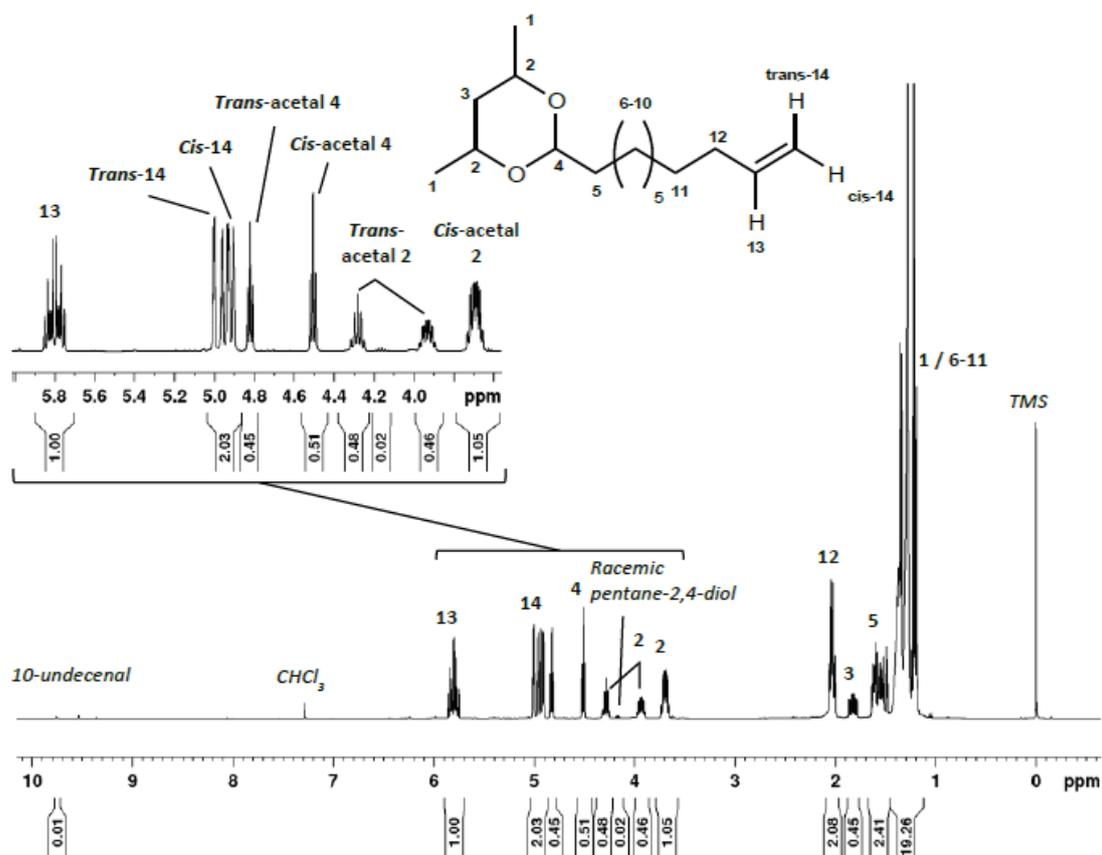


Figure 53: ¹H NMR spectrum (CDCl₃ at 298 K) of the acetalization model reaction medium after 90 min at 80°C (reaction in bulk medium with H₂SO₄ as catalyst)

2.1.4.3. Influence of the reaction medium on kinetics

The model reaction was also carried out in diluted and concentrated aqueous media. In these cases, the medium was heterogeneous with an aqueous and an organic phase. The latter phase, which contained all the compounds with the vinyl alkyl group, was analyzed by ¹H NMR. Actually, it was not possible to calculate a diol conversion from the resulting spectra because the diol partially remained in the aqueous phase. It is also noteworthy that formation of 10-undecenoic acid by oxidation of 10-undecenal was observed in these experimental conditions. Integration values of proton signals from the aldehyde group at 9.76 ppm, *cis*- and *trans*-acetal methine (**4**) at respectively 4.82 and 4.50 ppm, and methylene next to carboxylic acid group of 10-undecenoic acid at 2.34 ppm were used to calculate the amounts of unreacted aldehyde, acetal, and carboxylic acid. The area of vinyl proton signal (**13**) at 5.79 ppm was used as a reference for quantification.

From the data obtained for different reaction times, the acetalization yields versus time were calculated for aqueous media (Figure 54). The conversions were quite low and

highly dependent on dilution. Indeed, for 90 min reaction time, acetalization yields decreased from 40 mol% down to 7 mol% when the diol concentration decreased from 50 wt% to 8 wt%. This phenomenon is likely to be due to the dilution of reactive species and to poor contact between organic and aqueous phases while carrying out the reaction in biphasic medium. Both phenomena are emphasized as the amount of water increases.

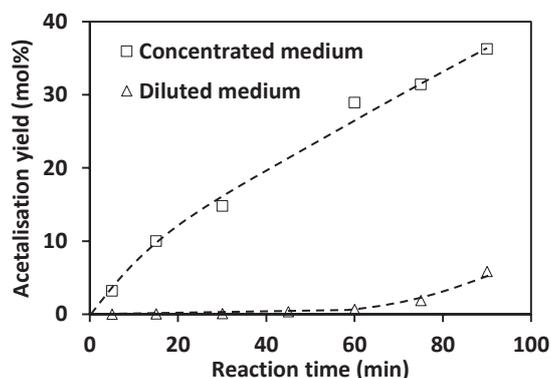


Figure 54: Evolution of the amount of acetal formed (mol%) versus time in two aqueous media at 80°C.

Besides, to evidence the influence of the reaction media on acetalization stereo-orientation, the ratios between *cis*-acetal and *trans*-acetal were also calculated according to ^1H NMR analyses and compared to the initial *meso*- over racemic diol ratio (0.99). The ratios obtained for 90 min reaction time were compared in Table 3. The formation of *cis*-acetal was favored in all cases. In bulk medium, the reaction reached its equilibrium. A weak orientation of the reaction to the formation of the *cis*-isomer was observed (ratio *cis*- over *trans*-acetal: 1.1). In aqueous media, the reaction was only observed in its early stages before the equilibrium could be attained.

Table 3: Comparison of the ratios *cis*-acetal over *trans*-acetal depending on the reaction medium for 90 min reaction time.

Reaction medium	Ratio <i>cis</i> -acetal/ <i>trans</i> -acetal at 90 min reaction time	Yield (mol%)
Pentane-2,4-diol	0,99 (<i>meso</i> -/ <i>racemic</i>)	-
Bulk	1.1	95
Concentrated	1.8	39
Diluted	1.9	7

The orientation was strong and equivalent in both aqueous media studied (1.8 and 1.9 for 50 wt% and 8 wt% concentrated diol respectively).^{19,31} Significant reaction orientation differences might only be observed when the reaction was not complete and indicated that the kinetics of formation of the *trans*-acetal was lower than the *cis*-acetal one. Observation of the reaction at early stages in bulk medium and kinetics on larger reaction times in aqueous media could confirm this hypothesis but were not investigated.

As described previously, ¹H NMR spectra were used to calculate 10-undecenal, 10-undecenoic acid and acetal percentages in the organic phases (Figure 55). In both cases, formation of 10-undecenoic acid was observed and kinetics relied on the diol concentration. In concentrated medium, acetal formation rate remained stable for the duration of the reaction. After 90 min, the aldehyde conversion reached 66 mol%, and 27 mol% of the aldehyde was converted into carboxylic acid. In diluted medium, the acetalization reaction was only observed after 75 min of reaction. Aldehyde conversion attained 7 mol% after 90 min. A constant value of 3 mol% carboxylic acid was observed, corresponding to its native amount in 10-undecenal.

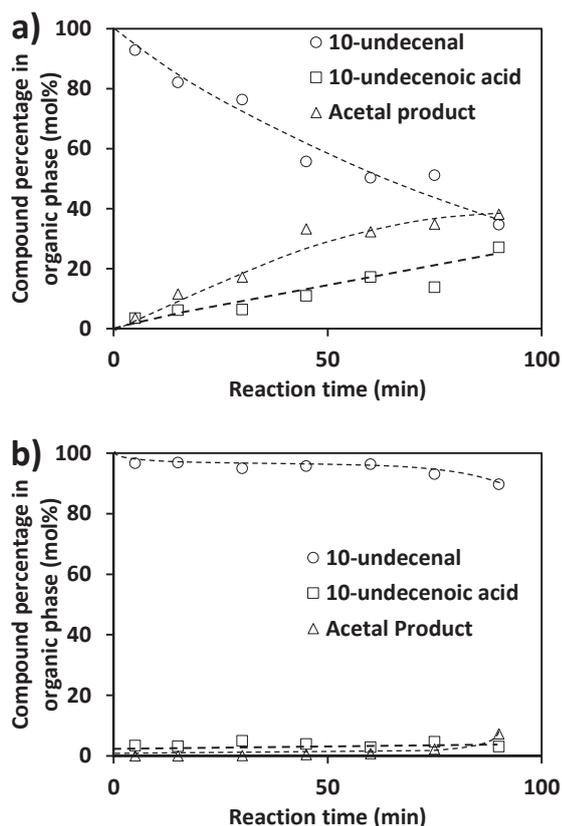


Figure 55: Evolution of the species percentage (mol%) versus time for the acetalization model reaction carried out at 80 °C in several media: a) at pH=2 in 50 wt% concentrated diol aqueous solution; b) at pH=2 in 8 wt% concentrated diol aqueous solution.

These observations indicated that the more diluted medium prevented the formation of acetalization products and decreased acetalization reaction kinetics. The presence of water in such acid conditions also allowed 10-undecenoic acid to be formed through oxidation of 10-undecenal.

The aldehyde oxidation being a side reaction in aqueous solutions, we specifically studied the reactivity of the acid with the diol. The esterification reaction was first carried out in bulk medium with analogous conditions than for acetalization model studies (Figure 56).

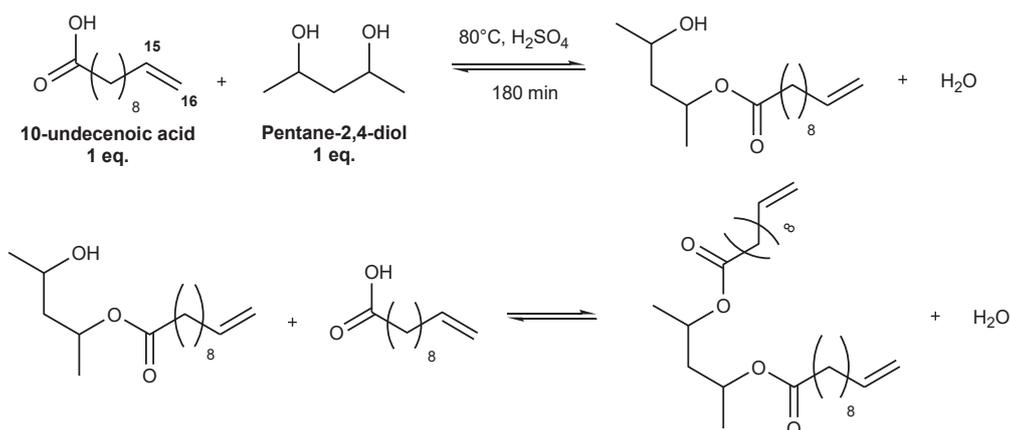


Figure 56: Reaction scheme of the model esterification reaction and molecular structure of its products.

Formation of mono-ester and di-ester was confirmed by GC-MS and NMR analyses (not shown here, shown in Annexe 2). Conversion was determined according to ^1H NMR spectra for several reaction times up to 180 min (Figure 57). The monoester was formed rapidly in the early stages of the reaction and its amount reached a plateau at around 50 mol% conversion after 90 min, indicating that the monoesterification equilibrium was reached. The kinetics of formation of the diester was observed to be much slower than in the case of monoester formation.

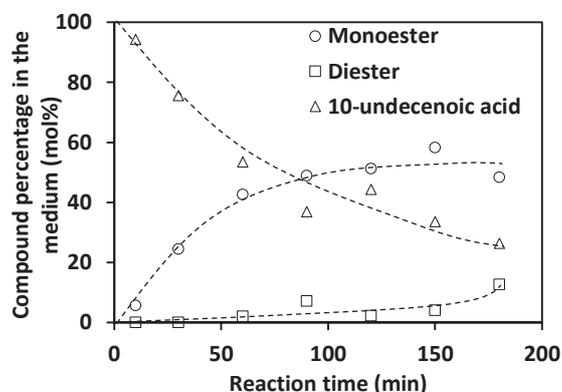


Figure 57: Compounds proportion (mol%) versus time from the esterification reaction (80°C, in bulk, with H_2SO_4 as catalyst).

When the esterification reaction was carried out in water solutions, no ester formation was observed whatever our conditions. When compared to model compound acetalization, it could be concluded that 10-undecenoic acid exhibited a much lower reactivity toward the diol compound compared to 10-undecenal. The absence of reactivity in aqueous medium could be explained by a decrease of reaction kinetics due to the dilution of the reactants and, by a shift of the esterification reactions equilibria toward reactants in presence of large excess of water. As a conclusion of these model studies, the acetalization

reaction studied appeared to be selective in the conditions investigated. The presence of water appeared to both reduce the acetalization kinetics by dilution effect and to prevent the reaction equilibrium to be shifted toward the acetal product. Oxidation of 10-undecenal as a side reaction was a major issue to obtain efficient grafting of aldehyde onto pentane-2,4-diol. Depending on the dilution conditions, this phenomenon could consume up to 27 mol% of the initial aldehyde in 90 min at 80 °C.

2.1.5. PVA acetalization

2.1.5.1. Reactivity toward esterification

Aldehyde oxidation observed in aqueous media for model study led us to consider the possible esterification of PVA by 10-undecenoic acid. Thus, an esterification reaction was performed at a pH value of 1 by substituting 10-undecenal with 10-undecenoic acid using the protocol described in the experimental section. No reaction between the carboxylic acid and PVA was observed. As expected from the results of the esterification model study in aqueous media, the large excess of water was sufficient to prevent the formation of the ester. As these conditions were the most favorable to observe carboxylic acid reactivity, it was assumed in the following work that, PVA esterification did not occur during PVA acetalization.

2.1.5.2. Synthesis, NMR characterization of acetalized PVA and stereo orientation of the reaction

Hydrophobic moieties with vinyl end groups were grafted onto PVA through acetalization with 10-undecenal at 80 °C, at acidic pH ranging from 1 to 3 (Figure 58), aiming for grafted aldehyde percentages ranging from 0.33 to 2 mol%. As 10-undecenal is not soluble in water, the reaction medium was heterogeneous.

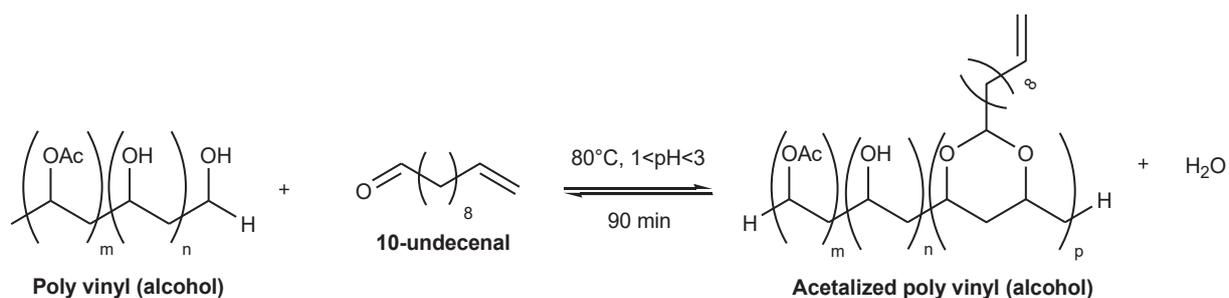


Figure 58: Scheme of PVA acetalization reaction and molecular structure of the acetalized polymer.

Synthesis was first carried out at a pH value of 2, at 80 °C during 90 min to obtain a highly acetalized PVA (expected modification degree: 2 mol%). The modified PVA was characterized by ¹H NMR after purification (Figure 59).

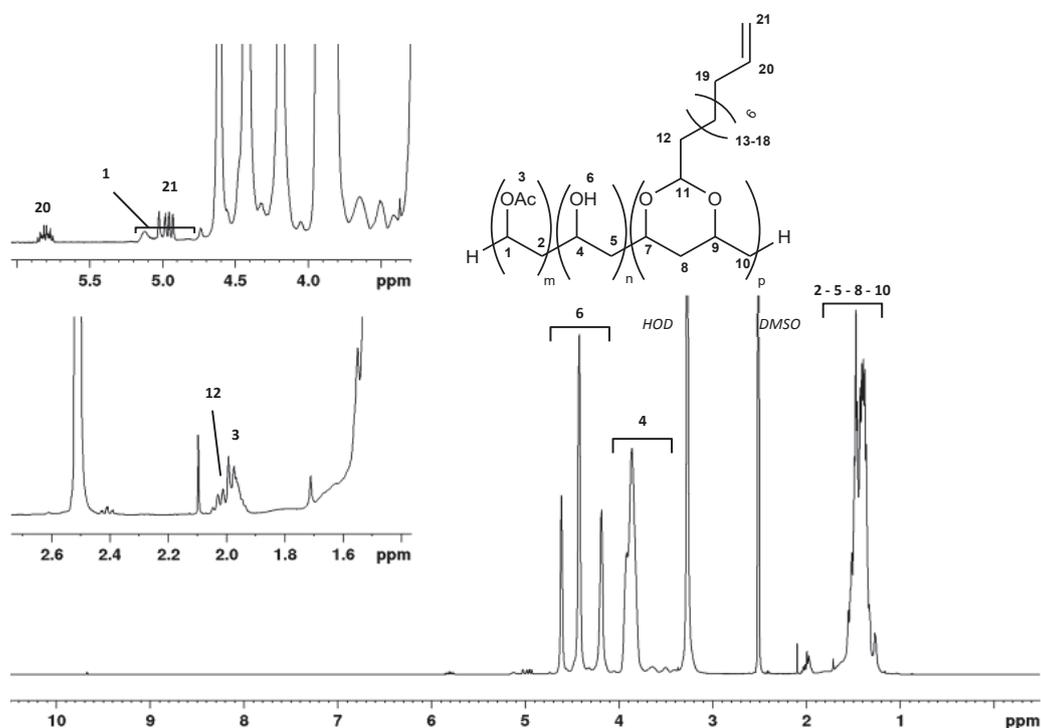


Figure 59: ¹H NMR spectrum of acetalized PVA after purification; (313 K in DMSO-d₆).

Characterization of initial PVA by ¹H and ¹³C NMR was based on previous work and will not be detailed here. Signals corresponding to the modified PVA chain were attributed thanks to our model study (Table 4). The ¹H spectrum exhibited the alkyl chain methylene (**13-18**) signals from 1.25 to 1.45 ppm. Vinyl protons resonances were well separated from other signals at 4.96 ppm (**20**) and at 5.79 ppm (**21**). However, no additional signal could directly be observed around 4.50 ppm or 4.82 ppm, where methine protons signals of the acetal ring (**11**) should appear, partially due to superposition with hydroxyl protons' signals.

Table 4: Comparison of the ^1H NMR and ^{13}C NMR chemical shifts observed for acetalized PVA in DMSO-d_6 and model acetal in CDCl_3 .

H/C ^a	^1H chemical shifts (ppm)			^{13}C chemical shifts		
	Model acetal		Acetalized PVA	Model acetal		Acetalized PVA
	<i>trans</i>	<i>cis</i>		<i>trans</i>	<i>cis</i>	
7	3.93/4.28	3.69	3.75 ^b	67-68	72	73 ^b
8	1.33/1.82	1.23/1.51	Superimposed	37	41	Superimposed
9	3.93/4.28	3.69	3.75 ^b	67-68	72	73 ^b
11	4.82	4.50	4.47 ^b	94	102	101
12	1.54	1.60	Superimposed	35	Superimposed	
13-18	1.25-1.45		1.25	29	29	
19	2.03		2.00 ^b	34	33 ^b	
20	5.80		5.79	139	138	
21	4.92/4.98		4.96	114	114	

^aAtoms references are displayed in Figure 8; ^bDetermined thanks to HSQC analysis

The main proof of efficient grafting of 10-undecenal onto PVA through acetalization came from ^{13}C NMR and DEPT135 spectra of acetalized PVA which depicted a single signal at 101 ppm corresponding to the methine carbons resonance (**7** and **9**) of the *cis*-acetal ring (Figure 60). Formation of *trans*-acetal ring was not evidenced by ^{13}C NMR analyses, indicating that the acetalization reaction selectively proceeded on PVA isotactic diads. ^1H NMR chemical shifts of Table 4 were mainly determined thanks to HSQC correlations.

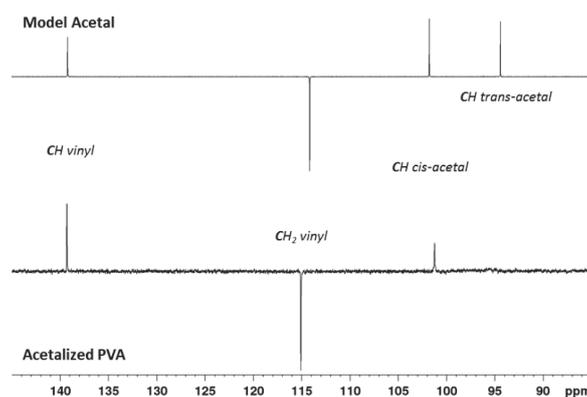


Figure 60: DEPT135 NMR spectra of the model acetal synthesized in bulk medium (top spectrum) and the highly acetalized PVA (bottom spectrum) at 313 K in DMSO-d_6 .

The higher reactivity of isotactic diads has already been observed by several authors. Fujii et al. investigated acetalization reaction by acetaldehyde of PVAs with different tacticities (2, 42 and 57 mol% syndiotacticity).¹⁹ At the acetalization reaction equilibrium, grafted aldehyde percentages were higher for the most isotactic PVAs: 85.4, 82.7 and

77.5 mol% respectively. Shibatani et al. studied the acetalization kinetics of several PVAs with formaldehyde in dioxane-water solution (50-50) at 60 °C with 0.1 mol L⁻¹ hydrochloric acid as catalyst.²² They showed that a 72 mol% isotactic PVA reacted faster than an atactic PVA or a 40 mol% isotactic PVA. 15.5 mol% acetalization degree was reached after 28 h at 60 °C for the 72 mol% isotactic PVA versus 12.5 mol% for the 40 mol% isotactic one. They also revealed that, for all kinds of PVAs, formation of *cis*-acetal was favored in great extents: for the 72 mol% isotactic PVA, a ratio *cis*-formal over *trans*-formal of 5 was obtained. By following the kinetics of formation of *cis*- and *trans*-formal, they also evidenced an exchange from *trans*-formal rings to *cis*-formal rings at long reaction times. In their conditions, formation of *cis*-formal was kinetically, and thermodynamically favored. Pollers et al. studied acetalization of PVA with formaldehyde in water at 50 °C using 2 vol% H₂SO₄ as catalyst during 24 h and revealed similar orientation of the reaction: a 27.6 mol% acetalized PVA revealed only 8 mol% *trans*-acetal rings in its structure.³² These studies dealt with high acetalized PVA degrees, whereas in our study, grafted aldehyde percentages did not exceed 2 mol%. This difference could explain that the orientation toward the formation of *cis*-acetal was total in our conditions.

2.1.6. PVA Acetalization kinetics

2.1.6.1. Quantification method

Among all the acetal signals of the ¹H spectrum, only the methine vinyl proton signal (**20**) was not overlapping another signal from PVA. By comparing the integrals from this proton signal to an unmodified signal from PVA such as the methylene groups (**2**, **5**, **8** and **10**) multiplet, it is theoretically possible to quantify the percentage of acetalized OH-groups. However, as the vinyl proton signal intensity was very weak, the comparison with strong signals intensity from unmodified PVA, could induce an important error. Thus, final analysis of pure modified PVA was not used to quantify the percentage of acetalized OH-groups.

Another method to quantify the acetalization yield was developed which consisted in analyzing by ¹H NMR PVA solution aliquots withdrawn during acetalization. This method provided a spectrum where several signals could be used for quantification: methine proton resonance of vinyl groups of residual 10-undecenal, 10-undecenoic acid, and grafted aldehyde (**20**) superimposed at 5.79 ppm, resonances of methylene protons next to

carboxylic acid group of 10-undecenoic acid at 2.16 ppm (**23**), and aldehyde proton resonance of 10-undecenal at 9.64 ppm (**22**) (Figure 61).

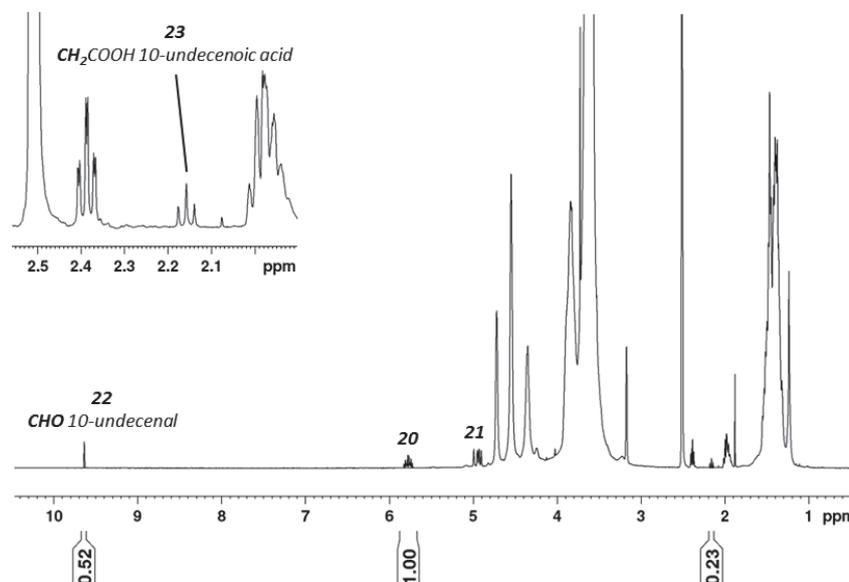


Figure 61: ^1H NMR spectrum (313 K in DMSO-d_6) of an aliquot of 2.0 mol% expected acetalized PVA solution after 90 min reaction time at 80 °C, at pH=2.

Integration of those signals allows determining the molar percentage of grafted aldehyde, residual aldehyde, and carboxylic acid formed according to the following formula:

$$\% \text{ Grafted aldehyde} = \frac{I(20) - I(22) - \frac{I(23)}{2}}{I(20)} \times 100 \quad (1)$$

$$\% \text{ Remaining aldehyde} = \frac{I(22)}{I(20)} \times 100 \quad (2)$$

$$\% \text{ Acid formed} = \frac{I(23)}{2 \times I(20)} \times 100 \quad (3)$$

$I(x)$ is the integral value of the proton(s) signal x.

The expected grafted aldehyde percentage of the reaction proceeded at pH=2 was 2.0 mol% (Figure 61) but the effective grafted aldehyde percentage was found to be 0.72 mol%.

2.1.6.2. Influence of the pH

As it is well known, catalyst concentration significantly impacts acetalization kinetics.¹⁸ In our case, pH values of 1, 2 and 3 were compared, all other parameters remaining constant (80 °C, 8 wt% PVA in water, 0.33 mol% 10-undecenal compared to

OH-groups). The concentrations of the three species of interest versus reaction time were reported in Figure 62.

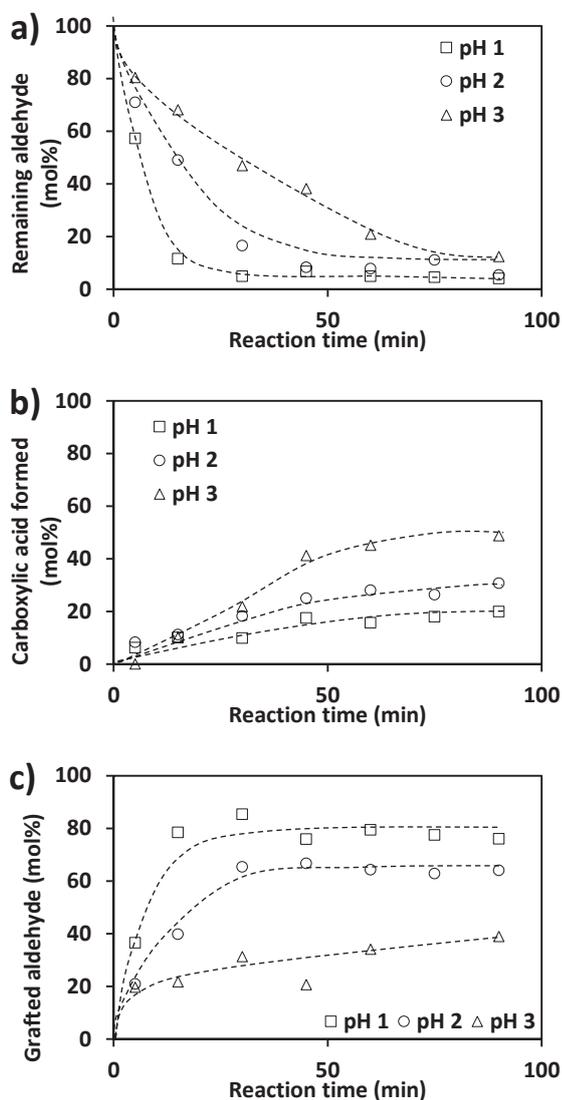


Figure 62: Kinetics of PVA acetalization with 10-undecenal at different pH. a) remaining aldehyde; b) 10-undecenoic acid formed; c) grafted aldehyde (80 °C, 8 wt % PVA in water, 0.33 mol% 10-undecenal compared to OH-groups).

The amount of aldehyde decreased rapidly whatever the pH value in the considered range. As expected, a more acidic pH led to an increase of the aldehyde consumption: at pH=1, 80 mol% of aldehyde was consumed in less than 10 min whereas a same amount needed 60 min to be consumed at pH=3. The formation of the acetal was fast for low pH: the final yield was reached in 15 min at pH=1 (76 mol%), 30 min at pH=2 (64 mol%) versus 60 min at pH=3 (39 mol%), corresponding to final grafted aldehyde percentages of respectively 0.25, 0.21 and 0.13 mol%.

It was also observed that the formation of 10-undecenoic acid was slower than acetal formation and was not favored at low pH. Indeed, this reaction reached the final yield in 60 min at pH=1 and pH=2 (20 and 31 mol% 10-undecenoic acid, respectively). No reaction equilibrium was reached in 90 min at pH=3, the yield being 49 mol%.

Reaction rate constants k were calculated according to the equation 30 used by Kormanovskaya et al. When p_0 is different from $2a_0$, the equation can be written as: ⁵⁵

$$k \times t = \frac{1}{p_0 - 2a_0} \ln \frac{1 - \alpha_p}{1 - \alpha_a} \quad (30)$$

Where: $\alpha_p = \frac{p_0 - p}{p_0}$ and $\alpha_a = \frac{a_0 - a}{a_0}$

and with p and a being respectively the monomer units and aldehyde concentrations at the time t of the reaction, and p_0 and a_0 being respectively the monomer units and aldehyde initial concentrations.

The results obtained are gathered in Table 5. Compared to the data obtained from other studies dealing with PVA acetalization reactions, our values are in the same range of constant rates. For PVA acetalization with formaldehyde, the rate constants ranged from 0.02 to 880 L mol⁻¹ h⁻¹, and for PVA acetalization with acetaldehyde, the rate constants ranged from 0.004 to 68 L mol⁻¹ h⁻¹.^{18,22,24,56} For the most similar conditions (70 °C, 0.5 mol L⁻¹ sulfuric acid as catalyst, PVA concentration of 0.30 mol L⁻¹ and aldehyde concentration of 0.15 mol L⁻¹), Ogata et al. obtained a rate constant value of 2.45 L mol⁻¹ h⁻¹ using formaldehyde. Despite the harsher conditions used in this study, the rate constants remained relatively low probably due to the lack of solubility of 10-undecenal in water medium.

Table 5: Rate constants calculated for PVA acetalization at different pH values.

Reaction pH	Rate constant k (L mol ⁻¹ h ⁻¹)
1	4.6
2	1.8
3	0.8

In our reaction conditions, a competition between PVA acetalization and oxidation reactions of 10-undecenal was revealed. It was observed that a lower pH favored

acetalization reaction instead of oxidation phenomenon. When the pH value increased, oxidation reactions became the predominant reaction: at pH=3, 49 mol% of the aldehyde was oxidized into its carboxylic acid and 39 mol% was grafted onto PVA. It is noteworthy that oxidation of the aldehyde has not been previously observed for aldehydes such as formaldehyde or acetaldehyde.

Finally, it was possible to acetalize PVA in water medium by acidic catalysis at effective grafted aldehyde percentages ranging between 0.13 and 0.72 mol% of PVA hydroxyl groups, and with a selective formation of *cis*-formal rings.

2.1.7. CONCLUSIONS

A model reaction was developed to study the acetalization reaction of PVA with 10-undecenal in water by using pentane-2,4-diol in several dilution conditions (50 wt% diol, 8 wt% diol). The acetal formed was characterized by ^1H , ^{13}C and 2D NMR analysis. Kinetic studies revealed the preferential formation of *cis*-acetal over *trans*-acetal in our experimental conditions. Oxidation reaction of the 10-undecenal into 10-undecenoic acid was observed to compete with diol acetalization reaction in water medium. This carboxylic acid was unreactive toward pentane-2,4-diol esterification as well as toward PVA esterification in water medium. Thus, oxidation reaction was considered as a side reaction in our study.

Based on this model approach, modified PVA analysis revealed that only the *cis*-acetal form was obtained in our synthesis conditions. A reproducible method to calculate the reaction yield by ^1H NMR for initial reactant contents as low as 0.33 mol% compared to PVA hydroxyl groups was developed. Thanks to this method, acetalization kinetics were followed for pH values ranging from 1 to 3, and revealed that acetalization rate is higher at low pH values. Besides, the increase of the pH enhanced aldehyde oxidation reaction in competition to PVA acetalization reaction. Acetalization rate constants were calculated and compared to those reported in the literature for other aldehydes and reaction conditions. The longer aldehyde chain and lower solubility of 10-undecenal are likely to explain its slightly lower reactivity compared to more usual aldehydes such as formaldehyde or acetaldehyde.

Finally, this study evidenced the efficiency to functionalize PVA with hydrophobic moieties bearing subsequent reactive functions such as vinyl end-groups through acid catalyzed acetalization reaction in water medium to reach low modification degrees ranging from 0.13 up to 0.72 mol%.

2.2. Impact de la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel et du temps de réaction

Une réaction d'oxydation du 10-undécenal a été mise évidence et peut conduire à limiter le taux de modification du PVA de par la consommation de l'agent de greffage (Figure 63). La compétition entre les réactions d'acétalisation du PVA et d'oxydation du 10-undécenal semble pouvoir être partiellement contrôlée par le pH de réaction. Dans le cas précédemment décrit, l'acétalisation serait accélérée par rapport à l'oxydation et donc favorisée à faible pH. Une autre méthode pour limiter la réaction d'oxydation de l'aldéhyde est d'éliminer le dioxygène du milieu et cette partie s'y consacre dans un premier temps. Dans un second temps, l'étude du taux de modification est élargie à des temps de réaction allant jusqu'à 24 h. Enfin, les influences du pH et de l'atmosphère sont discutées.

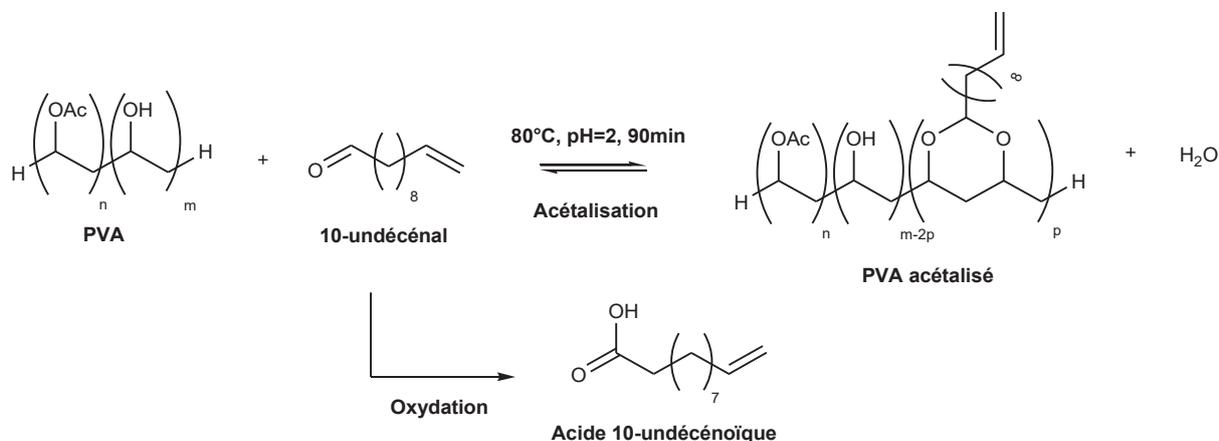


Figure 63 : Equation bilan du système d'acétalisation du PVA avec l'équilibre d'acétalisation et la réaction d'oxydation de l'aldéhyde.

2.2.1. Influence de l'atmosphère du milieu réactionnel sur la cinétique d'oxydation du 10-undécenal

Une méthode permettant de limiter la présence de dioxygène dans le milieu réactionnel est de mener la réaction sous atmosphère inerte. Une étude cinétique de l'acétalisation a été menée sous balayage d'argon (début du balayage lors de l'étape de

solubilisation du PVA), à pH=2, pour une concentration initiale en aldéhyde de 0,33 mol% par rapport aux groupements hydroxyle du PVA. La réaction est conduite à 80 °C pour une durée maximale de 90 min et à une concentration de 8 % massique de PVA. Le suivi du pourcentage d'acide formé dans ces conditions est comparé au même suivi réalisé pour une réaction menée sous air, toutes autres conditions étant identiques (Figure 64). Il est important de préciser que le balayage sous argon ne permet pas d'exclure totalement la présence d'oxygène dans le milieu de réaction mais devrait permettre de la diminuer sensiblement.

La Figure 64 montre que la formation d'acide est limitée lorsque la réaction est menée sous balayage d'argon. Sous air, la quantité d'acide passe de 3 à 19 mol% entre 0 et 30 minutes de réaction. A contrario, sous argon, la quantité d'acide dans le milieu passe de 13 mol% (plus élevé initialement dû à un vieillissement de l'aldéhyde) à 19 mol% de 0 à 30 minutes de réaction puis n'évolue que très peu, montrant une cinétique d'oxydation beaucoup plus lente.

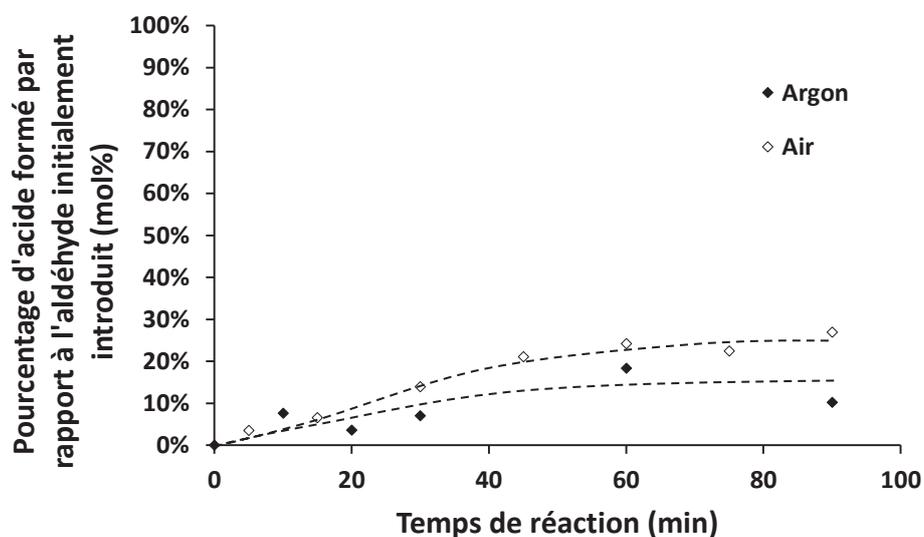


Figure 64 : Comparaison de la cinétique de formation de l'acide 10-undécénoïque pour une réaction menée sous air et sous argon (pH=2, 80 °C, 8 %mass. de PVA, 90 min).

Ainsi, par l'élimination d'une partie du dioxygène du milieu réactionnel, il semble possible de minimiser la réaction d'oxydation de l'aldéhyde, ce qui permettrait d'augmenter la quantité d'aldéhyde greffée au PVA.

2.2.2. Equilibre de réaction et stabilité de la fonction acétal

Dans la mesure où l'aldéhyde n'est jamais totalement consommé après 90 minutes à 80 °C pour des concentrations initiales en aldéhyde supérieures à 0,48 mol%, le temps de réaction a été augmenté. Deux réactions ont été étudiées à pH=2 : la première est menée sous air avec une concentration initiale en aldéhyde de 0,99 mol% et la seconde, sous argon avec une concentration initiale en aldéhyde de 1,3 mol%. Des prélèvements à 1,5 ; 5 et 24 h de réaction ont été analysés par RMN ¹H (Tableau 21) et ont permis d'étudier l'évolution des différentes espèces en présence dans le milieu réactionnel.

Tableau 21 : Pourcentages d'aldéhyde greffé, d'acide formé et d'aldéhyde restant en fonction du temps de réaction pour plusieurs concentrations d'aldéhyde initiales (pH=2, 80 °C)

Concentration initiale en aldehyde (mol%)	Atmosphère	Temps de reaction (h)	Aldéhyde greffé (mol%)	Acide formé (mol%)	Aldéhyde restant (mol%)
0,99	Air	1,5	46	29	25
		5	55	39	6
		24	47	53	0
1,30	Argon	5	62	30	8
		24	60	37	3

Pour les 2 réactions étudiées, l'aldéhyde n'est pas totalement consommé pour 5 h de réaction alors qu'il l'est presque totalement au bout de 24 h. Par ailleurs, au bout de 5 h de réaction, lorsque la réaction se déroule sous argon, le pourcentage d'aldéhyde greffé est supérieur, et le pourcentage d'acide formé est, lui, plus faible, ce qui confirme les tendances discutées auparavant et montre encore l'effet positif de l'atmosphère inerte sur l'inhibition de la réaction d'oxydation en faveur de la réaction d'acétalisation. Au-delà de 5 h de réaction, le pourcentage d'aldéhyde greffé reste stable pour la réaction effectuée sous argon alors qu'il diminue de manière significative pour la réaction réalisée sous air. Dans le même temps, le pourcentage d'acide formé augmente fortement pour la réaction réalisée sous air. L'ensemble de ces observations laisse à penser qu'une partie de l'aldéhyde greffé est hydrolysé puis oxydé en acide carboxylique. En effet, la réaction d'acétalisation étant équilibrée (Figure 63), il est possible de greffer l'aldéhyde sur le PVA, mais également d'hydrolyser l'acétal formé dans les mêmes conditions.

Ainsi, du fait de l'existence de la réaction d'oxydation dans les conditions étudiées, il n'est pas possible d'atteindre des rendements élevés pour la réaction d'acétalisation sous air. En revanche, l'utilisation d'une atmosphère inerte permet de limiter significativement la réaction d'oxydation. Par ailleurs, aux longs temps de réaction et sous atmosphère inerte, la réaction d'hydrolyse des acétals semble être légèrement défavorisée, ce qui permet d'améliorer les rendements de greffage pour ces conditions.

2.2.3. Influence des conditions de pH et de l'atmosphère sur le greffage de l'aldéhyde

Dans nos conditions, deux méthodes sont disponibles pour améliorer le greffage de l'aldéhyde sur le PVA : la diminution du pH à une valeur de 1, et l'utilisation d'une atmosphère de réaction limitant la présence de dioxygène. Les pourcentages d'aldéhyde greffé après 1h30 de réaction en fonction de la concentration initiale en aldéhyde (de 0,33 à 1,98 mol%) sont reportés sur la Figure 65 pour différents pH et atmosphères de réaction.

Les effets positifs de l'argon et de la baisse du pH à une valeur de 1 sont clairement observables : quelle que soit la concentration initiale en aldéhyde dans la gamme étudiée, le pourcentage d'aldéhyde greffé augmente lorsque la réaction est menée sous atmosphère inerte. Celui-ci augmente également lorsque le pH est diminué à une valeur de 1. Les différences sont amplifiées aux hautes concentrations en aldéhyde (>0.50 mol%) car le rendement des réactions d'acétalisation menées à pH=2 diminue avec l'augmentation de la concentration en aldéhyde, alors qu'à pH=1 ce rendement est constant. Il est donc plus efficace d'abaisser le pH pour augmenter la quantité d'aldéhyde greffé plutôt que de se placer sous atmosphère inerte. La combinaison de ces 2 paramètres optimaux n'a pas été étudiée par manque de temps mais elle permettrait à priori de réduire la part d'aldéhyde oxydé à pH=1 et donc de se rapprocher d'un système réactionnel exempt d'oxydation. En outre, il est important de noter que l'atmosphère inerte utilisée est obtenue par simple balayage d'argon durant la réaction. La suppression du dioxygène n'est donc pas totale, et l'optimisation de ce facteur pourrait également contribuer à réduire encore l'oxydation de l'aldéhyde.

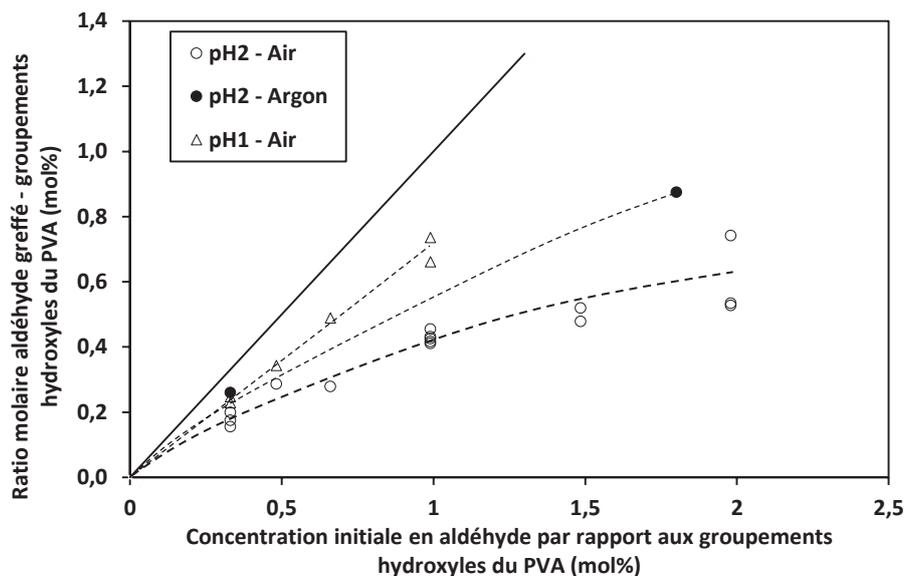


Figure 65 : Ratio molaire d'aldéhyde greffé sur groupements hydroxyle du PVA en fonction de la concentration initiale en aldéhyde pour différents pH et différentes atmosphères de réaction (90 min, concentration en PVA : 8 % massique). La droite pleine représente le cas d'une réaction totale.

3. Conclusion

Avant d'aborder les études de modification du polymère, un système modèle du PVA a été étudié : le pentane-2,4-diol a été choisi comme molécule représentative du PVA. L'acétal produit par la condensation du 10-undécénal avec ce diol a été caractérisé par RMN ^1H et ^{13}C , et deux diastéréoisomères, le *cis*-acétal et le *trans*-acétal, ont été mis en évidence, formés à partir des 2 diastéréoisomères du pentane-2,4-diol utilisé. L'étude de l'effet de la dilution sur la cinétique d'acétalisation a été réalisée en masse, à 50 % massique et 8 % massique en diol dans l'eau. Il a été montré que la dilution entraîne un ralentissement de la réaction d'acétalisation du fait de la diminution des probabilités de rencontre entre les molécules. En effet, la réaction est quasi-instantanée en masse alors qu'en 90 minutes à 50 % massique en diol, le rendement atteint n'est que de 36 mol%. De plus, la réaction d'acétalisation apparaît légèrement orientée vers la formation du *cis*-acétal, plus stable que le *trans*-acétal, et ce notamment lorsque l'équilibre de réaction n'est pas atteint.

Un résultat important de cette étude modèle est que le 10-undécénal s'oxyde en acide 10-undécénoïque en milieu aqueux. La réactivité de cet acide a été étudiée sur modèle et sur le PVA 17-98. La formation de monoester et de diester n'a pu être observée que sur modèle et pour une réaction en masse. L'aldéhyde ainsi oxydé ne peut pas être greffé au PVA 17-98 dans les conditions de notre étude.

Grâce aux attributions des signaux de RMN ^1H et ^{13}C de l'acétal modèle, il a été possible d'attribuer les signaux du PVA acétalisé par le 10-undécenal et de différencier également sur les spectres RMN ^{13}C la formation de *cis*- et de *trans*-acétal de PVA. Une méthode d'analyse de prélèvement de milieu réactionnel en cours de réaction par RMN ^1H a été développée et a permis d'étudier la cinétique d'acétalisation en fonction de plusieurs paramètres.

L'effet du pH sur la réaction a montré qu'il était possible, en diminuant le pH, de favoriser la réaction d'acétalisation par rapport à la réaction d'oxydation, et d'obtenir une augmentation de la quantité d'aldéhyde greffé au PVA 17-98. Une variation de pH n'entraîne en revanche pas de différence de stéréochimie du PVA acétalisé et, à pH=2 ou pH=1, seul le *cis*-acétal est détecté sur le PVA.

Dans l'optique de limiter la réaction d'oxydation de l'aldéhyde, la cinétique d'acétalisation a été étudiée sous balayage d'argon. Le suivi du rendement d'acétalisation et de formation de l'acide montre que ces conditions limitent mais n'éliminent pas totalement la réaction d'oxydation, probablement du fait de la présence d'oxygène dissout dans l'eau.

La réaction a également été étudiée à des temps plus longs (jusqu'à 24 h) : la quantité d'aldéhyde greffé au PVA 17-98 augmente avec le temps de réaction puis diminue entre 5 h et 24 h de réaction. Une hydrolyse partielle de l'aldéhyde greffé semble être à l'origine de ce phénomène, l'aldéhyde reformé pouvant ensuite être l'objet de réaction d'oxydation. L'utilisation d'une atmosphère inerte pour la réaction ralentit efficacement ce processus et permet ainsi d'atteindre de meilleurs rendements d'acétalisation.

L'influence du pH et de l'atmosphère inerte sur le pourcentage d'aldéhyde greffé au PVA 17-98 a été comparée et a permis d'observer que la diminution du pH à une valeur de 1 permettait d'atteindre les plus hauts rendements. La combinaison d'un pH de 1 à l'utilisation d'une atmosphère inerte n'a pas été étudiée mais permettrait probablement d'atteindre de meilleurs rendements en minimisant la réaction d'oxydation. La suppression totale du dioxygène du milieu réactionnel permettrait également de réduire l'impact de cette réaction parasite sur l'acétalisation.

Ce chapitre a permis de quantifier le rendement de réaction d'acétalisation mais aussi d'observer l'effet des conditions de réaction comme le pH, l'atmosphère et le temps de

réaction sur le rendement ainsi que sur la stéréo-orientation de la réaction. Du fait des faibles concentrations de réactif utilisé, il n'a toutefois pas été possible de calculer un degré de randomisation des groupements acétals, ou d'étudier les réactivités des chaînes de PVA selon leur longueur.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous attacher à étudier les propriétés en solution aqueuse et sous forme de films des PVA acétalisés en fonction du taux de modification atteint et des conditions de réaction utilisées.

4. Références

- (1) Clémenson, S.; David, L.; Espuche, E. Structure and Morphology of Nanocomposite Films Prepared from Polyvinyl Alcohol and Silver Nitrate: Influence of Thermal Treatment. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2007**, *45* (13), 2657–2672.
- (2) Clémenson, S.; Léonard, D.; Sage, D.; David, L.; Espuche, E. Metal Nanocomposite Films Prepared in Situ from PVA and Silver Nitrate. Study of the Nanostructuring Process and Morphology as a Function of the in Situ Routes. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2008**, *46* (6), 2062–2071.
- (3) Pritchard, J. G. *Poly(Vinyl Alcohol) Basic Properties and Uses*, Gordon & Breach, Science Publishers, Ltd.; Morawetz H., **1970**; Vol. 4.
- (4) Okaya, T. General Properties of Polyvinyl Alcohol in Relation to Its Applications. In *Polyvinyl Alcohol Developments*; C. A. Finch, **1992**; pp 1–30.
- (5) Gacal, B. N.; Koz, B.; Gacal, B.; Kiskan, B.; Erdogan, M.; Yagci, Y. Pyrene Functional Poly(vinyl Alcohol) by “click” Chemistry. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2009**, *47* (5), 1317–1326.
- (6) Carlotti, S. J.; Giani-Beaune, O.; Schué, F. Water-Soluble Poly(vinyl Alcohol) Grafted with Propylene Oxide and Epichlorohydrin: Characterization, Mechanical Properties, and Model Reactions. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *81* (12), 2868–2874.
- (7) Sakurada, I.; Nakajima, A.; Shibatani, K. Dilute Solution Properties of Partly Urethanized Polyvinyl Alcohol. *J. Polym. Sci. A* **1964**, *2* (8), 3545–3556.
- (8) Gousse, C.; Gandini, A. Acetalization of Polyvinyl Alcohol with Furfural. *Eur. Polym. J.* **1997**, *33* (5), 667–671.
- (9) Giménez, V.; Reina, J. A.; Mantecón, A.; Cádiz, V. Unsaturated Modified Poly(vinyl Alcohol). Crosslinking through Double Bonds. *Polymer* **1999**, *40* (10), 2759–2767.
- (10) Pan, Y.; Shi, K.; Peng, C.; Wang, W.; Liu, Z.; Ji, X. Evaluation of Hydrophobic Polyvinyl-Alcohol Formaldehyde Sponges As Absorbents for Oil Spill. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (11), 8651–8659.
- (11) Pan, Y.; Wang, W.; Peng, C.; Shi, K.; Luo, Y.; Ji, X. Novel Hydrophobic Polyvinyl Alcohol-formaldehyde Foams for Organic Solvents Absorption and Effective Separation. *RSC Adv.* **2013**, *4* (2), 660–669.
- (12) Chetri, P.; Dass, N. N. Preparation of Poly(vinyl Formal) of High Acetalization. *Polymer* **1997**, *38* (15), 3951–3956.

- (13) Zhou, Z. M.; David, D. J.; Macknight, W. J.; Karasz, F. E. Synthesis Characterization and Miscibility of Polyvinyl Butyrals of Varying Vinyl Alcohol Contents. *Turk. J. Chem.* **1997**, *21* (4), 229–238.
- (14) Wang, B.; Zhang, F.; Jiang, M.; Ye, G.; Xu, J. A Novel Method to Prepare Poly(vinyl Alcohol) Water-Soluble Fiber with Narrowly Dissolving Temperature Range. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125* (4), 2956–2962.
- (15) Asahina, K. Developments in the Production and Applications of Polyvinyl Butyral and Other Polyvinyl Acetals. In *Polyvinyl Alcohol Developments*; C. A. Finch, **1992**; pp 673–688.
- (16) Christova, D.; Ivanova, S.; Ivanova, G. Water-Soluble Temperature-Responsive Poly(vinyl Alcohol-Co-Vinyl Acetal)s. *Polym. Bull.* **2003**, *50* (5–6), 367–372.
- (17) Macho, V.; Fabíni, M.; Rusina, M.; Bobula, S.; Harustiak, M. Modified Poly(vinyl Alcohol) as a Dispersant in Suspension Polymerization of Vinyl Chloride: 3. Acetalized Poly(vinyl Alcohol). *Polymer* **1994**, *35* (26), 5773–5777.
- (18) Nakamura, N.; Suzuki, K. Study on Ketalization Reaction of Poly(vinyl Alcohol) by Ketones. IX. Kinetic Study on Acetalization and Ketalization Reaction of 1,3-Butanediol as a Model Compound for Poly(vinyl Alcohol). *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1997**, *35* (9), 1719–1731.
- (19) Fujii, K.; Ukida, J.; Matsumoto, M. Hydrolyses of Polyvinyl Acetals Derived from Polyvinyl Alcohols of Various Tacticities. *Makromol. Chem.* **1963**, *65* (1), 86–90.
- (20) Fujii, K.; Ukida, J.; Matsumoto, M. Effect of Stereospecificity on Equilibrium Acetalization of Poly(vinyl Alcohol) and of Pentane-2,4-Diol. *J. Polym. Sci. [B]* **1963**, *1* (12), 693–696.
- (21) Fujii, K.; Shibatani, K.; Fujiwara, Y.; Ohyanagi, Y.; Ukida, J.; Matsumoto, M. NMR Spectra of Poly(vinyl Formal) and Its Model Compounds. *J. Polym. Sci. [B]* **1966**, *4* (10), 787–790.
- (22) Shibatani, K.; Fujii, K.; Ōyanagi, Y.; Ukida, J.; Matsumoto, M. Relationship between Stereostructure of Poly(vinyl Alcohol) and Its Acetalization Reaction. *J. Polym. Sci. Part C Polym. Symp.* **1968**, *23* (2), 647–654.
- (23) Delattre, E.; Lemièrre, G.; Desmurs, J.-R.; Boulay, B.; Duñach, E. Poly(vinyl Alcohol) Functionalization with Aldehydes in Organic Solvents: Shining Properties of Poly(vinyl Acetals). *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, *131* (17), n/a-n/a.
- (24) Smets, G.; Petit, B. Kinetics of Acetalization of Polyvinyl Alcohol and of Hydrolysis of Acetalized Polyvinyl Alcohol. *Makromol. Chem.* **1959**, *33* (1), 41–54.
- (25) Rumyantsev, M.; Zelentsov, S. V.; Gushchin, A. V. Retardation Effect in Acetalization of Poly(vinyl Alcohol) with Butyraldehyde. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (6), 1698–1706.
- (26) Toncheva, V. D.; Ivanova, S. D.; Velichkova, R. S. Modified Poly(vinyl Acetals). *Eur. Polym. J.* **1992**, *28* (2), 191–198.
- (27) Shiomi, T.; Imai, K.; Watanabe, C.; Miya, M. Thermodynamic and Conformational Properties of Partially Butyralized Poly(vinyl Alcohol) in Aqueous Solution. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1984**, *22* (7), 1305–1312.
- (28) Beal, K. F.; Thor, C. J. B. Water-Soluble Alkoxyacetals of Polyvinyl Alcohol. *J. Polym. Sci.* **1946**, *1* (6), 540–548.
- (29) Berger, P. A.; Remsen, E. E.; Leo, G. C.; David, D. J. Characterization of Acetal Ring Conformations in Poly(vinyl Acetal) Resins Using Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *Macromolecules* **1991**, *24* (9), 2189–2193.

- (30) Bruch, M. D.; Bonesteel, J. A. K. Interpretation of the Proton NMR Spectrum of Poly(vinyl Butyral) by Two-Dimensional NMR. *Macromolecules* **1986**, *19* (6), 1622–1627.
- (31) UHlich, T.; Tomaschewski, G.; Komber, H. Synthesis of a Hydrophobised and Photocrosslinkable Prepolymer Based on Poly(vinyl Alcohol). *React. Funct. Polym.* **1995**, *28* (1), 55–60.
- (32) Pollers, I.; Adriaensens, P.; Carleer, R.; Vanderzande, D.; Gelan, J. H and ¹³C NMR Spectroscopy as a Tool To Probe the Microstructures of Different Types of Poly(vinyl Formal). *Macromolecules* **1996**, *29* (18), 5875–5881.
- (33) Amiya, S.; Uetsuki, M. Microstructures in Poly(vinyl Alcohol-Co-Crotonic Acid) Studied by Proton-NMR and Carbon-13-NMR. *Macromolecules* **1982**, *15* (1), 166–170.
- (34) Budhlall, B. M.; Landfester, K.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L.; Klein, A.; El-Aasser, M. S. Characterization of Partially Hydrolyzed Poly(vinyl Alcohol). Effect of Poly(vinyl Alcohol) Molecular Architecture on Aqueous Phase Conformation. *Macromolecules* **2003**, *36* (25), 9477–9484.
- (35) Budhlall, B. M.; Landfester, K.; Nagy, D.; Sudol, E. D.; Dimonie, V. L.; Sagl, D.; Klein, A.; El-Aasser, M. S. 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* (1), 63–84.
- (36) Bugada, D. C.; Rudin, A. Characterization of Poly(vinyl Alcohol—acetate) by ¹³C N.m.r. and Thermal Analyses. *Polymer* **1984**, *25* (12), 1759–1766.
- (37) Inoue, Y.; Nishioka, A.; Chûjô, R. Carbon-13 Spin-Lattice Relaxation Study of Linear Polymers in Solution. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1973**, *11* (11), 2237–2252.
- (38) Morishima, Y.; Imuro, H.; Irie, Y.; Nozakura, S. Determination of the Short-Chain Branching in Poly(vinyl Alcohol) by NMR. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1975**, *13* (3), 157–160.
- (39) Moritani, T.; Kuruma, I.; Shibatani, K.; Fujiwara, Y. Tacticity of Poly(vinyl Alcohol) Studied by Nuclear Magnetic Resonance of Hydroxyl Protons. *Macromolecules* **1972**, *5* (5), 577–580.
- (40) Ovenall, D. W. Microstructure of Poly(vinyl Alcohol) by 100-MHz Carbon-13 NMR. *Macromolecules* **1984**, *17* (8), 1458–1464.
- (41) Moritani, T.; Fujiwara, Y. ¹³C- and ¹H-NMR Investigations of Sequence Distribution in Vinyl Alcohol-Vinyl Acetate Copolymers. *Macromolecules* **1977**, *10* (3), 532–535.
- (42) Wu, T. K.; Ovenall, D. W. Proton and Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Studies of Poly(vinyl Alcohol). *Macromolecules* **1973**, *6* (4), 582–584.
- (43) Wu, T. K.; Sheer, M. L. Carbon-13 NMR Determination of Pentad Tacticity of Poly(vinyl Alcohol). *Macromolecules* **1977**, *10* (3), 529–531.
- (44) Tonelli, A. E. Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Chemical Shifts of Poly(vinyl Alcohol). *Macromolecules* **1985**, *18* (6), 1086–1090.
- (45) Van der Velden, G.; Beulen, J. 300-MHz Proton NMR and 25-MHz Carbon-13 NMR Investigations of Sequence Distributions in Vinyl Alcohol-Vinyl Acetate Copolymers. *Macromolecules* **1982**, *15* (4), 1071–1075.
- (46) Vercauteren, F. F.; Donners, W. A. B. A ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Study of the Microstructure of Poly(vinyl Alcohol). *Polymer* **1986**, *27* (7), 993–998.
- (47) Fukuroi, T.; Fujiwara, Y.; Fujiwara, S.; Fujii, K. Conformation Determination of 2,4-Pentanediol by Nuclear Magnetic Resonance. *Anal. Chem.* **1968**, *40* (6), 879–889.

- (48) Ishihara, K.; Hanaki, N.; Yamamoto, H. Highly Diastereoselective Acetal Cleavages Using Novel Reagents Prepared from Organoaluminum and Pentafluorophenol. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115* (23), 10695–10704.
- (49) Denmark, S. E.; Willson, T. M.; Almstead, N. G. The Origin of Stereoselective Opening of Chiral Dioxane and Dioxolane Acetals: Solution Structure of Their Lewis Acid Complexes. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111* (26), 9258–9260.
- (50) Denmark, S. E.; Almstead, N. G. Studies on the Mechanism and Origin of Stereoselective Opening of Chiral Dioxane Acetals. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113* (21), 8089–8110.
- (51) Matsuo, M.; Kawase, M.; Sugiura, Y.; Takematsu, S.; Hara, C. Phase Separation Behavior of Poly(vinyl Alcohol) Solutions in Relation to the Drawability of Films Prepared from the Solutions. *Macromolecules* **1993**, *26* (17), 4461–4471.
- (52) Lorente, A.; Pellicena, M.; Romea, P.; Urpí, F. Stereoselective Acetate Aldol Reactions of α -Silyloxy Ketones. *Tetrahedron* **2015**, *71* (7), 1023–1035.
- (53) Eliel, E. L.; Knoeber, S. M. Conformational Analysis. XVI. 1, 3-Dioxane. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90* (13), 3444–3458.
- (54) Watanabe, M.; Kosaka, Y.; Oguchi, K.; Sanui, K.; Ogata, N. Regulation of Supramolecular Structure of Amphiphilic Polymers by Means of the Langmuir-Blodgett Technique. *Macromolecules* **1988**, *21* (10), 2997–3003.
- (55) Kormanovskaya, G. N.; Vlodayets, I. N. Kinetics of the Homogeneous Interaction of Polyvinyl Alcohol with Formaldehyde in Aqueous Solutions. *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1964**, *13* (10), 1661–1666.
- (56) Ogata, Y.; Okano, M.; Ganke, T. Kinetics of the Formation of the Formal of Polyvinyl Alcohol. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78* (13), 2962–2964.

CHAPITRE 4 : IMPACT DE LA MODIFICATION DU PVA PAR LE 10-UNDECENAL SUR L'ORGANISATION DES CHAINES EN SOLUTION AQUEUSE ET LEUR COMPORTEMENT RHEOLOGIQUE ET SUR LES PROPRIETES EN MASSE ET EN SURFACE DE FILMS

1. Introduction

Ce quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'influence du degré d'acétalisation sur les propriétés des solutions aqueuses de PVA 17-98 acétalisé. La gamme de degrés d'acétalisation étudiés a été élargie de 0 à 1,85 mol% dans ce chapitre. Dans un premier temps, l'organisation des macromolécules de PVA acétalisé en solution aqueuse a été étudiée par analyse SAXS. Ensuite, les viscosités Newtonienne des solutions de PVA purifié ont été mesurées et reliées à l'organisation des macromolécules. L'impact de l'acétalisation sur les propriétés thermiques des films de PVA acétalisés obtenus par évaporation de solvant ont été évaluées par DSC. Les propriétés de surface de ces mêmes films ont été appréhendées par des analyses de la mouillabilité au diiodométhane. Enfin, la présence en surface de films minces de groupements 10-undécényle a été quantifiée par une méthode de marquage chimique des groupements vinyle puis dosage par analyse RMN ^1H . Cette partie des travaux de thèse est présentée sous la forme d'une publication intitulée « Impact of 10-undecenal PVA acetalization on the macromolecular organization and the viscosity of PVA aqueous solutions. Surface and bulk properties of the resulting PVA films » qui sera prochainement soumise. Ces résultats sont complétés par une étude de l'effet de la présence de composés résiduels et de l'effet du pH de réaction sur les propriétés rhéologiques des solutions de PVA acétalisé, ainsi que sur la microstructure des films de PVA acétalisé.

L'ensemble de ces études a pour objectif d'étudier l'impact de la réaction d'acétalisation par le 10-undécénal et du pH de la réaction sur les propriétés des solutions aqueuses de PVA et les propriétés des films de PVA, en s'attachant en particulier à leur surface.

2. Impact du degré d'acétalisation sur l'organisation et les propriétés des solutions de PVA ainsi que sur les propriétés de surface et la microstructure des films

2.1. "Impact of 10-undecenal PVA acetalization on the macromolecular organization and the viscosity of aqueous solutions. Surface and bulk properties of the resulting PVA films"

2.1.1. ABSTRACT

PVA acetalization by 10-undecenal was carried out in aqueous medium in order to obtain PVA with acetalization degree (AD) ranging from 0.36 up to 1.85 mol%. PVA chain organization in 8 wt% aqueous solutions was investigated through Small Angle X-ray Scattering (SAXS) measurements. Despite water could be considered as a good PVA solvent, thermal blobs (4.6 nm) and frozen inhomogeneities (around 15 nm) were detected in the reference PVA solution. As AD increased, both the number and size of thermal blobs increased to reach a size around 7-8 nm. The frozen inhomogeneities disappeared above approximately 0.60 mol% AD to the benefit of higher size domains which could no more be analyzed by SAXS. The significant modification of macromolecular chain organization evidenced at the AD value of 0.60 mol% was related to a decrease of water solvency ability as a consequence of the modification of polymer-water interactions due to increased number of hydrophobic grafts on the PVA backbone chains. The effect of PVA modification was a significant increase of the Newtonian viscosity of the PVA solutions for AD above 0.6 mol%. The bulk and surface properties of solvent cast acetalized PVA films were investigated for increasing AD values in the range from 0 to 1.85 mol%. Acetalization by 10-undecenal did not impact the microstructure and the crystallinity of the films. It did not lead to significant modification of the film surface wettability by CH_2I_2 as well. Chemical labeling method was developed to prove the presence of grafted segments at the film surface. For that purpose, the vinyl 10-undecenal chain end was exploited to graft an aryl moiety through hydrosilylation reaction and a titration through ^1H NMR analysis was performed. The

concentration of grafted moieties at the surface increased significantly above 0.8-0.9 mol% AD and attained a value of 27 $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ for an AD value of 1.48 mol%.

2.1.2. INTRODUCTION

Poly (vinyl alcohol) (PVA) is a semi-crystalline, water soluble polymer which finds numerous applications as films or coatings in the packaging, textile and paper industries. Obtained from poly (vinyl acetate) hydrolysis reaction, PVA can be described as a copolymer of vinyl alcohol units and vinyl acetate units with a degree of hydrolysis (DH) superior to 70 mol%. The numerous hydroxyl groups along PVA chains are able to form hydrogen bonds leading to the high cohesive energy density of the polymer in solid state. These groups play also a governing role on PVA solution behavior. Indeed, in water solution, the PVA hydroxyl groups can form hydrogen bonds (H-bonds) with either water or other PVA hydroxyl groups. The balance between these bonds has a significant impact on PVA dissolution conditions, molecular organization and PVA solution viscosity and stability.¹⁻³ Pritchard et al. showed that a fully hydrolyzed PVA (DH>99 mol%) could only be dissolved in water by the action of high temperature (>90°C) and time (>1 h) due to the necessity to break strong polymer-polymer hydrogen bonds whereas PVA with intermediate DH (75-85 mol%) could be dissolved at room temperature in shorter times (<30 min).⁴

The interactions developed in PVA solutions have been investigated by several authors through various methods of characterization. Satokawa et al. demonstrated that a free PVA hydroxyl group could be involved in a theoretical maximum of 5 H-bonds with water. However, at 25 °C and for a PVA concentration between 2.2 and 8.8 wt%, these groups only formed an average of 2 up to 2.2 H-bonds with water, the remaining H-bonds being intra or intermolecular bonds.⁵

The Newtonian viscosities measured for PVA solutions prepared at a polymer concentration of 4 wt% exhibited a minimum value of 37 mPa.s at 87 mol% DH.⁶ Above this DH value, water-polymer interactions were reinforced, and the viscosity increased. Below this value, the acetyl moieties organized themselves into intermolecular aggregates which increased both polymer-polymer and polymer-water interactions with decreasing DH. As a consequence, increasing viscosity values were obtained, until PVA was not water soluble.

From these observations on PVA solution behavior, it is then expected that any modification of hydroxyl content by grafting hydrophobic moieties may impact PVA properties, in solution or in solid state.

It is classically observed that the solution behavior of hydrophobically modified water soluble polymers depends on the polymer backbone as well as on the quantity, the chemical nature and the repartition of the hydrophobic grafts.^{3,7-15} Several authors investigated the impact of modifying PVA with high DH (99 mol%) by acetalization. Christova et al. did not observe PVA precipitation after the reaction with acetaldehyde in water for acetalization degree (AD) from 12.9 up to 25.6 mol%.⁷ However, with a bulkier furfural aldehyde, Gousse et al. evidenced the precipitation in water of the same kind of PVA modified at AD values higher than 10 mol%.¹¹ The viscosity and rheological behavior of acetalized PVA aqueous solutions have also been extensively studied by several authors.^{3,7,8,12,14} PVA gels that could not be further dissolved were obtained after acetalization with the slightly hydrophobic formaldehyde for ADs of 4.5 mol%.¹⁴ The authors suggested that this behavior was due to the formation of intermolecular acetals that crosslinked the polymer. On the contrary, Rumyantsev et al. carried out PVA acetalization with butyraldehyde at 1 wt% PVA concentration and observed that PVA relative viscosity did not increase from 0 to 13 mol% AD. However at higher concentrations, an increase of the viscosity was observed with the increase of AD.⁸ Rumyantsev et al. explained the behavior observed at low concentration by the formation of acetal between two non-consecutive hydroxyl groups, which prevented chain expansion in solution. These examples show that the behavior of modified PVA in water solution can be very complex. Although some hypotheses regarding the interactions developed in the studied media were given in previous works, these were not asserted by analytical methods. Moreover, to our knowledge, no study has yet dealt with the analysis of the organization of hydrophobically modified PVA chains in aqueous solution. It could then be of great interest to obtain supplementary knowledge on such systems, especially at low AD.

Grafting onto PVA is also known to lead to modification of the polymer bulk properties, such as its microstructure and its thermal transitions. The impact of acetalization on the glass transition temperature T_g has been one of the most studied.^{9,13,14} Rostagno et al. acetalized PVA using benzaldehyde derivatives at ADs between 54 and 75 mol% and

managed to increase the polymer T_g at values from 114 °C up to 157 °C versus 75 °C for unmodified PVA.⁹ The highest T_g values were obtained for aldehydes such as 4-hydroxybenzaldehyde that promoted hydrogen bonding. A decrease of the crystallinity of PVA fibers from 54.4 % down to 35.9 % was reported by Wang et al. after acetalization by formaldehyde at 8.7 mol% AD.¹⁴

Grafting of hydrophobic moieties onto PVA chains could also lead to significant modifications of the material surface properties. Shiomi et al. investigated the impact of PVA acetalization by hydrophobic butyraldehyde, octanal and lauryl aldehyde.¹⁶ For a same AD value of around 14 mol%, the surface energy (γ_s) was shown to decrease with an increase of the aldehyde length: γ_s value changed from 44 mN.m⁻¹ for raw PVA to 36 mN.m⁻¹, 25 mN.m⁻¹ and 17 mN.m⁻¹ for butyraldehyde, octanal and lauryl aldehyde respectively. The surface energy was also shown to decrease with increasing AD: as an example, γ_s decreased from 36 down to 26 mN.m⁻¹ for the acetalization by butyraldehyde at respectively 12.8 and 36.1 mol%.

To the best of our knowledge, all studies based on PVA acetalization dealt with modification degrees higher than 1.6 mol% and, no studies detailed the influence of functionalization by highly hydrophobic moieties at low modification degree onto both the organization of the macromolecules in aqueous solutions, their rheological properties and the final properties of the modified polymer films.

The aim of the present study is to investigate the impact of the grafting of 10-undecenal (below 1.85 mol% AD) on both the organization of modified PVA chains in aqueous solution and the microstructure and surface composition of thin films prepared through water cast process. In that frame, a study of the macromolecular organization at different scales of acetalized PVA in aqueous solution was performed by Small Angle X-ray Scattering (SAXS) measurements. Relationships were then established between the identified macromolecular organizations and the viscosity of acetalized PVA aqueous solutions. Finally, detailed characterization of the microstructure, surface composition and wettability of thin films prepared from modified PVA was carried out with the aim to have information on the location of the grafts.

2.1.3. EXPERIMENTAL

Materials and reagents. PVA 17-98 (degree of hydrolysis: 98 mol%, viscosity of a 4 wt% solution in water: 28-31 mPa.s) was purchased from Wego Chemical Group. NMR analysis (not shown here) revealed that this PVA was atactic (48 mol% isotactic diads and 52 mol% syndiotactic diads). 10-undecenal (assay $\geq 95\%$) was purchased from Kalpsutra Chemicals. Dimethylphenylsilane (assay $\geq 97.0\%$) was purchased from TCI Chemicals. Karstedt catalyst complex or divinyltetramethyldisiloxane complex, 2,1-2,4 % Pt in xylene was provided by abcr GmbH. Anhydrous toluene (assay $\geq 99,8\%$), DMSO (assay $\geq 99,8\%$), acetone (assay $\geq 99,8\%$), and n-heptane (assay $\geq 99,0\%$) were purchased from Carlo Erba. Sulfuric acid (assay $\geq 96\%$), perdeuterated dimethyl sulfoxide (DMSO- d_6) and perdeuterated chloroform ($CDCl_3$) were purchased from Sigma-Aldrich. All materials, reagents and solvents were used as received without further purification.

PVA acetalization. PVA (22 g) was added slowly into a 250 mL three-neck round-bottom flask filled with 178 mL of distilled water. The flask was heated at 90 °C under mechanical stirring at 400 rpm for 60 min to dissolve the PVA. Then, 75 mL of distilled water were added and the temperature of the solution was stabilized at 80 °C. The solution was acidified to pH=2 with a solution of 10 wt% sulfuric acid. 10-undecenal (for example, 308 μ L, 1.54 mmol) for expected 0.66 mol% AD and 1848 μ L, 9.24 mmol for expected 3.96 mol% AD) was added. Most of the PVA acetalization reactions were performed under air atmosphere. When indicated, the system was flushed with argon continuously starting from PVA dissolution until the end of the reaction. When the reaction had to be stopped for further analysis of purification, the reaction medium was neutralized at pH=7 using 10 wt% NaOH aqueous solution.

PVA purification. Different methodologies of PVA solution purification were developed depending on the physical reactional medium aspect at the end of the reaction. For low viscous media, purification of modified PVA was achieved through direct precipitation from hot 8 wt% PVA aqueous solutions ($T \approx 60^\circ\text{C}$) in acetone. After filtration, the solid was recovered and dried at room temperature during 48 h. For gel type like media, clear 4 wt% water:DMSO (50:50) PVA solutions were first obtained by diluting the initial media in DMSO at 90°C during 60 min. The precipitation step was similar to the previous one.

Hydrosilylation reaction of acetalized PVA films. 8 wt% initial purified acetalized PVA aqueous solutions was diluted with water at 0.14 wt%, poured in a petri dish and dried at room temperature for 2 days. The resulting 1.5 μm thick dense film (diameter: 10 cm) kept in the petri dish was further dried on a hot plate at 100°C for 10min. A 10 ml toluene solution containing 700 μL (4.6 mmol, large excess compared to the total vinyl group content of the films) of dimethylphenylsilane and 100 μL of Karstedt catalyst was deposited onto the film surface. The hydrosilylation reaction was carried out at 100 °C for 30 minutes. As toluene did not swell nor penetrate PVA or acetalized PVA films, it was considered that the reaction could only take place at the surface of the films. The films were finally washed with acetone and *n*-heptane.

NMR analyses. 1D ^1H , ^{13}C and 2D HSQC spectra were recorded with a 5 mm BBFO+ probe on a Bruker AVANCE III spectrometer operating at 400.1 MHz for ^1H and 100.6 MHz for ^{13}C . Experiments were carried out at 313 K using DMSO- d_6 for all PVA studies.

For PVA acetalization yield quantifications, 100 mg aliquots of PVA solutions were withdrawn from the reaction medium after 90 minutes of reaction and diluted without further treatment in 700 mg of DMSO- d_6 .

For acetalized PVA labeled vinyl groups titration, 85 mg of dried labeled PVA sample was dissolved for 30 minutes at 90°C in 700 mg DMSO- d_6 .

Small Angle X-ray Scattering (SAXS). SAXS experiments were carried out at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) at Grenoble (France) on the BM2-D2AM beamline. Purified PVA or modified PVA were dissolved in water by heating at 90 °C for 60 min. The 8 wt% solutions were then transferred into glass tubes (2.6 mm external diameter, 0.2 mm wall thickness, 50 mm length, from Deutero GmbH) equipped with rubber caps. Solutions were prepared between 24 and 48 h before the analysis. The incident photon energy was set to 6 keV. Signal was detected using a 2D XPad solid state detector with a sample-to-detector distance of 1.15 m and a beam stop diameter of 2 mm. The q -calibration ($q=4\pi\sin(\theta)/\lambda$; 2θ :scattering angle) was realized using a silver behenate powder standard. The scattering contribution of the empty cell and of the solvent (deionized water) was subtracted from the scattering intensity of the samples. The image data treatments took into account the flat field response. The intensity was further normalized by the incident flux and

the sample thickness. The scattering profiles of the intensity I as a function of the scattering vector q were obtained by azimuthally averaging the corrected images.

Newtonian viscosity measurements. The Newtonian viscosity of PVA solutions was determined at 25°C using a TA instruments AR2000 equipped with a Couette geometry. Strain sweep experiments were carried twice for each sample and the Newtonian viscosity of the sample was obtained by reporting the average of the complex viscosity η^* value at the Newtonian plateau. When the analyzed solution did not display a Newtonian behavior, the viscosity value was given for a shear rate of 1 s⁻¹.

Contact angles measurements. CH₂I₂ contact angles were measured by the sessile drop method using an Easy Drop (Krüss) goniometer equipped with a CCTV camera. Measurements were carried out on 1.5 µm thick PVA films casted onto glass lamellae from 0.14 wt% PVA aqueous solutions. The reported values were obtained from the average contact angle of 8 drops.

Differential Scanning Calorimetry (DSC). DSC analyses were performed under helium flow using a TA instruments DSC QA200 equipped with a liquid nitrogen cooling system. The cell constant and temperature were calibrated using indium as reference. 4 up to 12 mg of PVA film samples were heated from 25 °C to 238 °C, maintained 2 min at this temperature, then cooled down to 25°C, and heated again from 25 °C to 238 °C. The heating and cooling rate was 20 °C.min⁻¹. Melting temperature (T_m) was measured during the first heating scan and crystallization temperature (T_c) was measured during the cooling scan. The T_g values reported in this work were those obtained from the second scan.

2.1.4. RESULTS AND DISCUSSION

2.1.4.1. PVA modification through acetalization reaction and acetalization degree determination

In our previous study, 10-undecenal PVA acetalization kinetics were investigated at low functionalization degrees (below 0.72 mol% of grafted aldehyde per PVA hydroxyl groups).¹⁷ The acetalization reaction proceeded in 90 minutes at 80 °C in water using sulfuric acid as catalyst as shown in Figure 66 through a green, one-pot method.

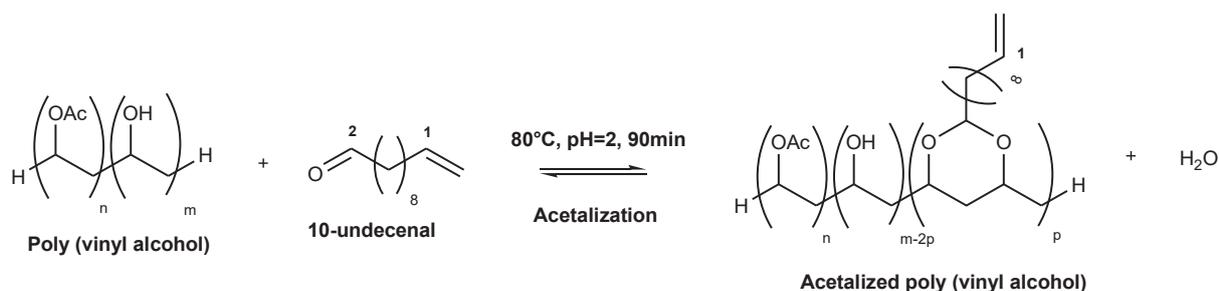


Figure 66 : Scheme of PVA acetalization reaction and molecular structure of the partially acetalized PVA.

It was also demonstrated that 10-undecenal could undergo oxidation into 10-undecenoic acid in some extents depending on the conditions used for the reaction (Figure 67). However this by-product was unreactive toward PVA, when the reaction was carried out in water medium.^{18,19}

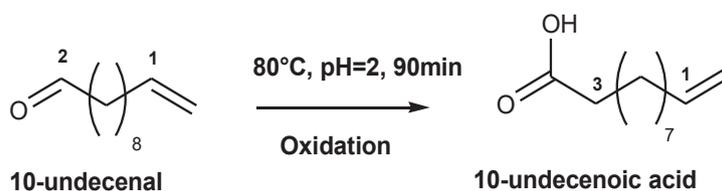


Figure 67 : Scheme of the 10-undecenal side oxidation into 10-undecenoic acid.

A ¹H NMR quantitative method was developed and allowed to quantify the amount of grafted 10-undecenal, 10-undecenoic acid formed and residual 10-undecenal using the signals from the protons **1** to **3**, as noted in Figure 66 and Figure 67.

The PVA AD, or percentage of acetalized hydroxyl groups, could be calculated from the grafted aldehyde to PVA hydroxyl group ratio through the following formula (Equation 31):

$$\begin{aligned}
 \text{Acetalisation degree (mol\%)} &= \frac{2 \times n_{\text{grafted aldehyde}}}{n_{\text{PVA,OH-units}}} \times 100 \\
 &= \frac{2 \times (y \times n_{i,\text{aldehyde}})}{n_{\text{PVA,OH-units}}} \times 100 \quad (31)
 \end{aligned}$$

With $n_{\text{grafted aldehyde}}$ the number of moles of grafted aldehyde, $n_{\text{PVA, OH-units}}$ the number of moles of hydroxyl units of the PVA added in the medium, y the fraction of grafted aldehyde and $n_{i,\text{aldehyde}}$ the number of moles of aldehyde initially added in the reaction medium.

In the present work, PVA acetalization reactions were carried out at pH=2 and using aldehyde initial concentrations ranging from 0.33 mol% to 2.0 mol% with respect to PVA hydroxyl groups in order to cover a wider range of ADs (Table 6). By varying the reaction times (1.5 h or 24 h at 80°C) and/or the atmosphere (air or inert atmosphere), it was possible to obtain reaction yields ranging from 27 up to 79 mol% corresponding to ADs ranging from 0.36 up to 1.85 mol%. A lack of repeatability of the reaction was observed for the highest initial aldehyde concentrations certainly due to a reaction medium heterogeneity and mostly associated to the formation of a final gel-like material. However, as these gels could be dissolved again, it could be concluded that no chemical crosslinking occurred. The gel-like medium obtained at the highest DA was more probably due to strong hydrophobic associations between the grafted acetal groups, as observed by several authors on associative polymers.¹⁵

Table 6: Acetalization degree reached for the H₂SO₄ catalyzed acetalization reaction of PVA at 80 °C in water for different initial aldehyde concentrations and pH=2.

Initial aldehyde concentration (mol%)	Reaction time (h)	Reaction yield (mol%) ^b	Acetalization degree (mol%)
0	1.5	0	0.00
0.33	1.5 ^a	79	0.52
0.33	1.5	54	0.36
0.48	1.5	60	0.57
0.66	1.5	42	0.56
0.99	1.5	43 (±1)	0.85
0.99	3 ^a	47	0.93
0.99	24 ^a	47	0.94
1.20	24 ^a	77	1.85 ^c
1.49	1.5	32	0.96
1.8	1.5 ^a	49	1.75 ^c
2.0	1.5	38	1.49 ^c
2.0	1.5	27	1.06

^aSynthesis carried out under argon atmosphere; ^bCalculated through ¹H NMR analysis; ^cPurified polymer could not be totally dissolved in water at 8 wt%

Finally, as residual 10-undecenal and 10-undecenoic acid formed could be present in all reaction media, PVA was purified before any further analysis to evaluate only the impact of the chemical modification on the polymer behavior and properties.

2.1.4.2. Solutions behavior

Industrially, PVA films are mostly obtained through solution casting involving water evaporation which is time and energy consuming. Thus, the use of concentrated PVA solutions is generally preferred. This is why we used 8 wt% PVA solutions while keeping sufficiently low viscosity to perform casting process. In order to scrutinize the effect of PVA acetalization by 10-undecenal at low AD (from 0 to 1.06 mol%), the macromolecular organization and the viscosities of acetalized PVA solutions were studied through SAXS measurements and Newtonian viscosities measurements. It should be noticed that the PVA modified at 1.49 and 1.75 mol% AD were not analyzed due to the lack of solubility preventing reaching 8 wt% PVA concentration in water.

Molecular organization of PVA chains in aqueous solutions through SAXS analysis

Aqueous PVA solutions of AD ranging between 0 and 1.06 mol% were analyzed by SAXS. As shown in Figure 68a and Figure 69, the scattering curves exhibited a similar shape at high q values, suggesting the presence of low size domains in all PVA solutions, independently of the PVA modification degree. However some differences as a function of AD values could be clearly observed at low q values (below 0.02 \AA^{-1}): for AD values from 0 to 0.56 mol%, an increase of $I(q)$ was observed as q values decreased suggesting the presence of larger size domains whereas $I(q)$ values tended to reach a constant value for AD above 0.56 mol%.

Two functions, a generalized Lorentz and a squared Lorentz functions, were considered for fitting the scattering curves.²⁰ The generalized Lorentz function (equation 32) describes a homogeneous polymer solution where ξ is the size of the thermal blob of the polymer and I_0 is proportional to their concentration. The superscript n characterizes the quality of the solvent for the macromolecules. A value of 1.66 indicates a good solvent whereas a value of 2 indicates a theta solvent.

$$I(q) = \frac{I_0}{1 + (\xi q)^n} \quad (32)$$

The squared Lorentz function takes account of the contribution of frozen inhomogeneities in solution (i.e. ordered domains where atoms mobility is highly decreased) where Ξ is their size and I_1 is proportional to their concentration (Equation 33):

$$I(q) = \frac{I_1}{(1 + (\Xi q)^2)^2} \quad (33)$$

For the PVA modified at 0.88 and 1.06 mol% AD values, only the generalized Lorentzian function was used to fit the experimental data whereas the sum of Lorentz and squared Lorentz functions was considered for lower AD. Figure 68b exhibits as an example the contribution of each function in the global curve for the neat PVA. Whatever the considered samples, a good agreement was observed between the fitted curve (bold line) and the experimental data in the whole q range values.

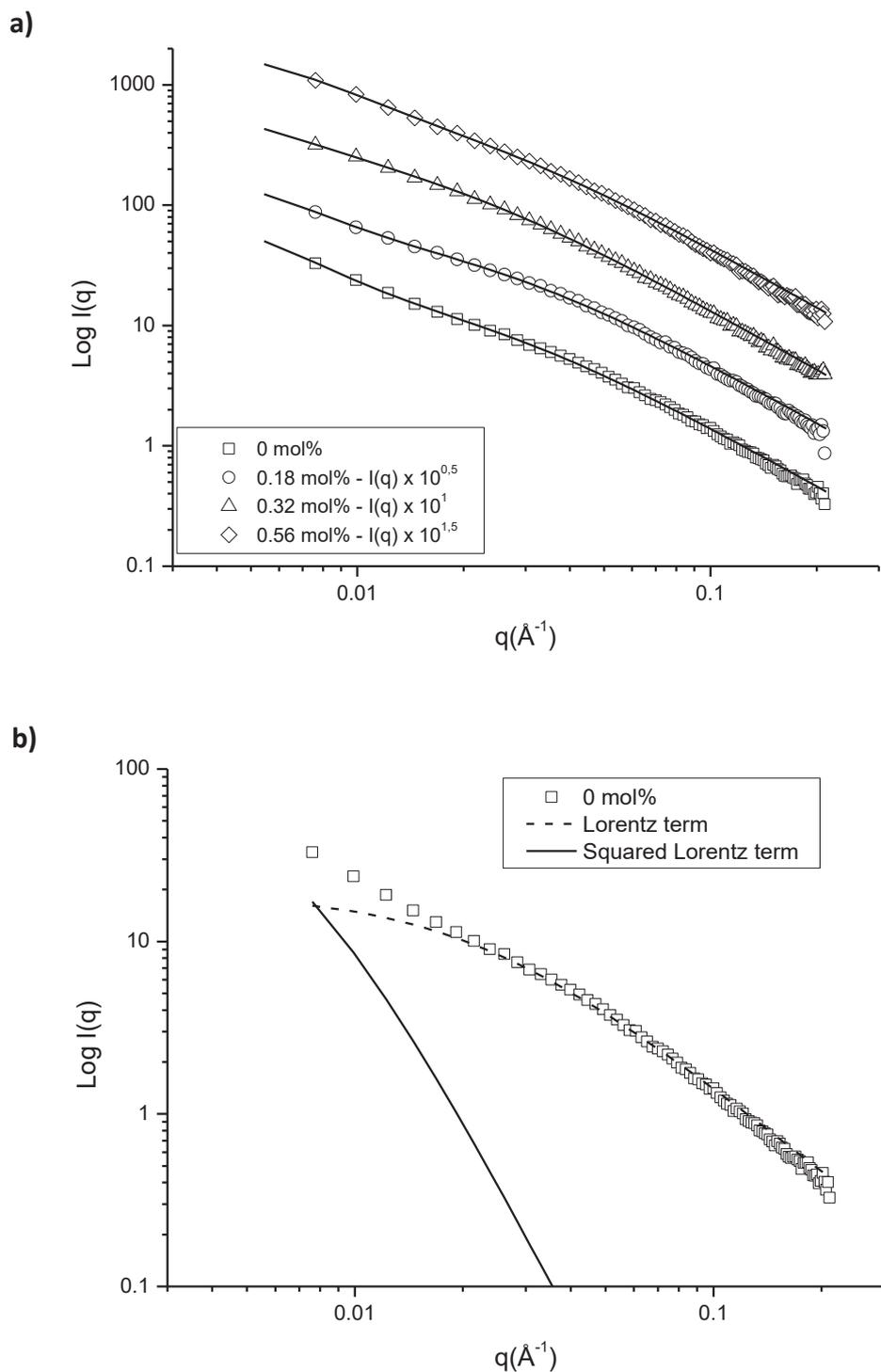


Figure 68: a) SAXS curves of 8 wt% acetalized PVA aqueous solutions with acetalization degrees ranging from 0 up to 0.56 mol% (open symbols) and their fitted curves by Equation 32 and Equation 33 (lines). For the sake of simplicity, scattered intensities are shifted. b) SAXS curve of 8 wt% PVA solution and its decomposition with the Lorentz term from Equation 32 and the squared Lorentz term from Equation 33.

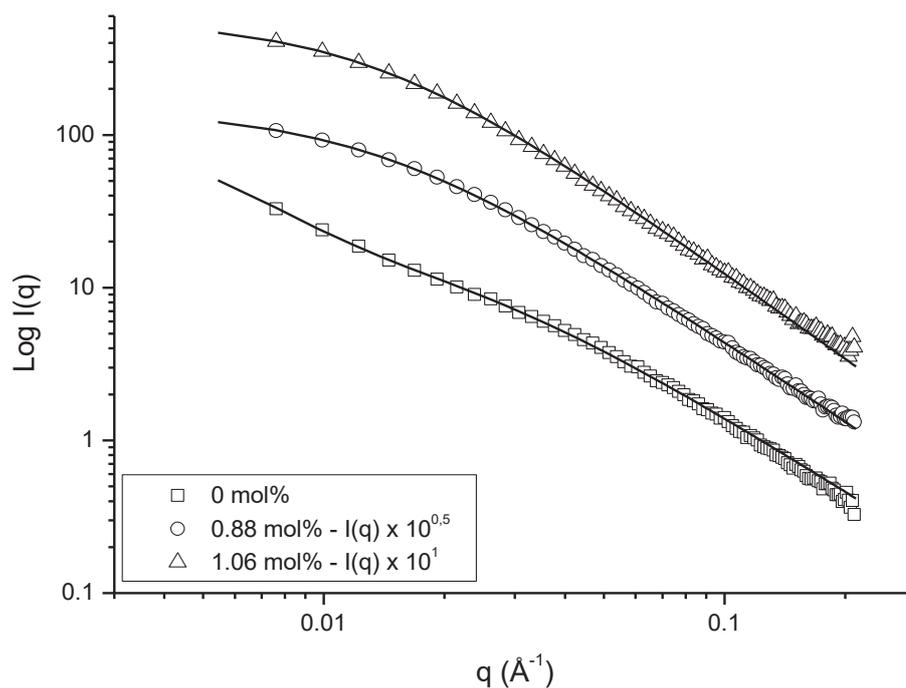


Figure 69: SAXS curves of 8 wt% acetalized PVA aqueous solutions with acetalization degrees ranging from 0.88 up to 1.06 mol% (open symbols). For the sake of simplicity, scattered intensities are shifted. The full lines represents the fitted curve obtained from Equation 32.

The values of the parameters allowing the best fitting of the experimental data are reported in Table 7. As the contribution of the squared Lorentz term was restricted to a very narrow range of q values (see Figure 68b), the values of the parameters obtained from this contribution will not be deeply discussed. Scattering curves fits with this function however indicated the existence of large domains of approximately 120 to 160 Å in PVA solutions acetalized below 0.60 mol% that could not be observed anymore above this AD threshold (Figure 69). Considering the turbidity of the 0.88 and 1.06 mol% AD PVA solutions indicating light scattering, it could be supposed that, at high AD, these domains increased in size and could no more be detected by SAXS analysis. The parameters obtained from the general Lorentz function suggested the presence of thermal blobs in all studied PVA solutions whose evolution as a function of PVA AD is shown in Figure 70.

Table 7: Parameters calculated from the fit of SAXS curves of 8 wt% acetalized PVA aqueous solutions

PVA acetalization degree (mol%)	0 ^a	0.18 ^a	0.32 ^a	0.56 ^a	0.88 ^b	1.06 ^b
I_0	19	18	22	30	46	55
ξ (Å)	46	43	51	64	73	75
n	1.66	1.66	1.66	1.66	1.75	1.87
I_1	96	58	55	53	-	-
Ξ (Å)	154	144	119	157	-	-

^aSAXS data fitted using Equation 32 and Equation 33; ^bSAXS data fitted using Equation 32

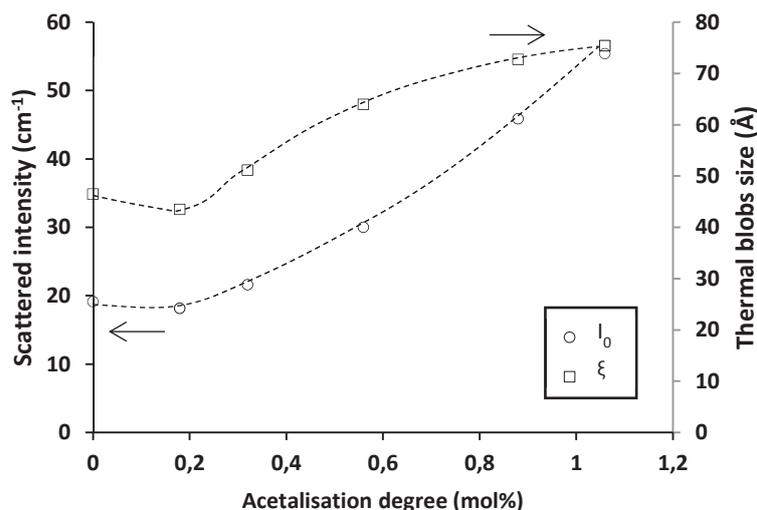


Figure 70: Evolution of I_0 and ξ as calculated from Equation 32 with PVA acetalization degree.

The size of thermal blobs obtained from the Lorentz function first slightly decreased from 46 Å for unmodified PVA to 43 Å for 0.18 mol% AD while their concentration remained stable. Then, above 0.32 mol% AD, the size and concentration of these domains increased gradually with AD until reaching a maximum size of 75 Å for the PVA with 1.06 mol% AD. Concerning n values, n remained equal to 1.66 for AD values up to 0.56 mol%, indicating that water behaved as a good solvent for the polymer. Above this range of AD, the n value increased. The higher value of n observed for AD values above 0.56 mol% (e.g. n values of 1.75 and 1.87 for AD equal to 0.88 and 1.06 mol%, respectively) confirmed the decreasing ability of water to efficiently solvate the modified PVA.

From all SAXS data, it could be concluded that neat PVA 8 wt% aqueous solution already contained heterogeneities at different scales despite water could be considered as a good solvent. Such observation was in agreement with previous literature data and it could be explained by the rather high value of polymer concentration considered in this work.^{3,5,21} Indeed, Braun et al. for example showed that PVA could form aggregated structures in

aqueous solutions through H-bonds interactions above 4 wt% concentration. Satokawa et al. explained aggregate formation by the ability of hydroxyl groups to build more polymer-polymer hydrogen bonds than polymer-water ones. The size of the thermal blobs measured in our work was in the range of few nanometers, thus in rather good agreement with the one determined by Rošic et al.²² The 10 percent decrease of the domain size as AD increased from 0 to 0.18 mol% could be explained by the shrinking of the modified macromolecules probably due to their slightly lower interaction with water. Increasing the modification degree of PVA favored increasing interactions between the macromolecules through hydrophobic grafted chains while decreasing macromolecules-water interactions. Indeed, the calculated solubility parameter of the grafted 10-undecenyl chains is 18.28 MPa^{0.5} and differs strongly from the solubility parameters of a vinyl alcohol unit (35.08 MPa^{0.5}) and of water (48.61 MPa^{0.5}), explaining the tendency of the grafts to interact with each other and the decreasing affinity of macromolecules for water as AD increases.²³ This change in macromolecules-water interactions led to increase gradually the mean size of the thermal blobs in the PVA solution. A significant decrease of the macromolecules-water affinity occurred for AD values higher than 0.56 mol% with a significant increase of n value and the appearance of very large rich PVA domains in addition to thermal blobs of increasing size, as deduced from the turbidity of the solutions. These new domains which could not be detected by SAXS experiments probably resulted from the association of the frozen heterogeneities observed at lower AD values into larger domains.

Impact of PVA acetalization reaction on solution Newtonian viscosity and rheological behavior

The impact of the PVA acetalization degree on the rheological behavior of 8 wt% aqueous PVA solutions was studied with the aim to establish relationships between the Newtonian viscosity and the different levels of organization evidenced from SAXS analyses.

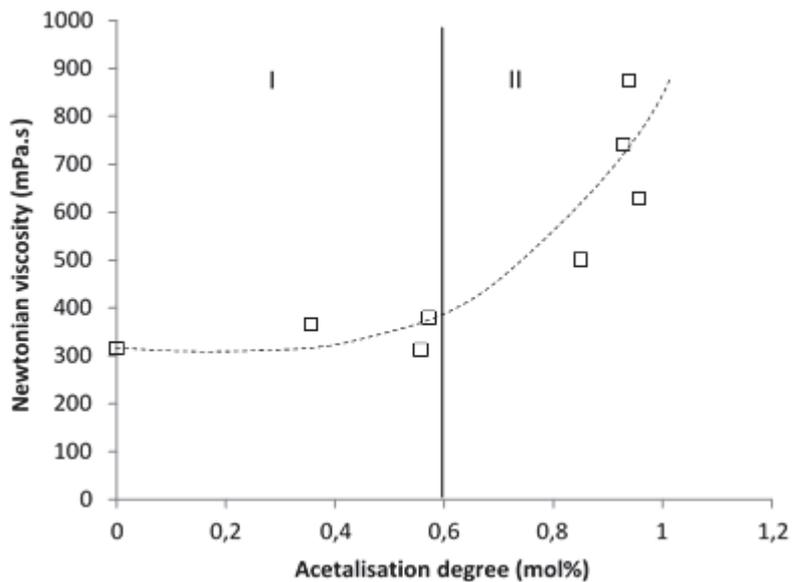


Figure 71: Evolution of the Newtonian viscosity of 8 wt% purified PVA aqueous solutions as a function of acetalization degree.

Figure 71 represents the Newtonian viscosity of the solutions as a function of the acetalization degree of the PVA. Two domains could be clearly distinguished. In the first domain, between 0 and 0.60 mol% AD, the viscosity remained stable at around 315 mPa.s, which was the same value than the viscosity of the unmodified polymer. In the second domain, corresponding to AD values above 0.60 mol%, the viscosity increased largely up to 875 mPa.s for 0.94 mol% AD. Thus, in our experimental conditions an AD threshold from which PVA acetalization led to increased PVA solution viscosity was observed at around 0.60 mol%.

This AD threshold corresponded to the AD value at which frozen inhomogeneities sizes increased out of the SAXS analysis range while thermal blobs size rose in the range of around 6-8 nm. Thus, we could suppose that the coexistence of high and low size domains associated with the reinforcement of hydrophobic interactions in the former ones, while still keeping significant polymer-water interactions due to the relatively low PVA modification

degree could explain the significant viscosity increase observed for AD values above 0.6 mol%.

2.1.4.3. Acetalized PVA films properties

In this work, the objective of PVA acetalization was to obtain orientation of hydrophobic groups onto the surface of PVA films for film or coating applications without modifying PVA native properties. PVA coatings are generally applied as thin coatings on hydrophilic supports through water evaporation. Thus, in order to mimic a similar affinity for the support during film formation, diluted solutions of purified modified PVA were casted onto glass plates and evaporated at ambient temperatures to obtain glass supported films. In order to extend the AD range studied and as PVA with AD higher than or equal to 1.49 mol% were not water soluble enough to yield 8 wt% aqueous solutions, all polymer films (1.5 μm thickness) were prepared from 0.14 wt% PVA aqueous solutions.

Impact of acetalization on PVA thermal transitions and crystallinity

First, the impact of the acetalization degree on PVA films microstructure was studied through DSC measurements. The values of the melting, crystallization and glass transition temperatures as well as the value of the crystallinity degree were reported in Table 8. Within the AD range studied (from 0 to 1.75 mol%), no significant change in the melting temperature (226 °C), crystallization temperature (197 °C) or glass transition (78 °C) temperature was observed. The crystallinity of the films, obtained by the ratio between the melting enthalpy (ΔH_m) and $\Delta H_{\infty, PVA}$ value ($\Delta H_{\infty, PVA}=156,1 \text{ J.g}^{-1}$) as shown in Equation 34, remained constant at an average value of 38 %.²⁴

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{\infty, PVA}} \times 100 \quad (34)$$

PVA modification by acetalization with 10-undecenal seemed therefore to have no significant impact on PVA films microstructure within the studied AD range.

Table 8 : CH₂I₂ contact angles, transition temperatures and degree of crystallinity of acetalized PVA films

Acetalization degree (mol%)	T _f (°C)	T _c (°C)	T _g (°C)	χ _c (%)	CH ₂ I ₂ contact angles (°)
0	226	195	76	37	51 (±1)
0.83	225	197	79	40	45 (±1)
0.94	227	198	78	35	50 (±3)
1.75	226	199	77	37	41 (±1)

Surface characterization of the polymer films

As it was previously explained, the grafted alkyl chains and the PVA backbone demonstrate important differences of solubility parameters, the alkyl chains being the less polar component of the modified PVA. In this work, the polymer films were formed onto a polar surface (glass substrate), one should then expect to obtain a significant amount of grafted chains located near to the surface of the film formed in contact with air. Such orientation phenomena were already observed by blend mixing hydrophobic species into a hydrophilic polymer matrix prior to the formation of films.^{25–29} For example, Chen et al. evaluated the surface properties of films casted from blends of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) and poly(vinylpyrrolidone) (PVP) and found that, depending on the crystallization of PVDF during the casting process, PVP or PVDF could be segregated at the surface, thus

impacting surface properties. In the case of the chemical grafting onto a polymer, the orientation of hydrophobic grafts depend on several parameters such as the chemical nature of the polymer and the graft (and more notably their length), the chain segment mobility or the grafting degree.³⁰⁻³² For example, El-Shehawy et al. chain-end functionalized polystyrenes with C₈F₁₇ groups in a dendritic fashion and evaluated the surface properties of casted films. The segregation of the grafted groups was stronger with an increased number of groups.

In order to characterize an eventual impact of AD on the surface wettability of the films, CH₂I₂ contact angles were measured and the obtained values are reported in Table 8. The values were in good agreement with the value of 43° determined by Ray et al. between unmodified PVA and methylene iodide.³³ Unfortunately, no contact angles values with water could be determined due to the important swelling of the films by water drops. It was difficult to draw a clear trend from the contact angle measurements performed with CH₂I₂, which behaves as a dispersive liquid. Depending on the samples, either the contact angle values were similar to that one of unmodified PVA or these values were significantly lower. Considering the low content of alkyl chains grafted, the film surface could probably be considered as heterogeneous in composition. Thus different behaviors could easily be obtained as a function of the area on which the liquid drop could be deposited.

In order to obtain more information about the chemical composition of the films' surface, a labeling method was developed. It consisted in taking benefit from the reactivity of the vinyl end group of the grafted chains located at the film surface. Thus, the surface vinyl groups were labeled by a phenyl group through a hydrosilylation reaction and a subsequent titration was performed by ¹H NMR analysis (Figure 72). As the modified PVA films were obtained from the purified polymer, no free vinyl compound could be labeled and then detected by ¹H NMR analysis.

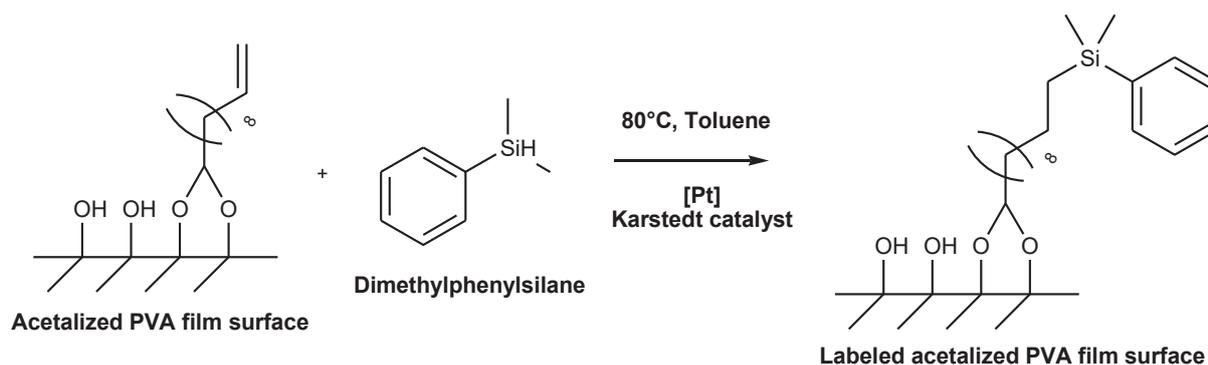


Figure 72: Reaction scheme of labeling vinyl groups at the surface of the modified PVA film through hydrosilylation by dimethylphenylsilane

Hydrosilylation reactions being generally fast, efficient and irreversible, the use of such a system for chemical labeling was expected to be an efficient way to titrate the vinyl groups at the surface of the films, and thus the grafted chains. In order to control the efficiency of the reaction and to facilitate labeled acetalized PVA NMR analysis, a preliminary model reaction between 10-undecenal and dimethylphenylsilane was studied (not detailed here, see “Annexe 3”). The reaction yield of this model study was 96 mol%, thus this reaction could be used as a probe to quantify the vinyl groups at the surface of the films. Besides, it was checked that toluene and reactants did not swell nor penetrated the PVA films. It is also important to precise here that for each modified PVA, 6 films with a diameter of 10 cm, were labeled and analyzed to be sure to obtain representative results.

An example of ¹H NMR spectrum of a labeled 1.04 mol% acetalized PVA is shown in Figure 73. A triplet was observed at 0.71 ppm and corresponded to the resonance of the proton (**2**) indicating efficient chemical labeling of a portion of the vinyl groups grafted onto the PVA. Signals from the aromatic cycle protons resonance were also observed at 7.35 and 7.48 ppm. As other peaks, probably coming from toluene aromatic protons resonances, were superimposed to these peaks, they were not used in the calculation of the surface vinyl percentage. Proton resonance signals from methine vinyl groups were still observed at 5.79 ppm (**1**) indicating that a fraction of the vinyl groups were not located at the surface of the PVA films.

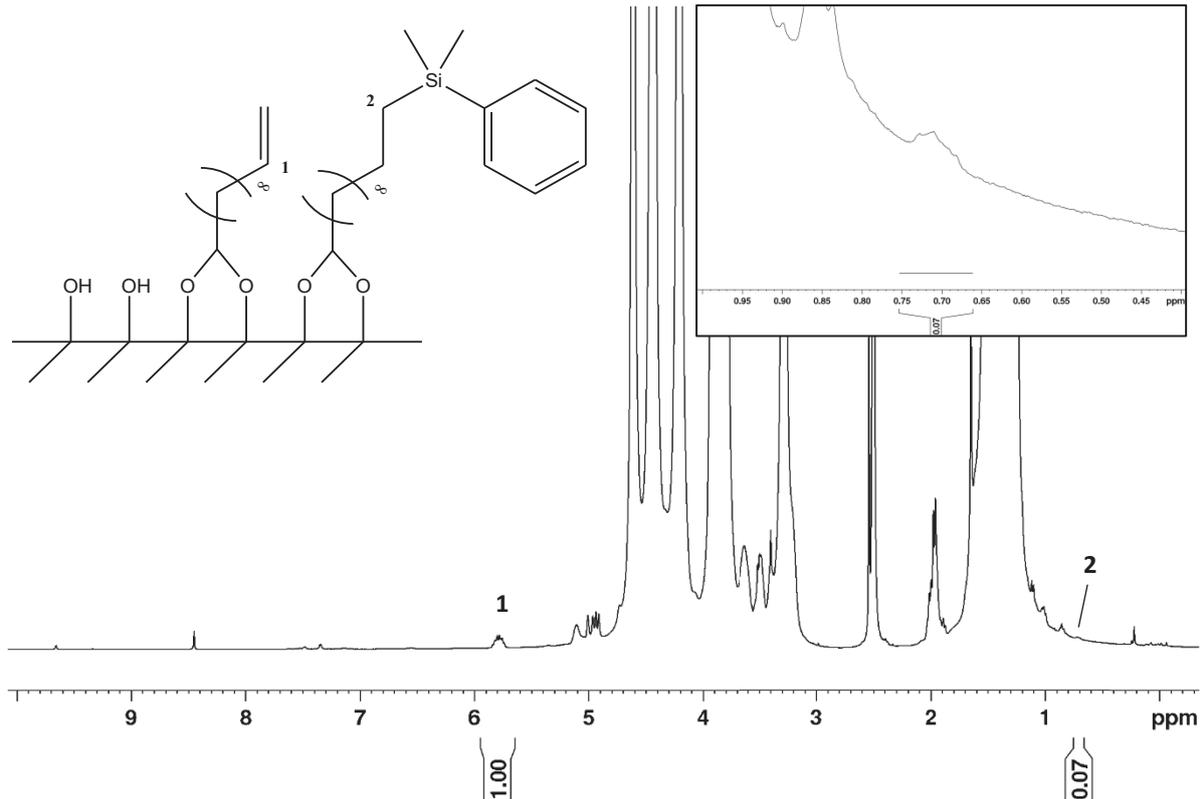


Figure 73: ^1H NMR spectrum of dimethylphenylsilane labeled 1.04 mol% acetalized PVA film in DMSO-d_6 at 313 K

According to this spectrum and to the integration of the signal corresponding to the proton resonances **1** and **2**, it was possible to calculate the percentage of total vinyl groups present at the surface ($P_{Vi,S}$) of the film by the following formula (Equation 35):

$$P_{Vi,S} (\%) = \frac{I(2)}{2 \times I(1) + I(2)} \times 100 \quad (35)$$

This percentage could also be defined by Equation 36:

$$P_{Vi,S} (\%) = \frac{n_{Vi,S}}{n_{Vi,T}} \times 100 \quad (36)$$

With $n_{Vi,S}$ the quantity in moles of vinyl groups titrated at the surface and $n_{Vi,T}$ the quantity in moles of vinyl groups grafted onto PVA.

From this percentage, it was also possible to calculate the concentration of vinyl groups ($C_{Vi,S}$ in mol.m^{-2}) at the surface by Equation 37:

$$C_{Vi,S} = \frac{P_{Vi,S} \times n_{Vi,T}}{A_f} \quad (37)$$

With A_f the area of film labeled in m^2 .

Several labeling experiments were carried out for PVA films with AD ranging from 0.66 to 1.48 mol%. The percentages and the concentration of vinyl groups at the surface of acetalized PVA films were gathered in Table 9 and the evolution of surface vinyl concentration with PVA AD is displayed in Figure 74.

Table 9: Concentrations and percentages of surface vinyl groups onto acetalized PVA films as calculated from labeling and 1H NMR titration experiments

PVA Acetalization degree (mol%)	$P_{Vi,S}$ (%)	$C_{Vi,S}$ ($\mu\text{mol.m}^{-2}$)
0.66	0.9	1
0.80	1.0	2
1.04	3.4	8
1.48	8.2	27

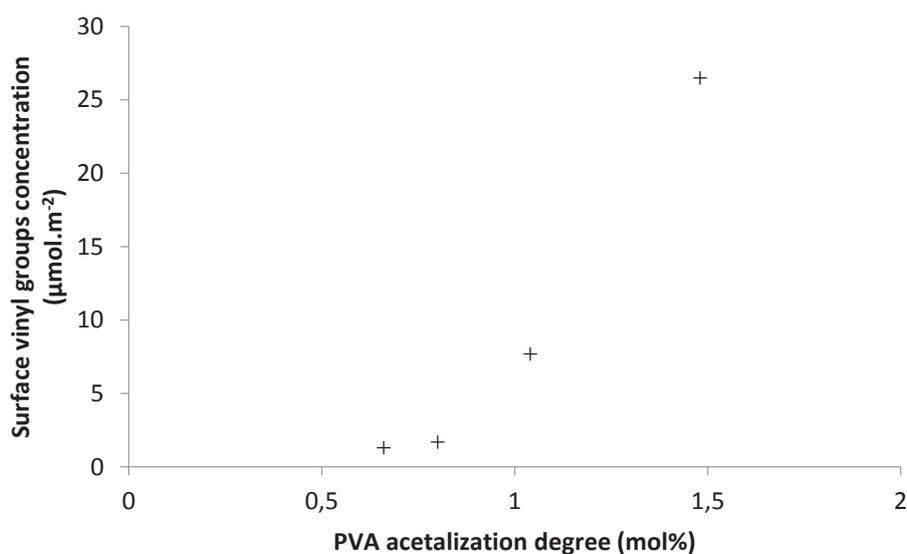


Figure 74 : Evolution of surface vinyl group concentration for PVA films prepared at different PVA acetalization degrees.

From the results reported in Table 9, it could be seen that only a small part of grafted chains and vinyl groups were located at the film surface. Indeed, below 0.80 mol% AD, approximately 1 % of total vinyl groups were detected at the surface according to our titration method. This percentage increased as the amount of vinyl groups increased. It reached 3.4% for an AD value of 1.06 mol% and 8 % for AD equal to 1.48 mol%. It could then be concluded that the relative orientation became stronger as AD increased. The amount of vinyl groups at the surface was also expressed as a number of moles per film square meter.

Figure 74 shows that in the range of AD studied (0-1.48 mol%), up to 30 $\mu\text{mol.m}^{-2}$ vinyl groups were detected at the film surface. The experimental data also allowed to clearly underline the AD limit value from which the surface vinyl groups concentration began to significantly increase. This AD value could be defined as equal to 0.8-0.9 mol%. However, the concentration of vinyl surface groups being rather low, this could explain the non-homogeneous surface composition as deduced from wettability measurements.

2.1.5. CONCLUSIONS

In this study, PVA was acetalized in water by 10-undecenal at acetalization degrees (AD) ranging from 0.36 up to 1.85 mol% through a green and one-pot process. The influence of the acetalization degree on the polymer behavior in aqueous solution and on the bulk and surface properties of PVA films was studied.

The macromolecular organization of acetalized PVA chains in 8 wt% aqueous solutions was studied by SAXS for ADs below 1.06 mol% and the solution Newtonian viscosity was determined. Lorentz and Squared Lorentz functions were used to fit the scattering curves and were determined the characteristic sizes of the polymer rich domains present in the solution. For AD values below 0.6 mol%, water could be considered as a good solvent. Thermal blobs with size ranging from 4 to 6 nm coexisted with slightly higher size domains (12-16 nm) and Newtonian viscosity was in the range between 315 and 400 mPa.s. As AD increased above 0.6 mol%, polymer chain-water interactions decreased due to the hydrophobic modification of the polymer chain and polymer-polymer interactions were favored. Higher size domains which could not be analyzed by SAXS were formed while still keeping thermal blobs of small size (around 7-8 nm). The coexistence of these different domains and the evolution of the type of interactions developed in the aqueous solution led to a significant increase of the Newtonian viscosity. Thus it appeared that AD played a major role on the PVA chain organization in solution and the solution viscosity by modifying the type and distribution of interactions developed in the polymer solutions. A clear AD threshold (around 0.6 mol%) was evidenced and marked the passage from a domain in which water could be considered as a good polymer solvent to a domain in which the efficiency of water to solvate the polymer chains drastically decreased.

The bulk properties of acetalized PVA films obtained through solvent casting were evaluated in terms of microstructure and thermal transition temperatures. Neither the microstructure nor thermal transition temperatures of acetalized PVA films varied over the AD range studied (from 0 to 1.75 mol% AD), as it could be expected from the low AD studied. The films surface affinity for CH₂Cl₂ was investigated for AD values between 0 and 1.75 mol%. The obtained results showed that the surface could not be considered as perfectly homogeneous in composition, probably due to the presence of some grafts at the film surface.

To quantify the concentration of vinyl groups (end group of the grafts) at the surface of the modified PVA films, a labeling method using the phenyl group of dimethylphenylsilane through a hydrosilylation reaction was performed. The ¹H NMR analysis of labeled films from 0.66 up to 1.48 mol% AD showed that the concentration of vinyl groups at the surface increased greatly, from 1 μmol.m⁻² at 0.66 mol% AD to 27 μmol.m⁻² at 1.48 mol% AD.

Thus, it was possible to obtain 0.66 up to 1.48 mol% acetalized PVA films that displayed 10-undecenyl groups' orientation without impacting bulk microstructure and to quantify their concentration at the surface of the films through vinyl groups chemical labeling and ¹H NMR analysis.

2.2. Propriétés viscoélastiques des solutions de PVA non purifié acétalisé à pH=2

L'étude précédente des systèmes purifiés a permis d'identifier les influences du degré d'acétalisation sur les propriétés des solutions aqueuses et des films correspondants. Par ce biais, il a été possible de s'affranchir de toute éventuelle interaction avec des composés supplémentaires présents dans les milieux de fin d'acétalisation du PVA (10-undécénal résiduel et acide 10-undécénoïque formé). Cependant, pour des taux d'acétalisation au-delà de 1,1 mol%, la formation de gel et la diminution de solubilité des PVAs inhibent très fortement la possibilité de purifier les solutions et de les solubiliser à hauteur de 8 % massique. Afin de pouvoir caractériser ces matériaux, il a donc été fait le choix de compléter l'étude précédente (sur matériaux purifiés) par l'analyse des solutions non purifiées. Notons que cette approche permet aussi de se rapprocher des conditions industrielles d'utilisation des polymères modifiés où les solutions ne sont pas purifiées.

Les viscosités Newtoniennes de solutions de PVA acétalisé entre 0 et 1,85 mol% ont été mesurées à 25 °C à l'aide d'un rhéomètre équipé d'une géométrie Couette et les valeurs sont reportées sur la Figure 75. Les viscosités Newtoniennes des solutions purifiées ont été également reportées sur le graphique pour la gamme de degré d'acétalisation de 0 à 0,96 mol% (symboles vides).

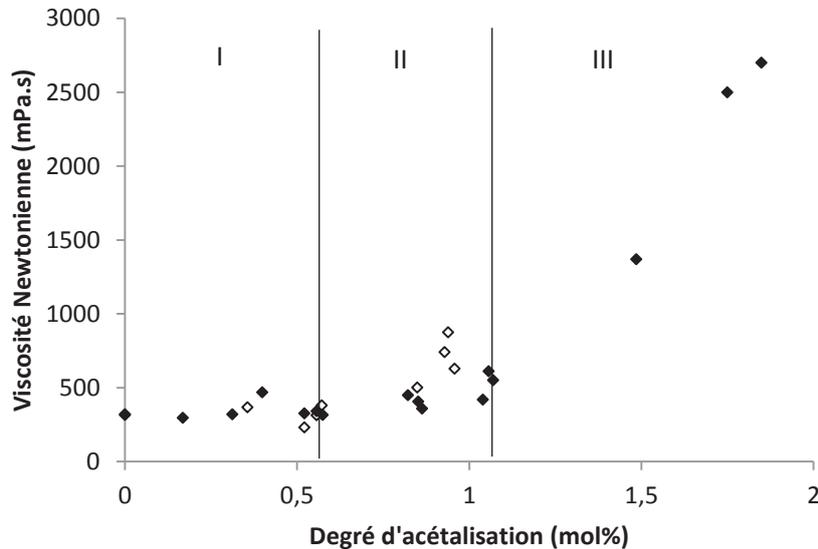


Figure 75 : Evolution de la viscosité Newtonienne des solutions à 8 wt% de PVA acétalisé à pH=2 non purifié (symboles pleins) et purifié (symboles vides)

Aucune différence de viscosité Newtonienne n'est observée entre une solution de PVA purifié et une solution de PVA non purifié pour des degrés d'acétalisation compris entre 0 et 0,6 mol%. Dans cette gamme de degré d'acétalisation, la viscosité est stable autour de 320 mPa.s.

De la même manière que ce qui a été observé pour les solutions de PVA purifié, à partir d'environ 0,60 mol% de degré d'acétalisation, la viscosité des solutions de PVA non purifié augmente légèrement jusqu'à atteindre 611 mPa.s à 1,06 mol% d'acétalisation. On remarque que les viscosités des solutions de PVA non purifié semblent légèrement plus faibles que celles de PVA purifié pour un degré d'acétalisation de l'ordre de 1 mol%. Néanmoins cette valeur de DA correspond à la valeur limite à partir de laquelle on observe une augmentation importante de viscosité et peut de ce fait expliquer la présence de valeurs légèrement différentes et qui peuvent sembler plus dispersées. Un troisième domaine est observé au-delà de 1,06 mol% d'acétalisation où la viscosité augmente fortement avec l'augmentation du degré d'acétalisation et où les solutions obtenues ne présentent plus un

comportement Newtonien. La viscosité maximale atteinte dans notre étude est de 2700 mPa.s à 1,85 mol% d'acétalisation, soit 9 fois la viscosité du PVA non modifié.

Bien qu'il n'ait pas été possible d'observer l'organisation de ces dernières solutions en particulier par SAXS, il est tout de même possible d'avancer que le mécanisme d'augmentation de la viscosité soit lié à la formation d'interactions hydrophobes entre groupements greffés.

Le comportement viscoélastique des solutions, et notamment celui des solutions de PVA acétalisé au-delà de 1,06 mol%, a été étudié à 25 °C par balayage de fréquence à l'aide d'un rhéomètre équipé d'une géométrie plan-plan. En premier lieu, la mesure des modules de perte et élastique de solutions de PVA purifié et non purifié en fonction de la fréquence a permis d'observer l'absence d'influence significative des composés résiduels sur le milieu réactionnel pour un degré d'acétalisation compris entre 0,33 et 0,96 mol% (Figure 76). Ce résultat est en accord avec les observations réalisées précédemment sur la viscosité Newtonienne des solutions.

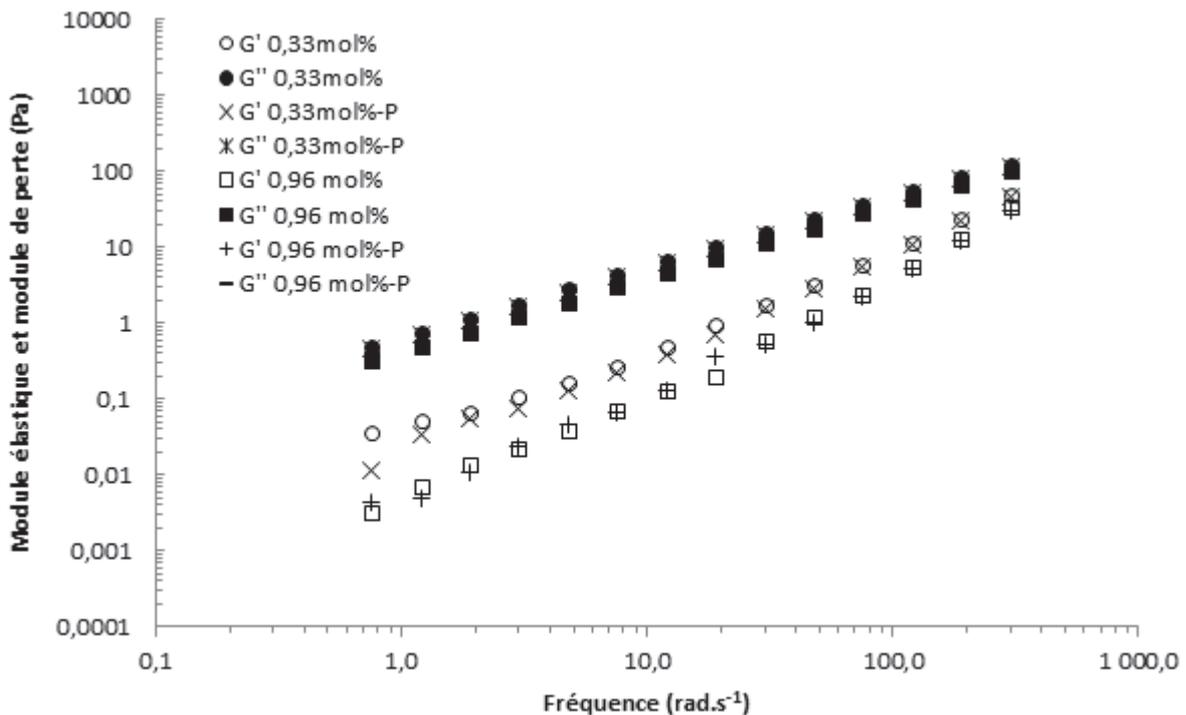


Figure 76 : Suivi du module élastique et du module de perte de solutions à 8 % massique de PVA acétalisé à pH=2 à 0,33 et 0,96 mol% purifiées et non purifiées.

Les évolutions du module élastique et du module de perte de solutions de PVA acétalisé en fonction de la fréquence sont tracées en Figure 77 et en Figure 78 pour des degrés d'acétalisation respectivement en-dessous et au-dessus de 1 mol%.

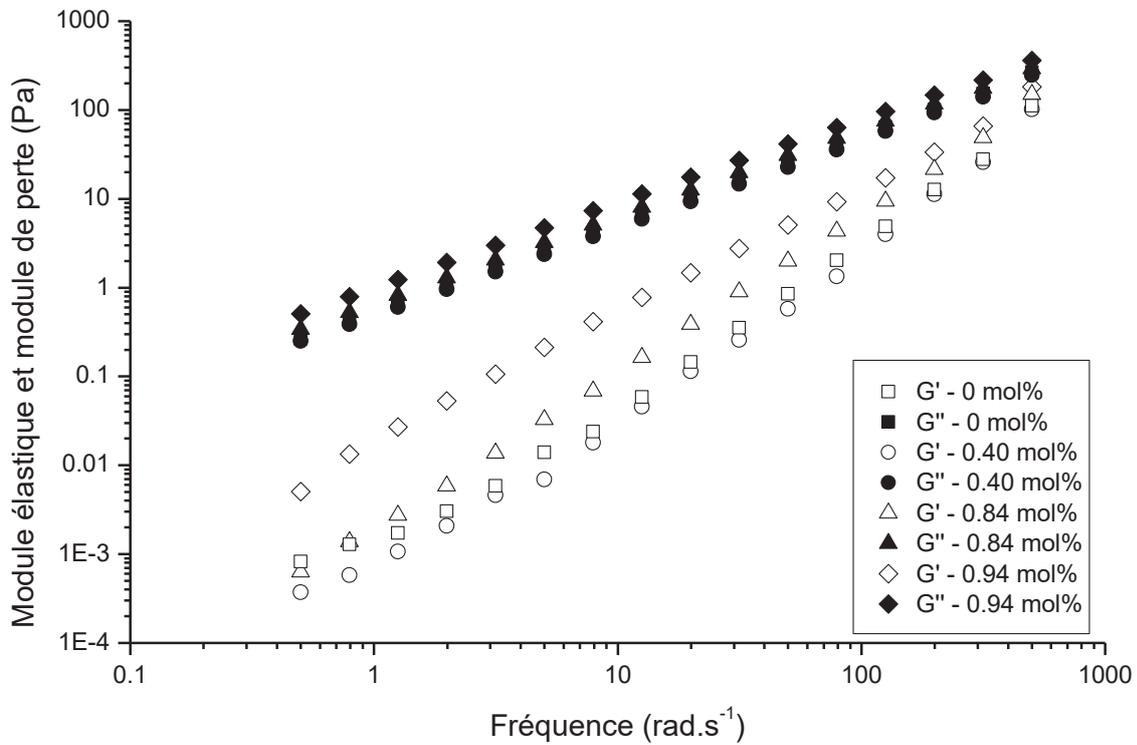


Figure 77 : Evolution du module élastique (symboles vides) et du module de perte (symboles pleins) de solutions à 8 % massique de PVA acétalisé à pH=2 à des degrés d'acétalisation compris entre 0 et 0,94 mol% en balayage de fréquence.

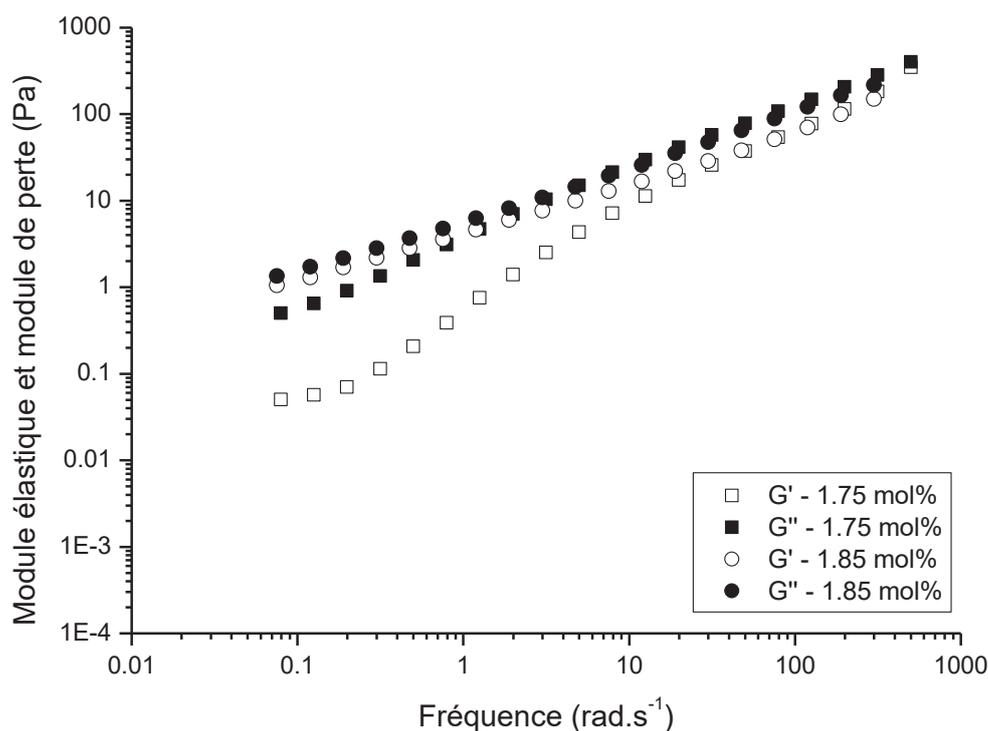


Figure 78 : Evolution du module élastique (symboles vides) et du module de perte (symboles pleins) de solutions à 8 % massique de PVA acétalisé à pH=2 à des degrés d'acétalisation élevés (1,75 et 1,85 mol%) en balayage de fréquence.

Le suivi des modules élastique et de perte pour des PVAs acétalisés à un taux inférieur à 0,94 mol% permet d'observer une légère augmentation (notamment pour des degrés d'acétalisation compris entre 0,84 et 0,94 mol%) du module élastique et du module de perte avec l'augmentation du degré d'acétalisation, mais aucun changement de comportement rhéologique n'est observé.

En revanche, en Figure 78, les solutions de PVA acétalisé à 1,75 et 1,85 mol% montrent un fort changement de comportement. A 1,75 mol% d'acétalisation, on observe l'apparition d'un plateau aux basses fréquences, caractéristique de la formation d'un réseau, et des écarts nettement plus faibles entre le module élastique et le module de perte. A 1,85 mol%, le module de perte et le module élastique sont quasiment superposés sur toute la gamme de fréquence étudiée.

Ces observations concordent avec celles découlant des mesures de viscosités. Les propriétés viscoélastiques ne varient pas en-deçà de 0,60 mol% d'acétalisation, puis, au-delà, une faible variation des propriétés viscoélastiques est observée. Enfin, au-dessus d'un

degré d'acétalisation d'environ 1 mol%, un changement brutal du comportement rhéologique est observé. Ainsi, trois domaines sont mis en évidence par analyse rhéologique et indiquent des comportements différant fortement selon les interactions mises en jeu dans le milieu de par un taux de greffage croissant de chaînes hydrophobes.

3. Impact du pH de réaction sur les propriétés viscoélastiques des solutions de PVA acétalisé et sur la microstructure des films

3.1. Viscosité Newtonienne des solutions de PVA acétalisé à pH=1

L'évolution de la viscosité Newtonienne des solutions de PVA modifiées à pH=1 est tracée en fonction du degré d'acétalisation en Figure 79, et comparée à celles des solutions de PVA acétalisé à pH=2 précédemment étudiées.

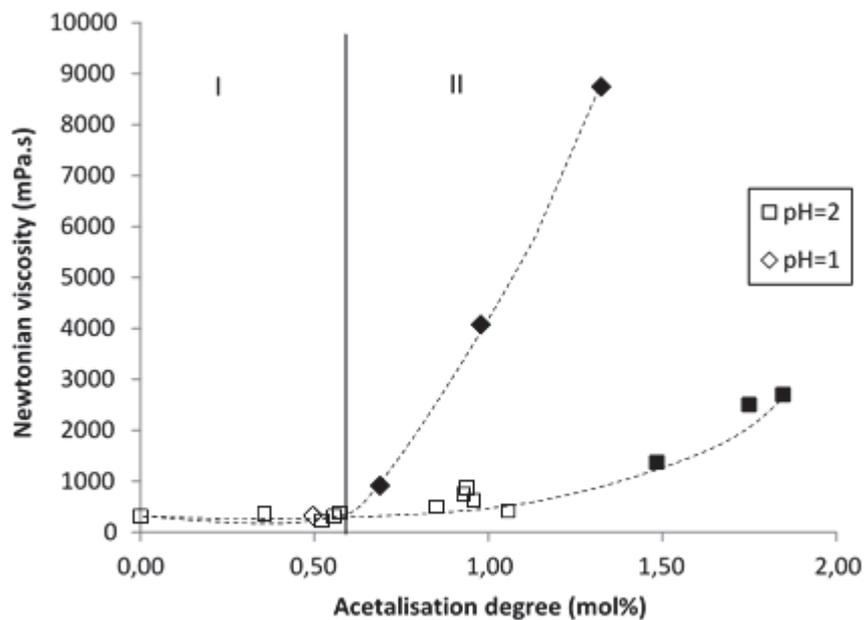


Figure 79 : Evolution de la viscosité Newtonienne de solutions purifiées (symboles vides) et non purifiées (symboles pleins) de PVA acétalisé à pH=1 et pH=2 en fonction du degré d'acétalisation.

L'évolution des viscosités des PVAs acétalisés à pH=1 présente 2 zones distinctes. En-deçà d'un degré d'acétalisation de 0,6 mol%, l'acétalisation ne provoque pas de changement de viscosité des solutions, tout comme à pH=2 : à 0,49 mol% d'acétalisation, la viscosité est proche de celle du PVA non modifié (331 contre 315 mPa.s pour le PVA non modifié). Au-

delà de 0,6 mol%, la viscosité des solutions acétalisées à pH=1 augmente fortement avec le taux de modification, atteignant 8700 mPa.s à un degré d'acétalisation de 1,32 mol%. Aux degrés d'acétalisation de 0,98 mol% et 1,32 mol%, les solutions obtenues forment des gels et ne peuvent plus être considérées comme Newtoniennes.

Ainsi, l'augmentation des viscosités apparaît autour de 0,6 mol% que ce soit pour les modifications réalisées à pH=1 ou 2. En revanche, l'amplitude de cette augmentation est bien plus élevée pour le PVA modifié à pH=1 puisqu'à 1,32 mol% d'acétalisation, la viscosité atteint quasiment 30 fois celle du PVA non modifié contre presque 10 fois sa valeur à pH=2 et à 1,85 mol% d'acétalisation. Il semble donc qu'il n'y ait plus de domaine intermédiaire où la viscosité augmente de façon graduelle à pH=1, contrairement à pH=2.

3.2. Propriétés viscoélastiques

Les solutions de PVA acétalisés à pH=1 à 0,49 et 1,32 mol% ont également été soumises à des balayages en fréquence avec une géométrie plan-plan afin d'étudier leurs propriétés viscoélastiques. La solution modifiée à 0,49 mol% a pu être analysée purifiée alors que le PVA acétalisé à 1,32 mol% n'a pas pu être solubilisé jusqu'à une concentration de 8 % massique et a été analysé non purifié. Le suivi des modules élastique et de perte pour les différents degrés d'acétalisation étudiés sont tracés en Figure 80.

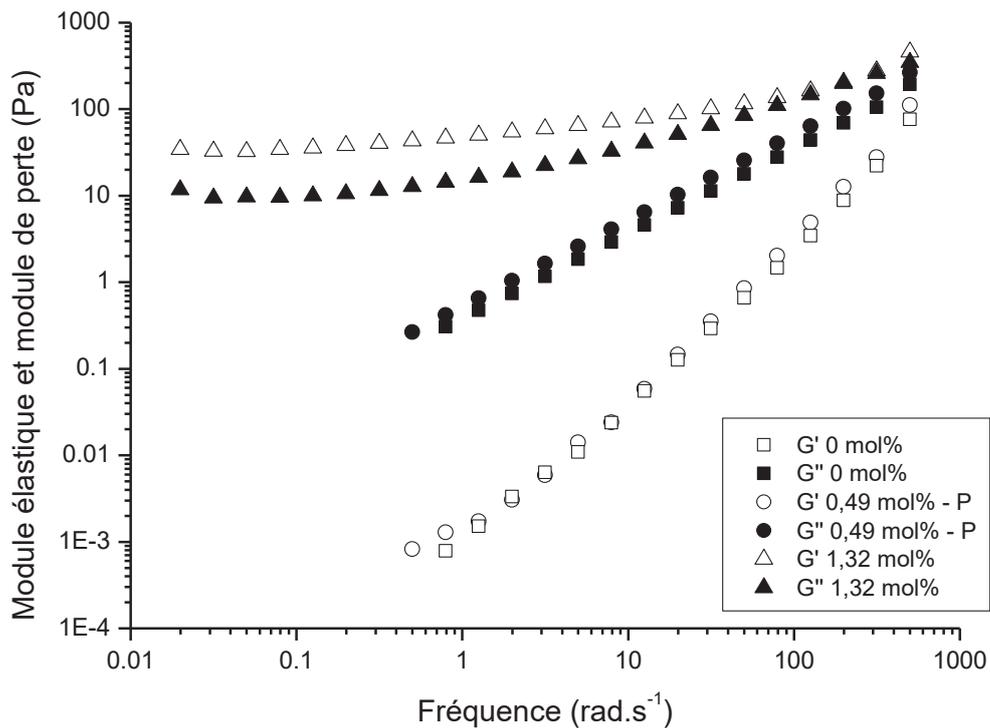


Figure 80 : Evolution du module élastique (symboles vides) et du module de perte (symboles pleins) de solutions de PVA acétalisé à pH=1 à divers degrés d'acétalisation en balayage de fréquence.

Pour un degré d'acétalisation de 0,49 mol%, aucune différence entre le PVA non modifié et le PVA acétalisé à pH=1 n'est observable, comme ce qui a pu être observé à ce degré d'acétalisation à pH=2. Ces observations concordent également avec les observations faites avec les mesures de viscosité Newtoniennes. En revanche, la solution de PVA acétalisé à pH=1 à 1,32 mol% montre un fort changement des propriétés viscoélastiques : les modules ont augmenté de plus de 4 décades à 1 rad.s⁻¹. Un plateau est également observé pour ces 2 modules à faibles fréquences. En outre, la valeur du module élastique est plus élevée que celle du module de perte sur toute la gamme de fréquence étudiée.

Enfin, pour les plus forts degrés d'acétalisation, le suivi du module élastique et du module de perte du PVA acétalisé à 1,32 mol% à pH=1 et de celui acétalisé respectivement à 1.75 et 1.85 mol% à pH=2 sont comparés en Figure 81.

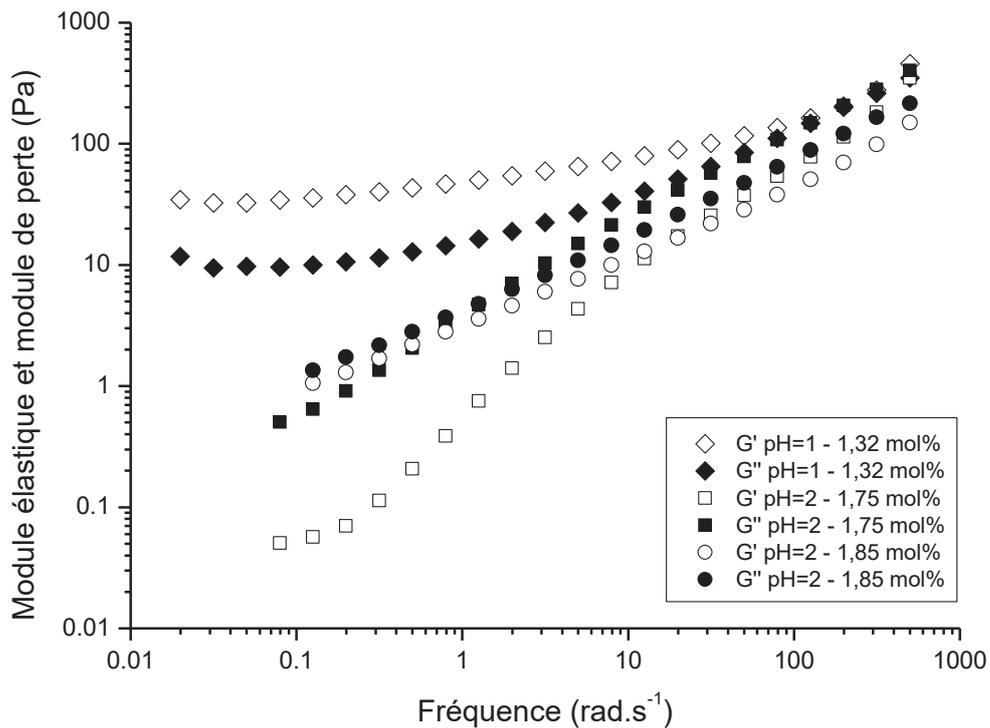


Figure 81 : Comparaison de l'évolution du module élastique (symboles vides) et du module de perte (symboles pleins) de solutions de PVA acétalisé à pH=1 et à pH=2 à haut degré d'acétalisation en balayage de fréquence.

Les modules élastiques des solutions de PVA acétalisé à pH=2 à 1,75 et 1,85 mol% présentent des valeurs nettement inférieures à celles mesurées pour la solution de PVA acétalisé à 1,32 mol% à pH=1, et ce notamment aux basses fréquences. De même, l'apparition d'un plateau est observée à plus haute fréquence pour les modules de la solution de PVA acétalisé à pH=1 que pour les solutions de PVA acétalisé à pH=2. Les propriétés viscoélastiques de la solution acétalisée à pH=1, qui a formé un gel, diffèrent donc fortement de celles d'une solution acétalisée à un taux similaire ou même supérieur à pH=2 formant également des gels. L'obtention de gels est par ailleurs, quel que soit le pH, accompagnée d'une diminution de la solubilité dans l'eau des polymères.

3.3. Conclusions et hypothèses sur l'influence du pH sur les propriétés des solutions de PVA

L'utilisation d'un pH de réaction plus faible (passage de pH=2 à pH=1) produit des effets inattendus sur les solutions de PVA acétalisé à un taux supérieur à 0,60 mol%. La

viscosité Newtonienne, les modules élastique et de perte des solutions augmentent fortement, jusqu'à la formation de gels de PVA, pour un degré d'acétalisation supérieur à 0,69 mol% à pH=1. Cette tendance est également observée pour des solutions de PVA acétalisé à pH=2, mais en proportions réduites pour un degré d'acétalisation équivalent. Par exemple, à pH=2, la formation d'un gel n'a été observée qu'à partir d'un degré d'acétalisation de 1,49 mol%. Notons qu'aucune modification de la viscosité des solutions de PVA non modifié à 8 % massique n'a été observée à pH=1 et pH=2. Ainsi, les différences de comportements observées en fonction du pH pour les PVAs acétalisés proviennent nécessairement, soit de la présence de l'aldéhyde résiduel et de l'acide carboxylique formé présents en plus grande proportion dans les solutions acétalisées à pH=2 qui diminuent les viscosités des solutions de PVA acétalisé, soit d'une structure différente des chaînes de PVA acétalisé se formant lorsque la réaction est réalisée à des pH différents.

D'après la littérature, plusieurs réactions autres que l'acétalisation de deux groupements hydroxyle consécutifs sont possibles dans notre système, notamment l'acétalisation entre 2 chaînes de PVA et l'acétalisation entre 2 groupements hydroxyle d'une même chaîne mais qui ne sont pas consécutifs.^{8,14} Le gel de PVA modifié à 1,32 mol% à pH=1 a pu être totalement dissout dans un mélange 1:1 d'eau et de DMSO à 4 % massique, ce qui exclut une réticulation chimique. La réaction d'acétalisation intramoléculaire sur deux groupements hydroxyle non consécutifs devrait plutôt être favorisée aux faibles concentrations de polymère, du fait de la plus forte probabilité de rencontre entre 2 groupements d'une même chaîne, comme ce qui a été supposé par Rumyantsev qui avait observé des différences de viscosité entre des solutions de PVA acétalisé à 1 et 2,5 % massique.⁸

Une autre différence structurelle possible réside dans l'organisation en blocs ou de manière aléatoire des groupements acétals.¹⁵ Hill et al. ont synthétisé des copolymères d'acrylamide et d'éthylphénylacrylamide par 2 voies : une copolymérisation en émulsion menant à des copolymères blocs, et une copolymérisation en milieu hétérogène menant à des copolymères aléatoires.³⁴ Les auteurs ont obtenu des comportements rhéologiques très différents à taux de groupements hydrophobes égal (3 mol%) : les copolymères blocs présentaient une viscosité 20 à 100 fois supérieure à celle des copolymères aléatoires. Valint et al. ont synthétisé des copolymères de tertibutylstyrène et de sulfonate de styrène et ont

également pu observer que des copolymères diblocs présentaient des viscosités réduites 10 à 100 fois plus importantes que celles des copolymères aléatoires.³⁵ L'observation de telles structures ou répartition des blocs de greffons a déjà été réalisée par analyse RMN par Magny et al. sur un polyacrylate de sodium modifié par 3 à 30 mol% de groupements octyle hydrophobes.³⁶ Toutefois, dans notre cas, l'organisation des acétals n'a pas pu être caractérisée en RMN ^1H et ^{13}C (Annexe 4 et Annexe 5). De plus, les faibles taux d'acétalisation étudiés laissent la question ouverte sur l'hypothèse de la formation d'une structure bloc.

Il est donc impossible de conclure clairement avec les données obtenues dans cette étude sur la cause, du point de vue de la structure chimique des PVAs acétalisés, des différences de comportement des solutions de PVA acétalisé à pH=1 ou 2. La mise en place d'une acétalisation du PVA dans un milieu totalement exempt d'oxygène permettrait de s'affranchir de l'oxydation du 10-undécénal et donc d'acétaliser à un même taux un PVA à pH=2 et pH=1. Ainsi, il serait possible de comparer des solutions de PVA acétalisé à différents pH ne contenant pas d'impuretés et à des taux d'acétalisation menant à l'obtention de gels.

3.4. Microstructure des films

Des films ont été préparés à partir des solutions de PVA modifiées à pH 1 à 0,49 mol% et 1,32 mol% selon le protocole utilisé pour former les films acétalisés à pH=2. Leur microstructure a été analysée par DSC et est comparée à celles des films acétalisés à pH=2 en termes de cristallinité et de températures caractéristiques (Figure 82).

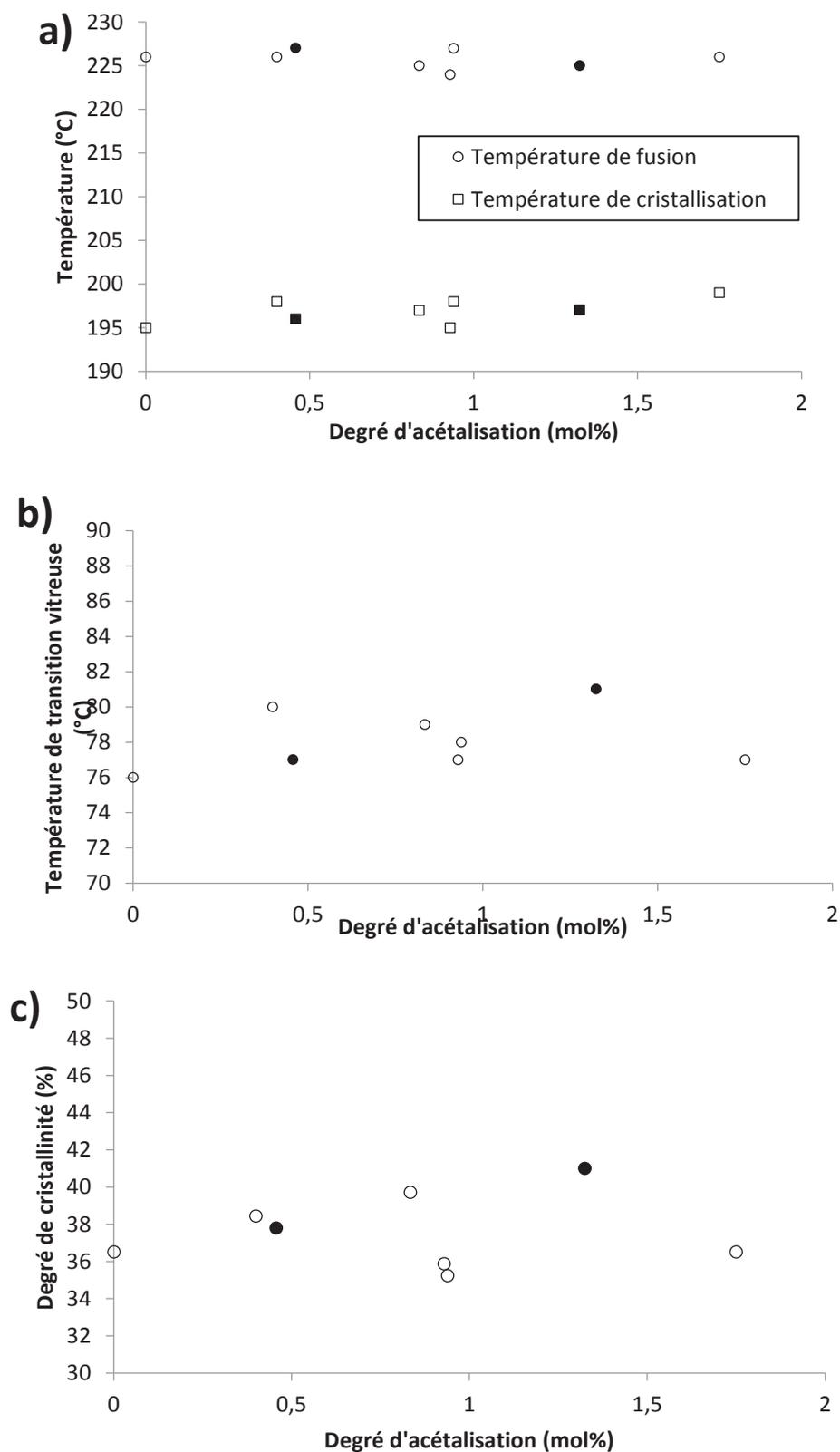


Figure 82 : Suivi des températures de fusion et cristallisation (a), de la température de transition vitreuse (b) et du degré de cristallinité (c) de films de PVA acétalisés à pH=1 (symboles pleins) et à pH=2 (symboles vides).

Les réactions d'acétalisation réalisées à pH 1 n'ont pas d'impact sur les températures de fusion et de cristallisation des films. Les températures de fusion sont en effet comprises

entre 225 et 227 °C (226 °C pour le PVA non modifié) et les températures de cristallisation sont comprises entre 196 et 197 °C (contre 195 °C pour le PVA non modifié). Les températures de fusion et de cristallisation sont dans la tendance globale de l'ensemble des films de PVA acétalisé étudiés dans ce chapitre que la modification ait été réalisée à pH=1 ou 2.

Il semble plus difficile de conclure de manière aussi tranchée quant à l'effet de l'acétalisation à pH=1 sur la température de transition vitreuse et le degré de cristallinité. En effet, sur les deux points étudiés pour les modifications à pH=1, une tendance à la hausse de la T_g et de χ_c semble se dessiner : la T_g augmente de 76 à 81 °C à 1,32 mol% d'acétalisation et χ_c augmente de 37 à 41 %. Cependant, les valeurs de T_g et χ_c demeurent dans la tendance globale d'après les mesures faites sur les films acétalisés à pH=2, mais plutôt vers les valeurs hautes pour le film acétalisé à 1,32 mol%. Il serait intéressant de pouvoir augmenter légèrement le taux d'acétalisation pour pouvoir trancher sur la tendance.

4. Conclusion

En faisant varier la concentration initiale en aldéhyde utilisée, le temps de réaction et l'atmosphère de réaction, il a été possible d'obtenir une gamme de PVA acétalisé à pH=2 allant de 0 à 1,85 mol%, avec des rendements de réaction allant de 27 à 79 %. Dans un premier temps, les PVAs ont été purifiés afin de s'affranchir des impuretés présentes dans les solutions avant de les caractériser et d'étudier leurs comportements en solution pour des concentrations à 8 % massique.

L'analyse SAXS des solutions aqueuses de PVA acétalisé et purifié de 0 à 1,06 mol% à pH=2 révèle que la taille des blobs thermiques de polymère augmente significativement au-delà de 0,6 mol% de degré d'acétalisation, atteignant environ 7-8 nm contre 4-5 nm pour le PVA non modifié. En outre, à ce même degré d'acétalisation, les inhomogénéités « solides » augmentent significativement en taille (devenant hors de la gamme de mesure contre environ 15 nm pour le PVA non modifié) et l'affinité des chaînes de polymère avec l'eau diminue progressivement. Il est à noter qu'il n'a pas été possible d'analyser les solutions pour des plus hauts taux d'acétalisation du fait de la diminution de la solubilité du PVA modifié dans l'eau. L'augmentation de la taille des domaines riches en polymère et la diminution de l'affinité des macromolécules avec l'eau ont été attribuées à l'augmentation

des interactions inter et intrachânes de polymère au détriment de celles avec l'eau du fait du greffage des groupements 10-undécényle hydrophobes.

La viscosité Newtonienne de ces solutions a été mesurée : de la même manière que ce qui est observé en SAXS, à partir de 0,6 mol% d'acétalisation, la viscosité Newtonienne des solutions de PVA acétalisé à pH=2 augmente de manière significative. En effet, la viscosité atteint 875 mPa.s à un degré d'acétalisation de 0,94 mol% contre 315 mPa.s pour le PVA non modifié. Ainsi, à partir d'un degré d'acétalisation d'environ 0,6 mol%, les propriétés des solutions de PVA évoluent de manière significative au niveau moléculaire comme au niveau macroscopique.

Les propriétés thermiques et de mouillabilité des films de PVA acétalisé à pH=2 ne sont pas impactées par l'acétalisation jusqu'à 1,75 mol% de degré d'acétalisation. Certaines mesures montrent toutefois une diminution de l'angle de contact avec le CH₂l₂, laissant supposer que certains greffons pourraient être localisés à la surface des films et conduire à une surface hétérogène en composition chimique. Par marquage des groupements vinyle des greffons 10-undécényle en surface, il a été montré qu'en dessous de 0,8-0,9 mol% de degré d'acétalisation, la concentration en greffons en surface est faible (1 à 2 μmol.m⁻²) mais qu'elle augmente ensuite significativement atteignant 27 μmol.m⁻² à 1,48 mol% de degré d'acétalisation.

Les propriétés rhéologiques des solutions de PVA acétalisé à pH=2 et non purifié ont été étudiées afin d'appréhender les comportements en solution aqueuse des PVAs acétalisés au-delà de 1,06 mol%. Ces études ont permis de distinguer une troisième zone d'évolution des viscosités des solutions de PVA où la viscosité augmente très rapidement avec le degré d'acétalisation, atteignant jusqu'à 2700 mPa.s à 1,85 mol% d'acétalisation. La mesure des modules de perte et élastique de ces solutions révèle un comportement gel avec une quasi superposition des valeurs de ces modules.

Le suivi de la viscosité des solutions de PVA acétalisé à pH=1 en fonction du degré d'acétalisation a révélé l'existence d'une même limite de degré d'acétalisation (0,60 mol%) à partir de laquelle la viscosité commence à augmenter avec le degré d'acétalisation, et de façon plus conséquente que les augmentations visualisées pour les solutions de PVA modifiées à pH=2. Le comportement rhéologique de ces solutions correspond à celui d'un

gel à partir d'un degré d'acétalisation de 1,32 mol%. Si différentes hypothèses ont pu être émises, l'origine de cette différence d'évolution des propriétés en solution en fonction du pH de réaction n'est pas encore élucidée.

De la même manière que pour une acétalisation à pH=2, les propriétés thermiques des films de PVA acétalisé à pH=1 ne sont pas modifiées jusqu'à 1,32 mol% d'acétalisation.

Grâce à ces travaux, il a été possible d'observer une limite de 0,6 mol% d'acétalisation pour les changements des propriétés des solutions de PVA, et ce quel que soit le pH de réaction, ainsi qu'une limite d'environ 0,8-0,9 mol% pour l'augmentation de la concentration des greffons en surface des films de PVA. Les différences de comportement en solution des PVAs acétalisés à pH=1 et 2 pourraient certainement être mieux comprises en complétant les travaux réalisés par l'étude de réactions d'acétalisation en milieu totalement exempt d'oxygène afin d'éliminer la réaction d'oxydation dans un premier temps.

5. Références

- (1) Prokopová, E.; Štern, P.; Quadrat, O. Rheological Investigation of Aqueous Solutions of Poly(vinyl Alcohol) during Ageing. *Colloid Polym. Sci.* **1985**, *263* (11), 899–904.
- (2) Štern, P.; Prokopová, E.; Quadrat, Q. Rheological Investigation of Aqueous Solutions of Poly(vinyl Alcohol) during Aging II. Influence of Experimental Conditions on Dissolution and Aging. *Colloid Polym. Sci.* **1987**, *265* (3), 234–238.
- (3) Gao, H.-W.; Yang, R.-J.; He, J.-Y.; Yang, L. Rheological Behaviors of PVA/H₂O Solutions of High-Polymer Concentration. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *116* (3), 1459–1466.
- (4) Pritchard, J. G. *Poly(Vinyl Alcohol) Basic Properties and Uses*, Gordon & Breach, Science Publishers, Ltd.; Morawetz H., 1970; Vol. 4.
- (5) Satokawa, Y.; Shikata, T. Hydration Structure and Dynamic Behavior of Poly(vinyl Alcohol)s in Aqueous Solution. *Macromolecules* **2008**, *41* (8), 2908–2913.
- (6) Beresniewicz, A. The Relations between Intrinsic Viscosity and Molecular Weight for Partially Alcoholized Polyvinyl Acetates. *J. Polym. Sci.* **1959**, *39* (135), 63–79.
- (7) Christova, D.; Ivanova, S.; Ivanova, G. Water-Soluble Temperature-Responsive Poly(vinyl Alcohol-Co-Vinyl Acetal)s. *Polym. Bull.* **2003**, *50* (5–6), 367–372.
- (8) Rumyantsev, M.; Zelentsov, S. V.; Gushchin, A. V. Retardation Effect in Acetalization of Poly(vinyl Alcohol) with Butyraldehyde. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (6), 1698–1706.
- (9) Rostagno, M.; Shen, S.; Ghiviriga, I.; Miller, S. A. Sustainable Polyvinyl Acetals from Bioaromatic Aldehydes. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (34), 5049–5059.
- (10) Uhlich, T.; Tomaschewski, G.; Komber, H. Synthesis of a Hydrophobised and Photocrosslinkable Prepolymer Based on Poly(vinyl Alcohol). *React. Funct. Polym.* **1995**, *28* (1), 55–60.
- (11) Gousse, C.; Gandini, A. Acetalization of Polyvinyl Alcohol with Furfural. *Eur. Polym. J.* **1997**, *33* (5), 667–671.

- (12) Macho, V.; Fabíni, M.; Rusina, M.; Bobula, S.; Harustiak, M. Modified Poly(vinyl Alcohol) as a Dispersant in Suspension Polymerization of Vinyl Chloride: 3. Acetalized Poly(vinyl Alcohol). *Polymer* **1994**, *35* (26), 5773–5777.
- (13) Zhou, Z. M.; David, D. J.; Macknight, W. J.; Karasz, F. E. Synthesis Characterization and Miscibility of Polyvinyl Butyrals of Varying Vinyl Alcohol Contents. *Turk. J. Chem.* **1997**, *21* (4), 229–238.
- (14) Wang, B.; Zhang, F.; Jiang, M.; Ye, G.; Xu, J. A Novel Method to Prepare Poly(vinyl Alcohol) Water-Soluble Fiber with Narrowly Dissolving Temperature Range. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125* (4), 2956–2962.
- (15) Chassenieux, C.; Nicolai, T.; Benyahia, L. Rheology of Associative Polymer Solutions. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2011**, *16* (1), 18–26.
- (16) Shiomi, T.; Nishioka, S.; Tezuka, Y.; Imai, K. Surface Free Energy of Poly(vinyl Alcohol) Modified with Alkyl Groups. *Polymer* **26** (3), 429–432.
- (17) Piluso, P.; Da-Cruz Boisson, F.; Bounor-Legaré, V.; Espuche, E. Acetalization of Poly(vinyl Alcohol) by a Fatty Aldehyde in Water Medium: Model Study, Kinetics, and Structure Analysis. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2017**.
- (18) McNesby, J. R.; Heller, C. A. Oxidation of Liquid Aldehydes by Molecular Oxygen. *Chem. Rev.* **1954**, *54* (2), 325–346.
- (19) Maslov, S. A.; Blyumberg, E. A. Liquid-Phase Oxidation of Aldehydes. *Russ. Chem. Rev.* **1976**, *45* (2), 155.
- (20) da Silva, M. A.; Bode, F.; Grillo, I.; Dreiss, C. A. Exploring the Kinetics of Gelation and Final Architecture of Enzymatically Cross-Linked Chitosan/Gelatin Gels. **2015**, *16*, 1401–1409.
- (21) Braun, D.; Walter, E. Zur Alterung von wäßrigen Polyvinylalkohollösungen. *Colloid Polym. Sci.* **1980**, *258* (4), 376–378.
- (22) Rošic, R.; Pelipenko, J.; Kristl, J.; Kocbek, P.; Bešter-Rogač, M.; Baumgartner, S. Physical Characteristics of Poly (Vinyl Alcohol) Solutions in Relation to Electrospun Nanofiber Formation. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (2), 290–298.
- (23) Barton, A. F. M. *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters Second Edition*, 2nd edition.; CRC press: New York, 1991.
- (24) Rwei, S.-P.; Jue, Z.-F.; Chiang, W.-Y.; Chen, J.-H.; Chen, Y.-H. Characterization of Melt Spinnability of Ethylene Vinyl Alcohol Copolymers. *Text. Res. J.* **2016**, *86* (11), 1191–1201.
- (25) Walia, P. S.; Lawton, J. W.; Shogren, R. L.; Felker, F. C. Effect of Moisture Level on the Morphology and Melt Flow Behavior of Thermoplastic Starch/Poly(hydroxy Ester Ether) Blends. *Polymer* **2000**, *41*, 8083–8093.
- (26) Yuan, Y.; Shoichet, M. S. Surface Enrichment of Poly(trifluorovinyl Ether)s in Polystyrene Blends. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4926–4931.
- (27) Chen, N.; Hong, L. Surface Phase Morphology and Composition of the Casting Films of PVDF-PVP Blends. *Polymer* **2002**, *43*, 1429–1436.
- (28) Kurusu, R. S.; Demarquette, N. R. Surface Properties Evolution in Electrospun Polymer Blends by Segregation of Hydrophilic or Amphiphilic Molecules. *European Polymer Journal* **2017**, *89*, 129–137.
- (29) Oslanec, R.; Genzer, J.; Faldi, A.; Composto, R. J.; Garrett, P. D. Surface Enrichment in a Miscible Random Copolymer Blend: Influence of Polydispersity and Architecture. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4098–4105.

- (30) O'Rourke Muisener, P. A. V.; Jalbert, C. A.; Yuan, C.; Baetzold, J.; Mason, R.; Wong, D.; Kim, Y. J.; Koberstein, J. T.; Gunesin, B. Measurement and Modeling of End Group Concentration Depth Profiles for \ddot{O} -Fluorosilane Polystyrene and Its Blends. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2956–2966.
- (31) O'Rourke Muisener, P. A. V.; Koberstein, J. T. Optimal Chain Architectures for the Molecular Design of Functional Polymer Surfaces. *Macromolecules* **2003**, *36*, 771–781.
- (32) El-Shehawy, A. A.; Yokoyama, H.; Sugiyama, K.; Hirao, A. Precise Synthesis of Novel Chain-End-Functionalized Polystyrenes with a Definite Number of Perfluorooctyl Groups and Their Surface Characterization. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8285–8299.
- (33) Ray, B. R.; Anderson, J. R.; Scholz, J. J. Wetting of Polymer Surfaces. I. Contact Angles of Liquids on Starch, Amylose, Amylopectin, Cellulose and Polyvinyl Alcohol. *J. Phys. Chem.* **1958**, *62* (10), 1220–1227.
- (34) Hill, A.; Candau, F.; Selb, J. Aqueous Solution Properties of Hydrophobically Associating Copolymers. In *Trends in Colloid and Interface Science V*; Corti, M., Mallamace, F., Eds.; Progress in Colloid & Polymer Science; Steinkopff, 1991; pp 61–65.
- (35) Valint, P. L.; Bock, J. Synthesis and Characterization of Hydrophobically Associating Block Polymers. *Macromolecules* **1988**, *21* (1), 175–179.
- (36) Magny, B.; Lafuma, F.; Iliopoulos, I. Determination of Microstructure of Hydrophobically Modified Water-Soluble Polymers by ^{13}C N.m.r. *Polymer* **1992**, *33* (15), 3151–3154.

CHAPITRE 5 : INFLUENCE DE LA MASSE MOLAIRE DU PVA ET DE LA LONGUEUR DE CHAÎNE DE L'ALDEHYDE SUR LA RÉACTION D'ACÉTALISATION

1. Introduction

Cette dernière partie des travaux de thèse a pour objectif de transposer les résultats obtenus sur les aspects cinétiques de la réaction d'acétalisation et sur les propriétés des solutions et des films de PVA modifié à respectivement un PVA à plus courte chaîne, et deux autres aldéhydes. Ce second PVA (nommé 10-98) a une masse molaire plus faible que le PVA 17-98 (Tableau 22). Les deux aldéhydes supplémentaires ont été sélectionnés de sorte à modifier la longueur de chaîne greffée: le 9-décénal possédant 10 carbones, et le 13-tétradécénal possédant 14 carbones contre 11 carbones pour le 10-undécénal (Figure 83).

Tableau 22 : Rappel des caractéristiques principales des deux PVAs étudiés dans ces travaux

Référence PVA	Données fournisseur		Données expérimentales	
	Viscosité à 4 % massique (Pa.s)	DH (mol%)	DH (mol%) ^a	M _n (g.mol ⁻¹)
10-98	9-11	98-98,8	99,1	26000
17-98	28-31	97-99	98,2	58000

^aDéterminé par RMN ¹³C.

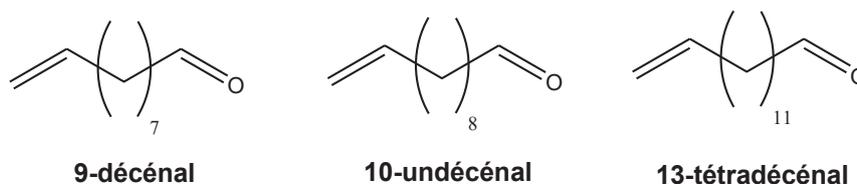


Figure 83 : Structure des aldéhydes étudiés

A notre connaissance, Christova et al. sont les seuls auteurs ayant comparé les effets d'une réaction d'acétalisation du PVA en fonction de la masse molaire du PVA. Pour rappel, ils ont modifié à des concentrations de 2,5 % massique un PVA **A** (DH=98,5 %, M_n=70400 g.mol⁻¹) et un PVA **B*** (DH=99 %, M_n=13200 g.mol⁻¹) par l'acétaldéhyde à des degrés d'acétalisation compris entre 10 et 25 mol% et ont observé l'apparition de LCST sur ces solutions de PVA modifié. Pour un degré d'acétalisation d'environ 10 mol%, le PVA **A** possède une LCST de 41 °C et le PVA **B*** de 38,9 °C, alors qu'à environ 25 mol%

d'acétalisation, les LCST diminuent pour atteindre 28,2 °C et 25,2 °C respectivement. La différence entre les 2 LCST déterminées est de 13-14 °C, indiquant peu d'influence de la masse molaire sur le changement de solubilité des PVAs acétalisés en fonction du degré d'acétalisation. Cependant, les auteurs n'ont pas étudié la viscosité de solutions de PVA à haute concentration, qui pourrait éventuellement montrer des comportements différents en fonction de la masse molaire moyenne du polymère.

De même, à notre connaissance, aucune étude de la littérature ne fait mention de travaux portant sur l'influence de la longueur de chaîne alkyle sur la réactivité et les viscosités en solution de PVA acétalisé. Néanmoins, Macho et al. ont comparé l'effet de modification d'un PVA de DH de 84 mol% par plusieurs aldéhydes courts (formaldéhyde, acétaldéhyde et butyraldéhyde) sur les températures de transition vitreuse des films de PVA et ont observé une augmentation de la T_g des PVAs avec le degré d'acétalisation quel que soit l'aldéhyde utilisé. En outre, à même taux d'acétalisation (environ 15 mol%), une différence de 8 °C a été obtenue entre l'acétaldéhyde et le butyraldéhyde, mettant en évidence l'effet de la structure de l'aldéhyde en plus du degré d'acétalisation.¹ Rostagno et al. ont modifié un PVA de DH de 98 mol% avec des homologues du benzaldéhyde et obtenu des PVA ayant des températures de transition vitreuse comprises entre 75 °C pour le PVA non modifié et 157 °C pour le PVA modifié par l'éthylvanilline.² Shiomi et al. ont étudié l'influence de la longueur de chaîne alkyle d'aldéhydes sur les énergies de surface de films de PVA acétalisé.³ Ils ont démontré que l'énergie de surface des films diminuait plus rapidement à même taux de modification (dans une gamme comprise entre 10 et 30 mol% de degré d'acétalisation) pour des aldéhydes à plus longues chaînes alkyles : la modification par le lauryl aldéhyde à 13,6 mol% entraîne une diminution de l'énergie de surface de 44 à 17 mN.m⁻¹ contre une baisse de 44 à 36 mN.m⁻¹ seulement dans le cas du butyraldéhyde.

Dans ce chapitre, les aspects cinétiques de la réaction d'acétalisation seront comparés pour les deux PVAs et la gamme de degrés de modification sera étendue pour le PVA 10-98, allant jusqu'à 11,2 mol% de degré d'acétalisation visé, soit 5,6 mol% de concentration initiale en aldéhyde. L'étude de l'influence du pH=1 et pH=2 sera réalisée pour cette plus haute concentration initiale en aldéhyde. En ce qui concerne les aldéhydes à longueurs de chaîne alkyle variables, seule la concentration initiale d'aldéhyde référence de

0,33 mol% (soit 0,66 mol% en degré d'acétalisation) sera étudiée afin d'observer d'éventuelles différences de réactivité et de tendance à l'oxydation selon les composés.

L'influence de la réaction d'acétalisation sur la viscosité Newtonienne et les propriétés rhéologiques des PVAs 10-98 et 17-98 sera également comparée en termes de degré d'acétalisation limite à partir duquel des changements de comportements sont observés. Les viscosités des solutions de PVA acétalisé par les 3 aldéhydes étudiés seront comparées pour vérifier d'éventuelles différences de comportement en solution à faible taux de modification.

Enfin, l'influence du degré d'acétalisation sur la microstructure des films sera également étudiée pour certains PVAs modifiés.

Il est à souligner que l'intérêt industriel de la variation des deux facteurs étudiés dans ce chapitre (diminution de la masse molaire moyenne du PVA et variation de la longueur de la chaîne de l'agent modifiant) réside dans leur impact potentiel sur l'augmentation du nombre de vinyle en surface des films de PVA. En effet, une des méthodes *a priori* évidente d'augmenter la quantité de vinyle en surface des films de PVA est d'augmenter le taux de modification des PVAs. Nous avons vu dans le chapitre 4, que l'augmentation du taux de modification du PVA 17-98 au-delà de 0,65 mol% entraîne une forte augmentation de la viscosité des solutions de PVA, augmentation pouvant entraîner l'impossibilité d'utiliser la solution de PVA lors d'un procédé de formation de film ou d'enduction de support. L'utilisation d'un PVA à plus courte chaîne pourrait conduire, à concentration massique équivalente, à une viscosité initiale de la solution plus faible. Il serait alors sans doute possible d'atteindre de plus hauts taux de modification avant d'atteindre la limite de viscosité fixée par un procédé d'enduction en papeterie.

La seconde voie choisie a été de jouer sur la longueur de chaîne de l'aldéhyde, et ce pour plusieurs raisons. Pour d'autres polymères, comme les polyacrylamides, la modification hydrophobe du polymère avec une chaîne alkyle produit une augmentation de la viscosité des solutions plus importante lorsque la chaîne greffée est longue.⁴⁻⁹ Si le même phénomène se produit sur le PVA, en greffant un aldéhyde à chaîne plus courte, il serait possible d'augmenter le taux de modification pour augmenter la quantité de vinyle potentiellement accessible en surface des films, tout en conservant une viscosité des

solutions compatible avec un procédé d'enduction. En outre, la plus grande solubilité dans l'eau attendue des aldéhydes plus courts est susceptible de permettre une meilleure réactivité vis-à-vis du PVA. D'autre part, d'un point de vue de l'orientation en surface des films des groupements hydrophobes, il est intéressant de savoir si une chaîne hydrophobe un peu plus longue aura plus tendance à s'orienter en surface des films. Plusieurs raisons permettent donc de supposer que la longueur de chaîne alkyle de l'aldéhyde pourrait impacter le comportement des solutions et films de PVA acétalisé.

Quel que soit le système étudié, l'objectif d'un point de vue industriel est d'obtenir un degré d'acétalisation maximal, tout en conservant les propriétés du matériau initial ainsi qu'une viscosité acceptable pour un procédé d'enduction de papier.

2. Cinétique d'acétalisation

2.1. Influence de la masse molaire du PVA

2.1.1. Comparaison de la cinétique d'acétalisation entre le PVA 17-98 et le PVA 10-98 pour une concentration initiale en aldéhyde de 0,33 mol%

La cinétique d'acétalisation du PVA 10-98 avec le 10-undécénal dans les conditions référence (pH=2, 80°C, concentration initiale en aldéhyde : 0,33 mol%, concentration en PVA : 8% massique) a été suivie par RMN ^1H , mais sur une échelle pilote (« batch » d'environ 1 kg de solution de PVA, contre 250 mL de solution dans les précédents chapitres). Les points de comparaison avec le PVA 17-98 ont également été réalisés dans ces conditions pilotes (Figure 84). Par ailleurs, le taux d'acide 10-undécénoïque formé a été comparé pour les deux systèmes dans les mêmes conditions expérimentales (Figure 85).

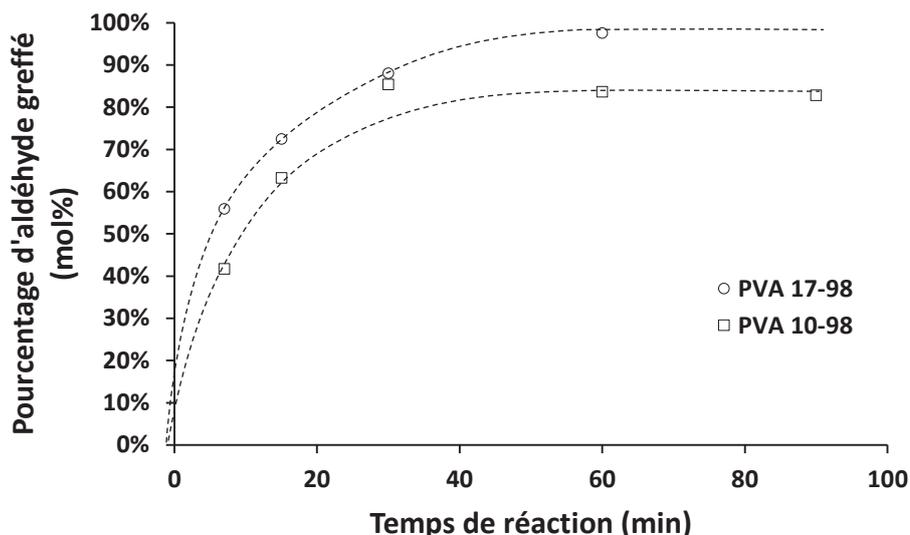


Figure 84 : cinétique de greffage du 10-undécénal selon le PVA utilisé à une échelle pilote (pH=2, 80°C, concentration en PVA : 8% massique, concentration initiale en aldéhyde : 0,33 mol%)

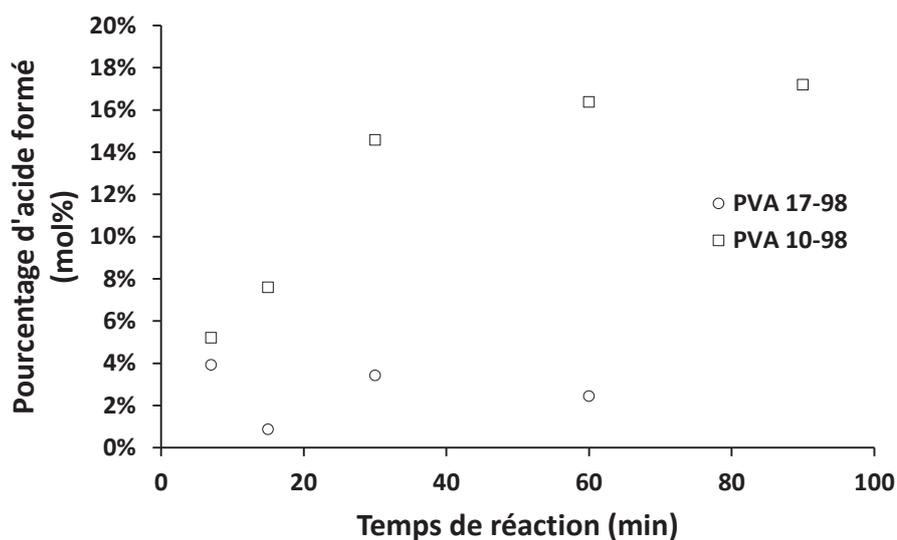


Figure 85 : cinétique de formation d'acide 10-undécénoïque selon le PVA utilisé à une échelle pilote (pH=2, 80°C, concentration en PVA : 8% massique, concentration initiale en aldéhyde : 0,33 mol%)

Le rendement de greffage final atteint environ 83 mol% pour le PVA 10-98 contre 98 mol% pour le PVA 17-98 (moyenne sur les trois derniers points). Par ailleurs, dans le cas du PVA 10-98, la formation d'acide 10-undécénoïque augmente progressivement jusqu'à environ 17 mol% alors qu'elle stagne à des taux significativement plus faibles (<4 mol%) dans le cas du PVA 17-98. Cet écart peut être lié à la différence importante de viscosité des 2 PVAs et à son impact sur la diffusion du dioxygène environnant. En effet, comme la solution de PVA 10-98 est nettement moins visqueuse que celle de PVA 17-98, l'incorporation de

dioxygène est sans doute favorisée sous agitation. Ce phénomène peut être à l'origine d'une contribution de la réaction d'oxydation de l'aldéhyde plus importante.

L'aldéhyde étant entièrement consommé, la formation d'acide 10-undécénoïque apparait donc limiter la quantité d'aldéhyde pouvant être greffé au PVA 10-98, comme ce qui a pu être observé à l'échelle laboratoire à pH=2 pour le PVA 17-98.

2.1.2. Cinétique de réaction pour des concentrations initiales en aldéhyde de 0,33 à 5,6 mol%

La gamme de concentrations initiales en aldéhyde étudiée pour la réaction d'acétalisation du PVA 10-98 a été élargie entre 0,33 et 5,6 mol% (concentrations largement supérieures à celles étudiées avec le PVA 17-98) de manière à observer l'éventuelle existence d'une limite haute en terme de degré d'acétalisation sur le PVA 10-98 et dans les conditions précédemment étudiées (80 °C, pH=2, solutions à 8 % massique de PVA).

Les suivis des pourcentages d'aldéhyde greffé, d'aldéhyde restant et d'acide formé au cours du temps sont représentés en Figure 86.

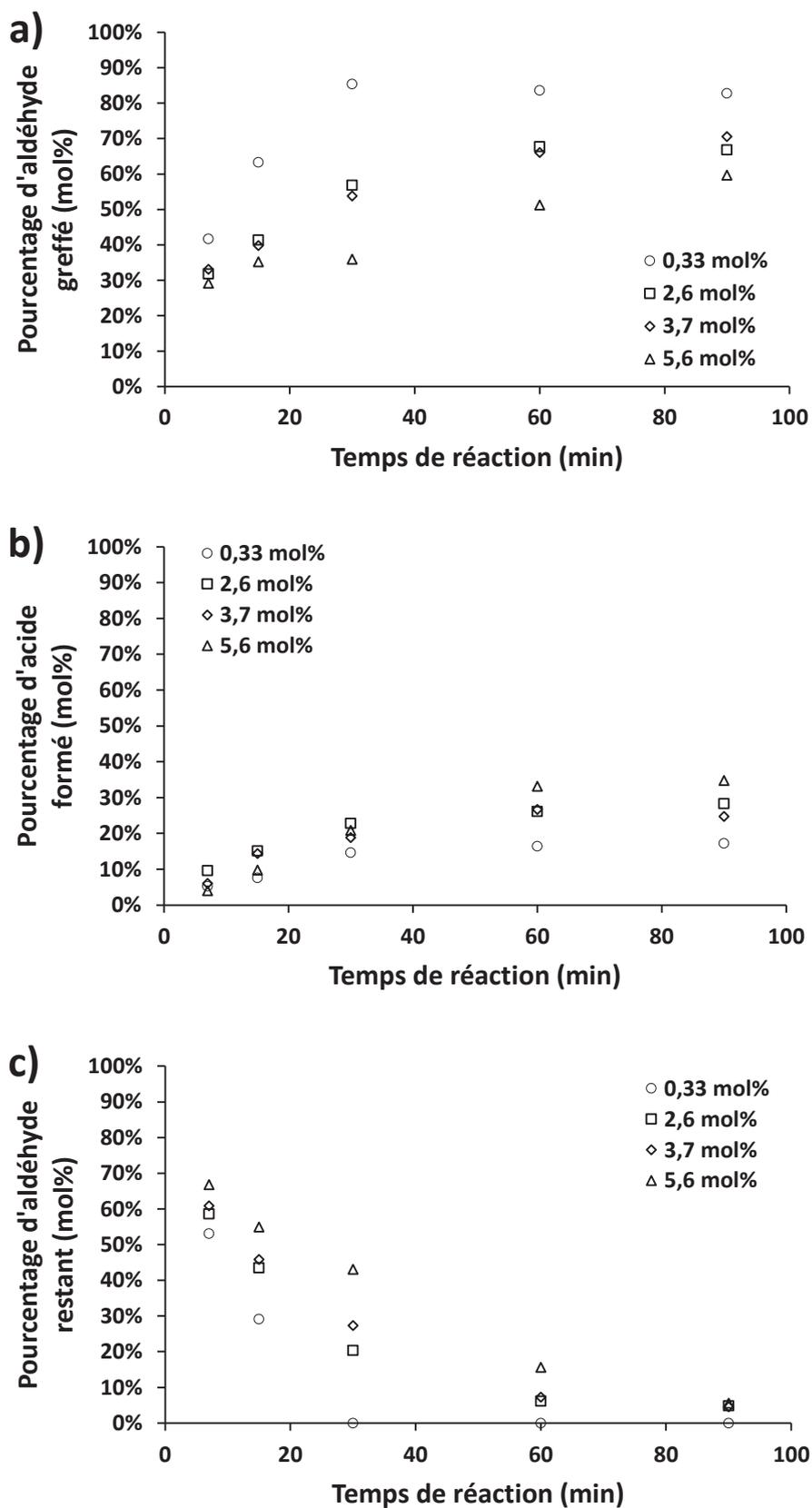


Figure 86 : Suivi de la réaction d'acétalisation du PVA 10-98 pour différentes concentrations initiales en aldéhyde à l'échelle pilote (pH=2, 80°C, concentration en PVA : 8% massique). a) pourcentage d'aldéhyde greffé ; b) pourcentage d'acide formé ; c) pourcentage d'aldéhyde restant.

On remarque tout d'abord que le pourcentage d'aldéhyde greffé diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en aldéhyde avec par exemple 83 mol% d'aldéhyde greffé pour une concentration initiale de 0,33 mol% contre seulement 60 mol% pour une concentration initiale de 5,6 mol% d'aldéhyde. De plus, un plateau en pourcentage d'aldéhyde greffé et en acide formé semble se dessiner pour la modification à 0,33 mol% après 30 minutes de réaction. Ce plateau semble être atteint après 60 min pour les modifications à 2,6 mol% d'aldéhyde initial. Il n'est pas observable pour 90 minutes de réaction dans nos conditions pour le taux d'aldéhyde initial le plus élevé (5,6 mol%).

Ce phénomène est confirmé avec l'analyse des courbes de suivi du pourcentage d'aldéhyde restant, sur lesquelles on observe une consommation totale de l'aldéhyde uniquement à 0,33 mol% d'aldéhyde initial. Dans le cas des autres réactions, 5 mol% d'aldéhyde demeurent en solution après 90 minutes de réaction.

Néanmoins, la différence la plus notable entre les différentes concentrations initiales en aldéhyde étudiées est la proportion d'aldéhyde oxydé en acide 10-undécénoïque par rapport au pourcentage d'aldéhyde greffé. En effet, plus la concentration initiale en aldéhyde est élevée, plus la proportion d'aldéhyde oxydé est importante : pour la modification à 0,33 mol%, environ 17 mol% de l'aldéhyde s'est oxydé. Pour une concentration initiale en aldéhyde de 5,6 mol%, 35 mol% de l'aldéhyde s'est oxydé. Pour comparaison, dans le cas du PVA 17-98, le pourcentage d'acide formé en fin de réaction avec une concentration initiale en aldéhyde de 0,33 mol% atteignait seulement 4 à 5 mol%.

L'origine du phénomène d'oxydation plus prononcé pour les concentrations initiales les plus élevées en aldéhyde et pour ce PVA est sans doute à relier, comme souligné précédemment, à une diffusion plus aisée du dioxygène dans le milieu. Ce phénomène peut aussi être associé une hétérogénéité du milieu réactionnel limitant les probabilités de rencontres entre espèces réactives.

Pour conclure cette étude, les degrés d'acétalisation obtenus pour les différentes conditions précédemment décrites sont représentés en Figure 87.

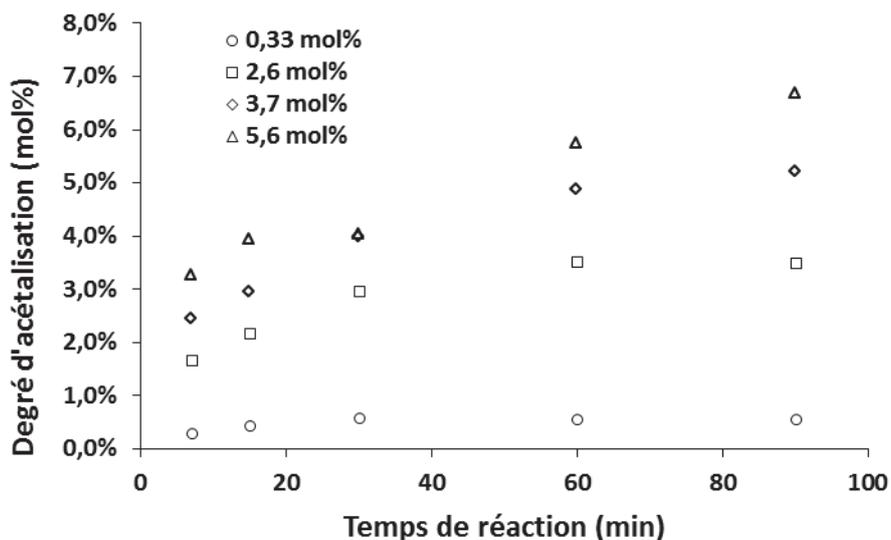


Figure 87 : Suivi du degré d'acétalisation durant la réaction d'acétalisation du PVA 10-98 pour différentes concentrations initiales en aldéhyde à l'échelle pilote (pH=2, 80°C, concentration en PVA : 8% massique).

Dès les premières minutes de la réaction, des différences nettes sont observées en fonction de la concentration initiale en aldéhyde dans le milieu. Le degré d'acétalisation maximal atteint dans ces conditions est de 6,12 mol% après 90 min de réaction à 80 °C à pH=2 et pour une concentration initiale en aldéhyde de 5,6 mol%. A ce degré d'acétalisation, un gel est obtenu, indiquant qu'il devient difficile d'augmenter le degré d'acétalisation. Pour rappel, le même phénomène d'obtention de gel avait été observé sur le PVA 17-98, mais, dans les mêmes conditions, le degré d'acétalisation maximal atteint était beaucoup plus faible (1,85 mol%). La diminution de la longueur de chaîne du PVA permet donc d'atteindre un degré d'acétalisation plus élevé.

2.1.3. Effet du pH pour une concentration initiale en aldéhyde de 5.6 mol%

Nous avons observé dans le cadre de l'étude sur le PVA 17-98, que pour une concentration initiale en aldéhyde de 0.33 mol%, la diminution du pH de 2 à 1 permet d'atteindre des rendements de réaction d'acétalisation plus élevés (76 % en 15 min) tout en limitant le phénomène d'oxydation. L'effet du pH a été étudié sur le PVA 10-98, pour une concentration initiale en aldéhyde de 5,6 mol%. Les Figure 88 a, b et c comparent respectivement les pourcentages d'aldéhyde greffé, d'acide formé et d'aldéhyde restant à différents temps de réaction pour un pH du milieu de réaction de 1 et 2.

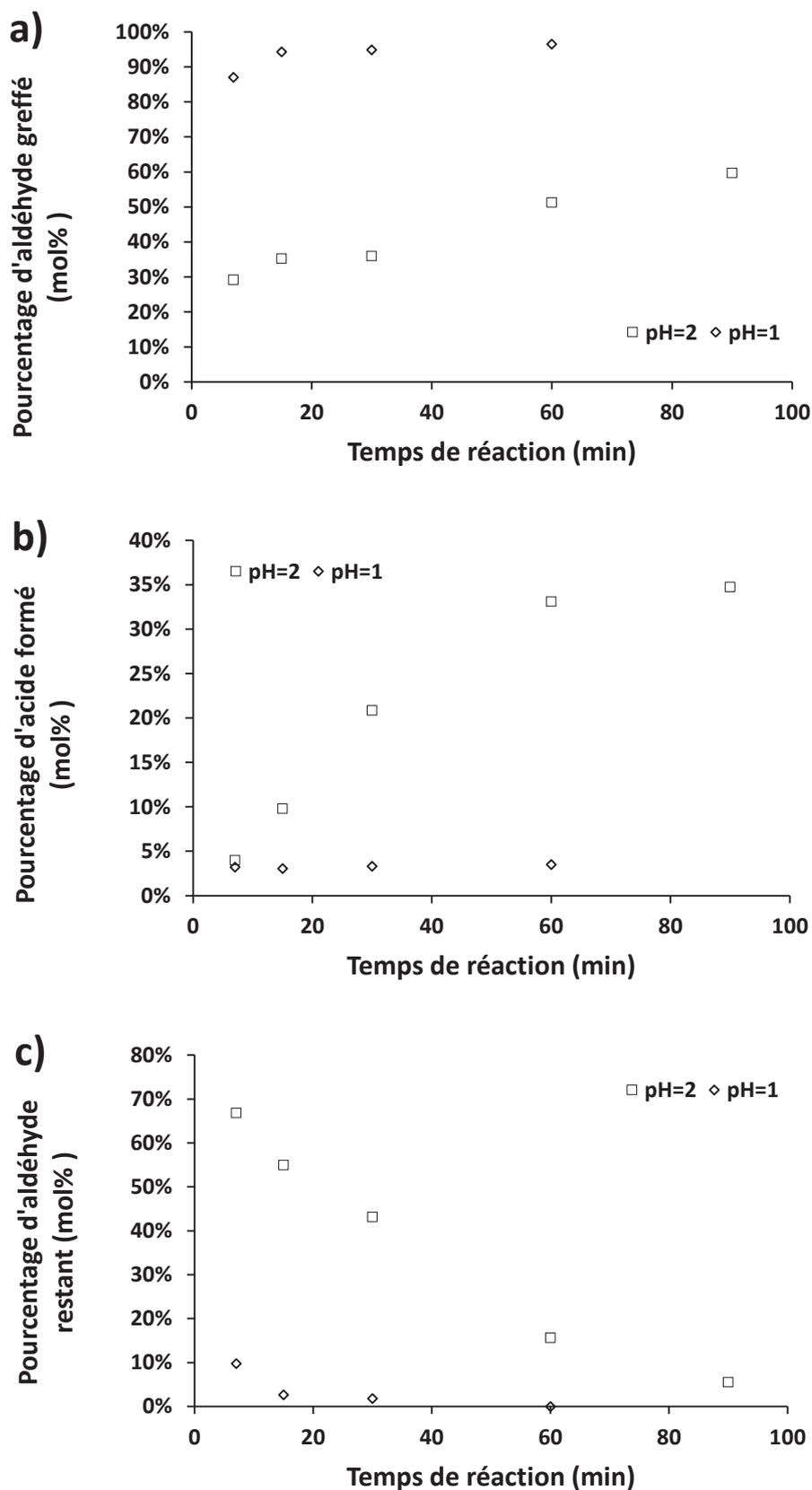


Figure 88 : Evolution des pourcentages : a) d'aldéhyde greffé ; b) d'acide formé; c) d'aldéhyde restant, en fonction du temps de réaction pour une concentration initiale en aldéhyde de 5,6 % molaire pour deux pH de réaction différents (80°C, concentration en PVA 10-98 : 8% massique)

L'impact du pH est confirmé dans le cas étudié ici. A pH=1, la réaction d'acétalisation est très rapide puisque 94 mol% de l'aldéhyde est greffé en 15 minutes. A pH=2, on retrouve les données précédentes avec un pourcentage d'aldéhyde greffé qui augmente très progressivement pour atteindre une valeur de 60 mol% pour 90 minutes de réaction.

L'effet du pH est aussi confirmé au niveau de la formation de l'acide carboxylique par réaction d'oxydation. A pH=1, un maximum de 4 mol% d'acide est formé contre 35 mol% d'acide en 90 minutes à pH=2. Ces observations concordent avec celles faites au paragraphe précédent qui associent au taux d'aldéhyde résiduel plus important une formation d'acide plus importante.

A partir de l'ensemble des données recueillies sur le PVA 10-98, il est possible de conclure, comme dans le chapitre 3 dans le cas du PVA 17-98, que l'utilisation d'un pH plus faible, en l'occurrence pH=1, permet d'augmenter significativement la vitesse de la réaction d'acétalisation et de minimiser très fortement la quantité d'acide formé. De plus, la viscosité plus faible du PVA 10-98 et la formation de gel à plus haut degré d'acétalisation que le PVA 17-98 permettent d'atteindre des degrés d'acétalisation significativement plus élevés qu'avec le PVA 17-98 tout en gardant une possibilité d'utilisation des solutions.

2.2. Influence de la longueur de chaîne alkyle de l'aldéhyde

2.2.1. Cinétique de réaction à taux de modification faible

Dans un premier temps, l'impact de la longueur de chaîne alkyle de l'aldéhyde sur la cinétique de réaction a été étudié dans les conditions de modification référence : 80 °C, concentration en PVA : 8 % massique, pH=2, 90 minutes, concentration initiale en aldéhyde : 0,33 mol%, échelle pilote. Le suivi des quantités d'aldéhyde greffé en fonction du temps de réaction est tracé en Figure 89.

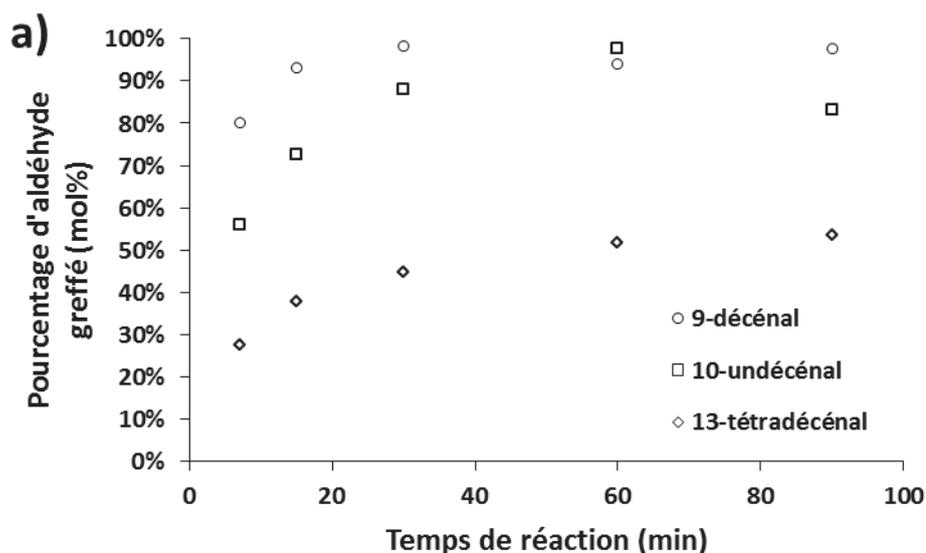


Figure 89 : Suivi de la quantité d'aldéhyde greffé pour une réaction de modification du PVA 17-98 par des aldéhydes à longueurs de chaîne alkyle variables. Conditions de réaction : échelle pilote, pH=2, 80°C, concentration en PVA : 8% massique, concentration initiale en aldéhyde : 0,33 % molaire.

Ces courbes montrent premièrement que, pour le 13-tétradécénal, le pourcentage d'aldéhyde greffé est plus faible et ceci sur toute la gamme de temps étudiée (54 mol% en 90 min). On note cette même tendance entre le 9-décénal et 10-undécénal pour des temps inférieurs à 30 min (93 et 72 mol% respectivement à 15 min). Toutefois les rendements finaux pour ces deux aldéhydes sont relativement proches (95 mol% pour le 9-décénal et 85 mol% pour le 10-undécénal en 90 min). La faible différence de rendement final peut s'expliquer par la contribution de la réaction d'oxydation. En effet le 9-décénal (pureté >98%) s'oxyde très peu (5 % de l'aldéhyde initialement présent), contrairement au 10-undécénal (pureté >95%) où 15% de l'aldéhyde initial est oxydé. Enfin, aucune formation d'acide n'est observée dans le cas du 13-tétradécénal : la totalité de l'aldéhyde n'ayant pas réagi est toujours libre en solution après 90 minutes de réaction. La solubilité sans doute légèrement plus faible de ce composé dans le milieu associée à une hydrophobicité et à une mobilité probablement un peu plus faible est sans doute à l'origine de cette différence de rendement.

En conclusion de cette partie, les deux aldéhydes qui ont été étudiés en plus de l'aldéhyde référence (10-undécénal) ont une faculté d'oxydation plus faible ce qui présente un intérêt notable. Toutefois, d'un point de vue réactionnel, l'augmentation de la longueur de chaîne de l'aldéhyde peut conduire à des rendements plus faibles.

3. Viscosité et comportement rhéologique des solutions aqueuses de PVA

3.1. Impact de la masse molaire du PVA sur la viscosité et le comportement rhéologique des solutions de PVA

3.1.1. Influence du taux de modification

Le comportement rhéologique et la viscosité des solutions de PVA 10-98 acétalisé avec des concentrations initiales en aldéhyde entre 0,33 et 5,6 mol% à pH=2, ont été étudiés et comparés aux résultats obtenus avec le PVA 17-98 quand cela s'est avéré possible. Toutes ces mesures sont réalisées sur des solutions non purifiées. Ces solutions correspondent à des degrés d'acétalisation compris entre 0.5 et 6,1 mol%.

Le suivi de l'évolution de la viscosité Newtonienne en fonction du taux d'acétalisation pour les solutions de PVA 10-98 est représenté en Figure 90.

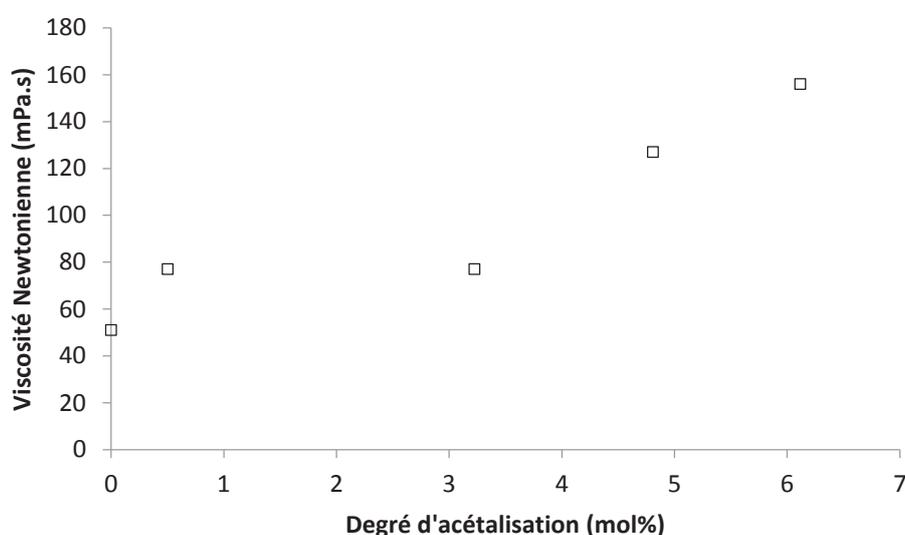


Figure 90 : Viscosité Newtonienne à 25 °C de solutions non purifiées à 8% massique de PVA 10-98 acétalisé à différents degrés à pH=2 (80°C, 90 min).

L'allure de la courbe de viscosité Newtonienne en fonction du taux d'acétalisation présente deux domaines. La viscosité des solutions évolue très peu jusqu'à un degré d'acétalisation de 3,22 mol% (environ 50-70 mPa.s) puis de manière plus prononcée et atteint 156 mPa.s pour 6,12 mol% de degré d'acétalisation. Le degré d'acétalisation à partir

duquel la viscosité augmente fortement lors d'une modification de PVA 10-98 réalisée à l'échelle pilote est donc plus élevé que pour le PVA 17-98 à l'échelle laboratoire pour lequel la viscosité avait doublé pour un degré d'acétalisation d'environ 1 mol%.

En effet, si l'on compare l'évolution relative de la viscosité des PVA acétalisés par rapport à la viscosité du PVA non modifié (Figure 91), on observe des comportements bien distincts entre le PVA 10-98 et le PVA 17-98.

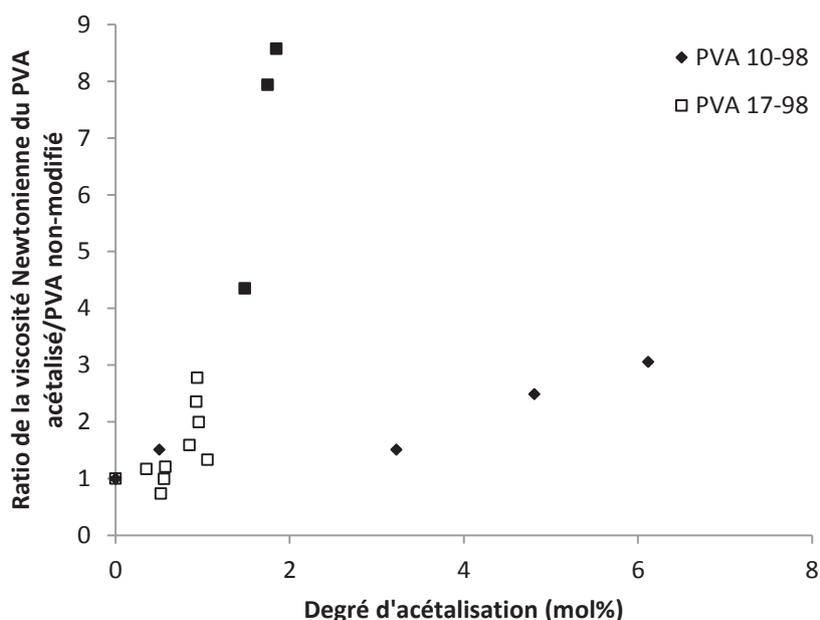


Figure 91 : Evolution du ratio des viscosités des PVAs acétalisés sur la viscosité du PVA non modifié en fonction du degré d'acétalisation du PVA pour les PVA 17-98 et 10-98 (symboles creux : viscosité de solutions purifiées ; symboles pleins, viscosité de solutions non purifiées).

La viscosité du PVA 17-98 augmente beaucoup plus brutalement que la viscosité du PVA 10-98 et ce pour une gamme de degrés d'acétalisation bien plus faible. La viscosité du PVA 17-98 est multipliée par 8,6 pour un degré d'acétalisation de 1,85 mol% alors que celle du PVA 10-98 est multipliée par 3,1 pour un degré d'acétalisation de 3,06 mol%. L'impact de la masse molaire du PVA initial sur les viscosités des PVA modifiés est donc clairement mis en évidence.

Des mesures de rhéologie dynamique en balayage de fréquence sur les mêmes solutions complètent ces informations (Figure 92).

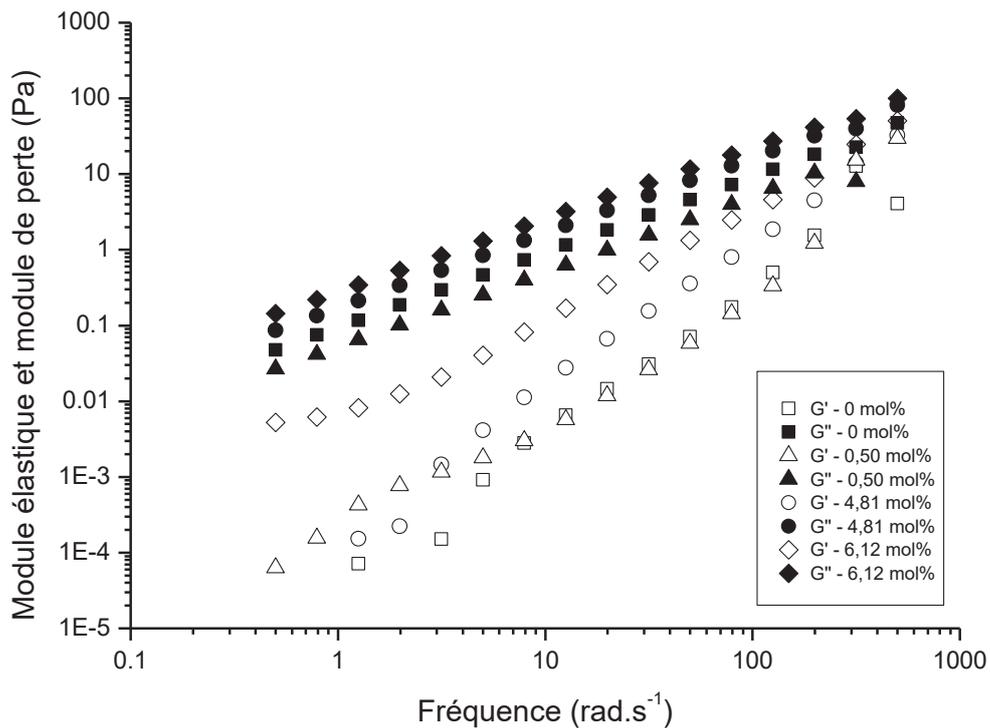


Figure 92 : Suivi du module élastique et du module de perte durant une analyse en balayage de fréquence de solutions de PVA 10-98 acétalisé à taux variable (pH=2, 80 °C, 90 min).

Comme observé avec le PVA 17-98, le module élastique et le module de perte des solutions de PVA 10-98 augmentent globalement tous les deux avec le degré d'acétalisation. L'augmentation du module élastique se fait notamment à partir d'un degré d'acétalisation seuil autour de 4,81 mol%. A un degré d'acétalisation de 6,12 mol%, l'apparition d'un plateau commence à être observée pour le module élastique aux basses fréquences, indiquant la formation d'un réseau.

Les données obtenues avec le PVA 10-98 seul et modifié à 4,81 mol% ont été comparées à celles obtenues avec le PVA 17-98 non modifié et modifié à 0,84 mol% (Figure 93). Ce choix a été effectué pour rester dans des gammes d'évolution relative de viscosité Newtonienne similaires (Figure 91).

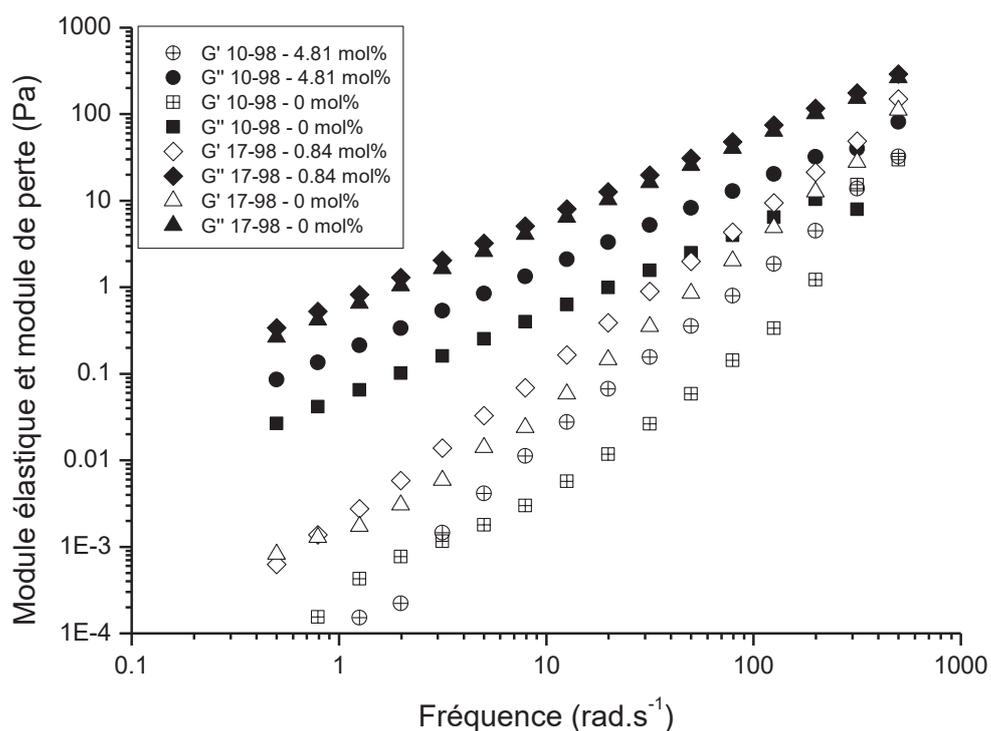


Figure 93 : Comparaison de l'évolution des module élastique et de perte durant une analyse en balayage de fréquence de solutions de PVA 10-98 et 17-98 en fonction du degré d'acétalisation (pH=2, 80 °C, 90 min).

Le PVA 17-98 acétalisé à 0,84 mol% présente des modules supérieurs à ceux obtenus avec le PVA 10-98 et ceci même pour des taux d'acétalisation du PVA 10-98 plus élevés.

3.1.2. Influence du pH de modification

L'influence du pH 1 et 2 sur les propriétés rhéologiques des solutions PVA 10-98 modifiées avec une concentration initiale de 5,6 mol% en aldéhyde est illustrée sur la Figure 95. Des degrés d'acétalisation de 6,12 et 9,76 mol% sont obtenus pour cette concentration et pour des réactions conduites respectivement à pH=2 et 1.

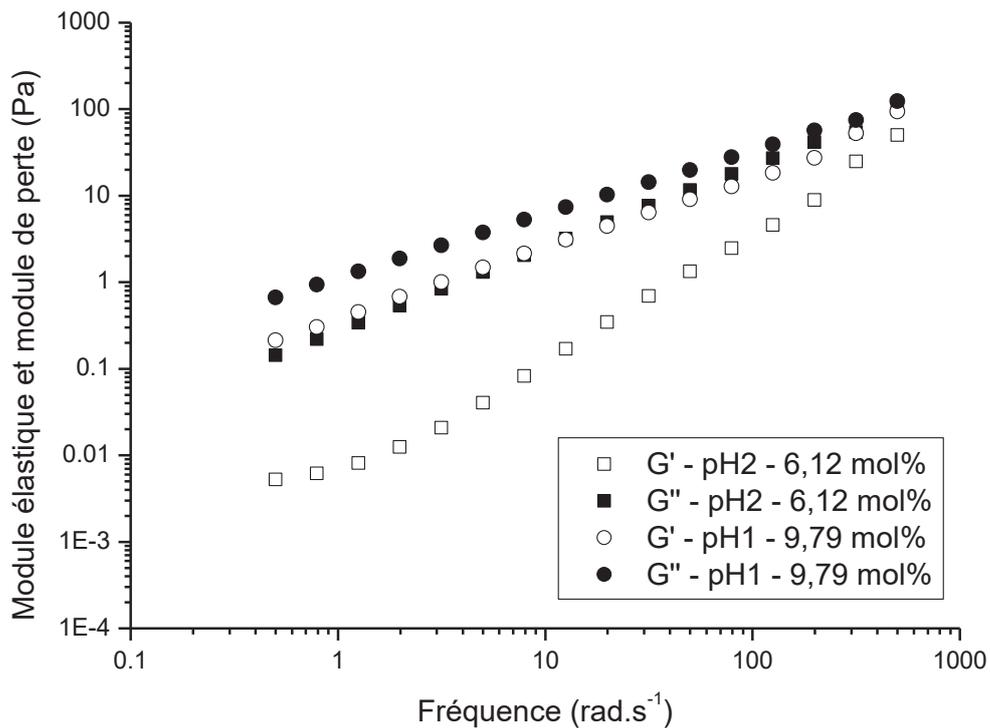


Figure 94 : Suivi du module élastique et du module de perte durant une analyse en balayage de fréquence de solutions de PVA 10-98 acétalisé à pH=2 ou pH=1 pour une même concentration initiale en aldéhyde de 5,6 mol% (80 °C, 90 min).

Il est possible de remarquer que la solution de PVA 10-98 modifiée à pH=1 et de degré d'acétalisation 9,79 mol% présente des valeurs de module élastique et de module de perte qui deviennent proches, signifiant un comportement de type gel. Le passage d'un pH de réaction de 2 à 1 a produit une augmentation notable des deux modules, mais dans le cas présent, il est difficile de dissocier les effets du pH de réaction et du degré d'acétalisation du polymère puisque ce dernier est significativement différent pour les deux PVAs considérés.

Pour rappel, dans le cas du PVA 17-98, il avait été possible de comparer 2 solutions de degrés d'acétalisation de 1,75 et 1,32 mol% synthétisées respectivement à pH=2 et 1 (Figure 95).

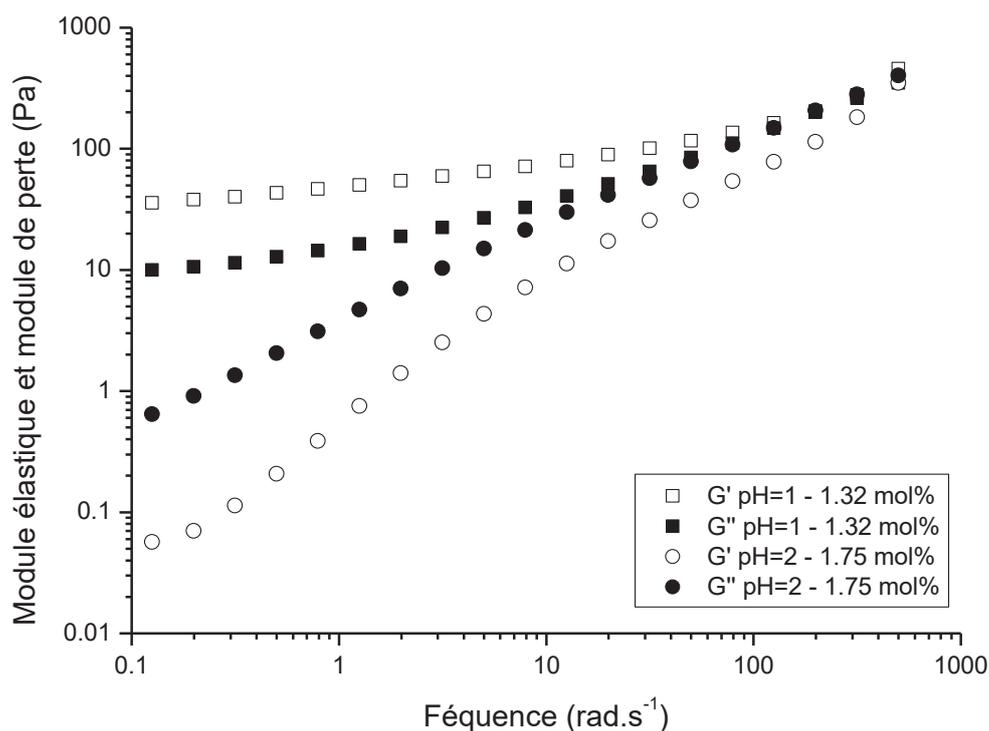


Figure 95 : Suivi du module élastique et du module de perte durant une analyse en balayage de fréquence de solutions de PVA 17-98 acétalisé à pH=2 ou pH=1 (80 °C, 90 min).

Une inversion des modules avait été clairement obtenue dans le cas du PVA 17-98 modifié à 1,32 mol% à pH=1. Au contraire, le PVA 17-98 acétalisé à un taux supérieur (1,75 mol%) et à pH=2 présentait des modules inférieurs, sans inversion. Ceci confirme le comportement gel du PVA 17-98 modifié à pH=1 pour des faibles taux d'acétalisation contrairement au comportement du PVA 10-98 pour des taux de modification beaucoup plus élevés. De plus, les valeurs du module élastique de la solution de PVA 10-98 acétalisé à pH=1 à 9,79 mol% sont nettement inférieures à celles de la solution de PVA 17-98 acétalisé à pH=1 à 1,32 mol% et sont assez proches de celles de la solution de PVA 17-98 acétalisé à pH=2 à 1,75mol%.

3.2. Impact de la longueur de chaîne alkyle de l'aldéhyde sur la viscosité Newtonienne des solutions de PVA

L'influence de la longueur de chaîne carbonée de l'aldéhyde utilisé pour l'acétalisation du PVA 17-98 sur la viscosité Newtonienne des solutions de PVA à 8% massique a été suivie pour les 3 aldéhydes étudiés (Figure 96).

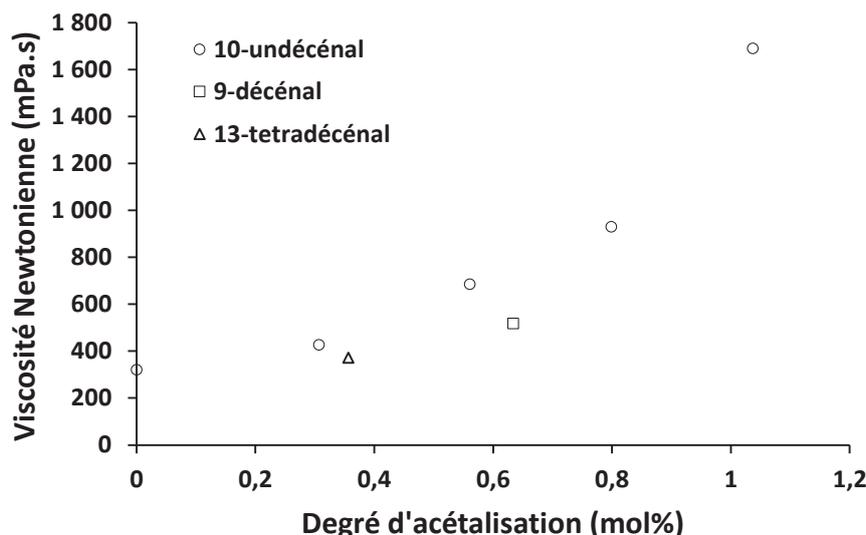


Figure 96 : Viscosité Newtonienne de solutions à 8 % massique de PVAs 17-98 modifiés par le 9-décenal et le 13-tétradécenal et comparaison avec des PVAs modifiés par le 10-undécenal pour une gamme de degrés d'acétalisation de 0 à 0,6 mol (réaction réalisée à pH=2, 80°C, en conditions pilotes)

Il ressort de l'analyse de ce graphique que, pour un même degré d'acétalisation (<1 mol%), la nature de l'aldéhyde a peu d'influence sur la viscosité du PVA modifié. La viscosité du PVA modifié par le 13-tétradécenal est de 370 mPa.s à un degré d'acétalisation de 0,36 mol% contre 430 mPa.s à un degré d'acétalisation de 0,31 mol% pour du PVA modifié par le 10-undécenal. Les écarts observés entre la modification par le 9-décenal et le 10-undécenal sont également faibles avec des viscosités Newtoniennes respectives de 520 mPa.s et 685 mPa.s pour des degrés d'acétalisation respectifs de 0,63 mol% et 0,56 mol%. La différence entre ces 3 aldéhydes est donc peu importante, mais cette observation est à pondérer puisque, aux degrés d'acétalisation considérés, l'impact de l'acétalisation sur la viscosité Newtonienne des PVAs est encore minime. Il serait intéressant de poursuivre l'étude à plus haut taux de modification.

4. Microstructure des films de PVA

4.1. Influence de la masse molaire du PVA

Les propriétés thermiques de films de PVA 10-98 modifiés par le 10-undécénal à pH=2 et purifiés ont été étudiées par DSC. Les températures caractéristiques et le taux de cristallinité des films de PVA en fonction du taux de modification sont donnés en Tableau 23.

Tableau 23 : Evolution des températures de fusion, de cristallisation, de transition vitreuse et de la cristallinité de films de PVA 10-98 en fonction du taux d'acétalisation (acétalisation à pH=2).

Degré d'acétalisation (mol%)	T _f (°C)	T _c (°C)	T _g (°C)	χ _c (%)
0	222	190	77	37
0,5	222	189	77	41
3,2	221	192	79	42
4,8	221	191	75	41
6,1	219	187	79	37

Pour rappel, la température de fusion du PVA 17-98 non modifié était de 226 °C, la température de cristallisation était de 195 °C, la température de transition vitreuse était de 76 °C et le taux de cristallinité était de 37 %. Les températures de fusion et de cristallisation du PVA 10-98 non modifié sont donc légèrement plus faibles, et la température de transition vitreuse et le taux de cristallinité sont similaires.

Les températures de fusion des PVAs 10-98 acétalisés demeurent proches de 222 °C (T_f du PVA 10-98 non modifié) et les températures de cristallisation proches de 190 °C. De même, les enthalpies de fusion varient peu, le taux de cristallinité étant proche de 39 %. Les températures de transition vitreuse sont d'environ 78 °C quel que soit le taux d'acétalisation dans la gamme étudiée. Comme dans le cas de l'acétalisation du PVA 17-98, les propriétés thermiques des films de PVA 10-98 ne sont pas significativement modifiées par l'acétalisation par le 10-undécénal, et ce pour une gamme de degrés d'acétalisation allant jusqu'à 6,1 mol% (contre 1,75 mol% pour le PVA 17-98, correspondant au degré d'acétalisation maximum étudié).

4.2. Influence de la longueur de chaîne alkyle de l'aldéhyde utilisé sur la microstructure des films de PVA

Les propriétés thermiques des films de PVA modifié par le 9-décénal et le 13-tétradécénal ont été étudiées par DSC et comparées à celles des PVAs modifiés par le 10-undécénal à des taux équivalents. Le Tableau 24 rassemble les données obtenues pour les PVAs étudiés.

Les propriétés thermiques des films modifiés par le 9-décénal et le 13-tétradécénal ne diffèrent ni de celles du PVA non modifié, ni de celles du PVA modifié par le 10-undécénal à des taux similaires, que ce soit en termes de températures caractéristiques (fusion, cristallisation, transition vitreuse) ou de cristallinité.

Tableau 24 : Evolution des températures de fusion, de cristallisation, de transition vitreuse et de la cristallinité de films de PVA 17-98 modifié par des aldéhydes de longueurs de chaîne carbonée différentes.

Degré d'acétalisation (mol%)	Aldéhyde utilisé	T _f (°C)	T _c (°C)	T _g (°C)	χ _c (%)
0	-	227	195	76	36
0,63	9-décénal	226	195	77	32
0,57	10-undécénal	225	197	75	34
0,36	13-tétradécénal	228	198	75	34
0,40	10-undécénal	226	198	80	38

L'augmentation ou la diminution de la longueur de chaîne carbonée de l'aldéhyde utilisé entre 10 et 14 carbones n'affecte pas les propriétés thermiques des films de PVA à des degrés d'acétalisation inférieurs à 0,63 mol% ce qui est vraisemblablement lié au degré d'acétalisation des PVAs qui est trop faible pour observer une réelle différence entre les aldéhydes utilisés. Peu d'informations sont recensées dans la littérature concernant l'influence de modifications à faibles taux sur la microstructure de films de PVA, il est donc difficile de comparer ces résultats à des travaux antérieurs.

5. Conclusion

Les influences de la masse molaire du PVA (PVA 10-98) et de la longueur de chaîne alkyle de l'aldéhyde sur la cinétique d'acétalisation ont été étudiées à pH=2 et 80°C. Pour une concentration initiale en 10-undécénal de 0,33 mol% et à pH=2, une plus forte oxydation

de l'aldéhyde a été observée dans le milieu à base de PVA 10-98 par rapport au milieu à base de PVA 17-98 entraînant un pourcentage d'aldéhyde greffé plus faibles dans le premier cas. Cette oxydation plus marquée est supposée être due à une différence d'intégration du dioxygène dans le milieu réactionnel par le système d'agitation avec le PVA 10-98. La diminution du pH de réaction à 1 permet comme dans le cas du PVA 17-98 d'augmenter la quantité d'aldéhyde greffé (89 mol% contre 60 mol% à pH=2 après 90 minutes de réaction à l'échelle laboratoire). Dans ce cas, nous confirmons aussi la limitation de la réaction d'oxydation par l'utilisation d'un pH de 1 à l'échelle pilote. Finalement, malgré une plus forte tendance à l'oxydation, il est possible d'obtenir des degrés d'acétalisation beaucoup plus élevés avec le PVA de plus faible masse molaire du fait de sa plus faible viscosité initiale.

Les viscosités et le comportement rhéologique des solutions de PVA acétalisé ont été étudiés. Dans le cas du PVA 10-98, le suivi de la viscosité en fonction du degré de modification révèle un comportement semblable à celui observé pour le PVA 17-98, mais le degré d'acétalisation limite à partir duquel la viscosité des solutions augmente de manière importante est plus élevé que dans le cas du PVA 17-98 (on ne note en effet pas d'augmentation significative de viscosité jusqu'à 3,2 mol% d'acétalisation). L'augmentation des viscosités des solutions est accompagnée d'une augmentation des modules élastique et de perte. La diminution du pH de réaction a un effet similaire à celui observé pour le PVA 17-98 avec des viscosités très fortement augmentées pour une concentration initiale en aldéhyde de 5,6 mol%. Cependant, à ce taux, le module élastique reste légèrement inférieur au module de perte.

Les cinétiques de réaction à un taux de modification faible (0,33 mol%) ont été étudiées sur le PVA 17-98 avec le 10-undécenal, le 9-décenal et le 13-tétradécenal. Les cinétiques de réaction du 10-undécenal et du 9-décenal sont semblables, avec une moindre tendance à l'oxydation du 9-décenal. En revanche, le taux de réaction du 13-tétradécenal s'est révélé bien plus faible avec seulement 54 mol% d'aldéhyde greffé en 90 minutes de réaction à pH=2.

Aucun effet notable sur la viscosité des solutions de PVA 17-98 n'a pu être observé dans le cas de l'utilisation d'aldéhydes autres que le 10-undécenal, ceci étant dû au faible

degré de modification étudié, sans doute trop faible pour observer un impact significatif de la modification sur la viscosité des solutions.

Enfin quelles que soient les conditions de réaction étudiées dans ce chapitre, aucune modification de la microstructure des polymères n'a pu être décelée.

Ainsi, l'utilisation d'aldéhydes autres que le 10-undécenal n'a pas provoqué de différence notable pour les longueurs de chaînes alkyles étudiées et aux taux étudiés (inférieurs à 0,33 mol%). Par contre, il est apparu possible d'augmenter fortement le taux de modification des films de PVA acétalisé en utilisant un PVA de plus courte chaîne (jusqu'à 6,1 mol%), en conservant les propriétés du matériau et des solutions de PVA 10-98 en adéquation avec le procédé d'enduction de papier. Il serait à présent nécessaire de démontrer que de telles modifications n'ont pas d'impact sur les propriétés des papiers (mécaniques, barrière) avant de valider ces résultats pour l'application industrielle.

6. Références

- (1) Macho, V.; Fabíni, M.; Rusina, M.; Bobula, S.; Harustiak, M. Modified Poly(vinyl Alcohol) as a Dispersant in Suspension Polymerization of Vinyl Chloride: 3. Acetalized Poly(vinyl Alcohol). *Polymer* **1994**, *35* (26), 5773–5777.
- (2) Rostagno, M.; Shen, S.; Ghiviriga, I.; Miller, S. A. Sustainable Polyvinyl Acetals from Bioaromatic Aldehydes. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (34), 5049–5059.
- (3) Shiomi, T.; Nishioka, S.; Tezuka, Y.; Imai, K. Surface Free Energy of Poly(vinyl Alcohol) Modified with Alkyl Groups. *Polymer* **26** (3), 429–432.
- (4) Cram, S. L.; Brown, H. R.; Spinks, G. M.; Hourdet, D.; Creton, C. Hydrophobically Modified Dimethylacrylamide Synthesis and Rheological Behavior. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2981–2989.
- (5) Cadix, A.; Chassenieux, C.; Lafuma, F.; Lequeux, F. Control of the Reversible Shear-Induced Gelation of Amphiphilic Polymers through Their Chemical Structure. *Macromolecules* **2005**, *38* (2), 527–536.
- (6) Feng, Y.; Billon, L.; Grassl, B.; Bastiat, G.; Borisov, O.; François, J. Hydrophobically Associating Polyacrylamides and Their Partially Hydrolyzed Derivatives Prepared by Post-Modification. 2. Properties of Non-Hydrolyzed Polymers in Pure Water and Brine. *Polymer* **2005**, *46*, 9283–9295.
- (7) Gao, B.; Jiang, L.; Kong, D. Studies on Rheological Behaviour of Hydrophobically Associating Polyacrylamide with Strong Positive Salinity Sensitivity. *Colloid. Polym. Sci.* **2007**, *285*, 839–846.
- (8) Gao, B.; Guo, H.; Wang, J.; Zhang, Y. Preparation of Hydrophobic Association Polyacrylamide in a New Micellar Copolymerization System and Its Hydrophobically Associative Property. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2890–2897.

- (9) Zhu, Z.; Jian, O.; Paillet, S.; Desbrières, J.; Grassl, B. Hydrophobically Modified Associating Polyacrylamide (HAPAM) Synthesized by Micellar Copolymerization at High Monomer Concentration. *European Polymer Journal* **2007**, *43*, 824–834.
- (10) Rumyantsev, M.; Zelentsov, S. V.; Gushchin, A. V. Retardation Effect in Acetalization of Poly(vinyl Alcohol) with Butyraldehyde. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (6), 1698–1706.

CONCLUSION GENERALE - PERSPECTIVES

L'objectif de ces travaux de thèse a été de comprendre et maîtriser la réaction d'acétalisation du PVA par des aldéhydes à chaîne alkyle de l'ordre de 10 carbones et porteurs de groupements vinyloxy terminaux dans des conditions spécifiques et non étudiées dans la littérature, à savoir : une concentration en PVA élevée (8 % massique), et une réaction en milieu aqueux, hétérogène du fait de la faible solubilité des aldéhydes à longue chaîne alkyle dans l'eau, et à des concentrations en aldéhyde très faibles comprises entre 0,33 et 5,6 mol%. Cette réaction a été développée dans le but de fonctionnaliser le PVA par des groupements vinyloxy afin d'augmenter la réactivité d'un support papier possédant un revêtement constitué de ce PVA modifié vis-à-vis d'un système silicone réticulant par réaction d'hydrosilylation. La réaction de greffage étudiée entraînant des hausses de la viscosité des solutions de PVA, il a été nécessaire de trouver un moyen d'augmenter au maximum la quantité d'aldéhyde greffé au PVA afin de maximiser sa réactivité sous forme de revêtement tout en conservant une viscosité acceptable pour un procédé d'enduction. En outre, la thèse a fait l'objet du développement d'une méthode permettant la quantification des groupements vinyloxy réactifs en surface de films de PVAs acétalisés aux faibles taux étudiés.

La première partie de ces travaux de thèse a permis d'étudier la cinétique d'acétalisation du PVA par le 10-undécénal, à des taux très faibles (<2,0 mol%) et à haute concentration en PVA (8 % massique) en milieu hétérogène.

Premièrement, grâce aux études de cinétique d'acétalisation et à la mise au point d'une méthode de dosage par RMN sur une molécule modèle du PVA, le pentane-2,4-diol, les conversions et la stéréochimie lors de la réaction d'acétalisation ont pu être étudiées en détail. Il a également été mis en évidence, selon les conditions expérimentales, une réaction secondaire d'oxydation du 10-undécénal.

Le passage aux études cinétiques de l'acétalisation du PVA 17-98 à un pH compris entre 1 et 3 et pour une concentration initiale en aldéhyde de 0,33 mol% a permis de confirmer qu'une diminution du pH permettait d'augmenter significativement la quantité d'aldéhyde greffé au PVA par acétalisation et de limiter son oxydation. En outre, la

stéréochimie de l'acétal formé a été caractérisée, et seul l'acétal *cis* a été détecté à pH=2 ou 1.

L'augmentation de la concentration initiale en aldéhyde de 0,33 jusqu'à 1,98 mol% ne permet pas d'augmenter dans nos conditions la proportion d'aldéhyde effectivement greffé au PVA du fait d'une plus forte oxydation, phénomène certainement lié à l'hétérogénéité du milieu. L'utilisation d'un pH de 1 ou d'une atmosphère inerte sont deux méthodes adéquates afin d'augmenter la proportion d'aldéhyde greffé au PVA. Leur combinaison en poussant les conditions opératoires jusqu'à l'élimination totale de l'oxygène du milieu réactionnel seraient des voies d'étude intéressantes à poursuivre.

L'impact de l'acétalisation par le 10-undécénal sur le PVA 17-98 a été étudié à plusieurs niveaux. Les analyses SAXS de solutions de PVA acétalisées à pH=2 ont permis d'étudier l'organisation des macromolécules de PVA entre 0 et 1,06 mol% d'acétalisation. Dans cette gamme d'acétalisation, il est apparu qu'au-delà de 0,60 mol% d'acétalisation, la taille des blobs thermiques de polymère et des hétérogénéités solides en solution augmentait significativement. Ce phénomène s'est accompagné d'une diminution de l'affinité des macromolécules avec l'eau.

Ce degré d'acétalisation limite a été retrouvé dans l'étude de l'évolution de la viscosité Newtonienne des solutions de PVA purifiées en fonction du degré d'acétalisation. En effet, au-delà de 0,60 mol% d'acétalisation, les viscosités des solutions augmentent significativement, jusqu'à environ 3 fois celle du PVA non modifié pour 0,94 mol% d'acétalisation.

Les études de viscosité et propriétés rhéologiques des solutions de PVA acétalisé ont été élargies aux solutions non purifiées. L'extension de la gamme de degré d'acétalisation jusqu'à 1,75 mol% a permis d'observer un deuxième pallier de changement des viscosités des solutions de PVA situé à environ 1,1 mol%, au-delà duquel les viscosités augmentent très fortement avec le degré d'acétalisation et des gels sont obtenus.

L'évolution de la viscosité et des propriétés rhéologiques de solutions de PVA acétalisé à pH=1 ont été également étudiées. Une même limite d'augmentation de la

viscosité des solutions de PVA a été observée à 0,60 mol%, mais, contrairement aux solutions acétalisées à pH=2, la viscosité augmente brutalement dès ce degré d'acétalisation.

L'origine de cette différence de comportement des solutions aqueuses de PVA en fonction du pH de réaction n'a pas pu être clairement identifiée par les travaux présentés ici et différentes hypothèses (formation d'acétals intra ou intermoléculaires, organisation en bloc des acétals, impact de l'aldéhyde restant et de l'acide formé) ont été émises. La mise en place d'une réaction d'acétalisation exempte d'oxydation (par l'élimination totale du dioxygène du système par exemple) permettrait dans un premier temps de comparer des solutions de PVA acétalisés à pH=2 et 1 à haut degré d'acétalisation (>0,60 mol% pour pH=1 et >1,06 mol% pour pH=2) et donc de s'assurer que les impuretés n'impactent pas les comportements en solution des macromolécules.

Des films minces ont été préparés à partir des PVAs acétalisés à pH=2 et pH=1 et leurs propriétés thermiques (microstructure et températures caractéristiques) ont été déterminées par DSC. Les températures de transition vitreuse, de fusion et de cristallisation demeurent stables jusqu'à un degré d'acétalisation respectif de 1,75 et 1,32 mol%. Il en va de même du taux de cristallinité.

Les études de mouillabilité des films de PVA acétalisé à pH=2 ont montré des variations des angles de contact au CH₂I₂ mesurés, probablement due à des disparités dans la répartition des greffons alkyles à la surface des films. Afin d'obtenir des informations sur la proportion de greffons en surface des films, une nouvelle méthode de marquage chimique exploitant les groupements vinyle portés par les greffons alkyle a été développée sur la base d'une réaction d'hydrosilylation. Au-delà d'environ 0,8-0,9 mol% d'acétalisation, la concentration en greffons à la surface des films augmente de manière significative jusqu'à atteindre un maximum de 27 μmol.m⁻² pour un degré d'acétalisation de 1,48 mol%. La méthode développée s'avère ainsi apporter la sensibilité requise pour doser de faibles quantités de greffons en surface de films de polymère, en exploitant la présence d'une fonctionnalité vinyle en bout de greffon. Ainsi, dans le cas présent, le dosage de la quantité de vinyle réactifs en surface des films de PVA qui s'était avérée délicate voire impossible à étudier par les méthodes d'analyse de surface classiques telles que la méthode XPS, l'IR en mode ATR ou encore la cartographie IR a été rendu possible.

Dans la dernière partie de ces travaux, l'impact de la longueur de chaîne du PVA ainsi que de la longueur de chaîne de l'aldéhyde sur la cinétique de réaction, sur les propriétés rhéologiques des solutions de PVA et sur la microstructure et les propriétés thermiques des films ont pu être en partie étudiés.

Il a été observé que l'utilisation d'un PVA de plus faible masse molaire (PVA 10-98) permettait d'atteindre des degrés d'acétalisation jusqu'à 6,12 mol% à pH=2 et 9,79 mol% à pH=1 grâce à des viscosités de solutions de PVA plus faibles. Néanmoins, une réaction d'oxydation plus importante de l'aldéhyde pendant la réaction d'acétalisation est observée, ce phénomène étant probablement dû à l'intégration de dioxygène en quantité plus importante dans le cas du PVA 10-98 du fait du système d'agitation et de la viscosité initiale plus faible de la solution.

Ainsi, les études de viscosité des solutions de PVA 10-98 acétalisé à pH=2 et 1 ont démontré que la viscosité des solutions de ce PVA augmentait beaucoup moins rapidement que celle de solutions de PVA 17-98 à degré d'acétalisation équivalent. En particulier, au degré d'acétalisation maximal de 9,79 mol% atteint à pH=1, la viscosité du PVA 10-98 n'atteignait que 3,1 fois la valeur du PVA 10-98 non modifié alors que celle du PVA 17-98 modifié à 1,85 mol% avait été multipliée par 8,6. Ces différences ont également été observées sur les mesures des modules de perte et élastique des solutions de PVA acétalisé, montrant la moindre évolution des propriétés rhéologiques du PVA 10-98 en fonction du degré d'acétalisation.

La microstructure et les températures de transition caractéristiques des films de PVA 10-98 acétalisé à pH=2 ou 1 n'apparaissent pas impactées par l'acétalisation entre 0 et 6,1 mol% d'acétalisation.

L'effet de la longueur de chaîne alkyle de l'aldéhyde a été étudié en comparant les cinétiques de réaction à pH=2 pour une concentration initiale en aldéhyde de 0,33 mol% et en caractérisant les propriétés des solutions et des films de PVA acétalisés. Trois aldéhydes ont été choisis pour cette étude : le 10-undécenal, le 9-décenal et le 13-tétradécenal.

Conclusion Générale - Perspectives

Du point de vue cinétique, le 10-undécenal et le 9-décenal sont apparus se comporter de manière très semblable, avec une tendance à l'oxydation du 9-décenal légèrement plus faible. En revanche, le 13-tétradécenal est apparu nettement moins réactif, et après 90 min de réaction, seulement 54 mol% de l'aldéhyde ont été greffés dans nos conditions standard de réaction (80 °C, pH=2).

Les propriétés rhéologiques ainsi que la microstructure et les températures de transitions caractéristiques des films des PVAs ainsi acétalisés n'ont pas varié en fonction de la longueur de la chaîne aldéhyde étudiée. L'invariance de ces propriétés, notamment des propriétés en solution, est vraisemblablement due au faible degré d'acétalisation étudié. Il serait nécessaire d'étendre ces études à des degrés d'acétalisation supérieurs afin d'observer des différences éventuelles entre ces aldéhydes.

Ce dernier chapitre fournit ainsi des pistes quant à l'augmentation du degré d'acétalisation des PVAs tout en conservant leur processabilité pour un dépôt à la surface de papiers en vue d'une application dans les papiers antiadhésifs. L'utilisation d'un pH de 1 durant la réaction, ainsi que d'une atmosphère inerte permettrait de s'assurer d'un rendement de réaction élevé. Ensuite, afin de pallier au problème de la montée en viscosité des solutions de PVA, l'utilisation d'un PVA aux chaînes plus courtes, comme le PVA 10-98 permettrait simultanément d'augmenter le degré d'acétalisation, tout en diminuant la viscosité de la solution de polymère. L'utilisation d'un aldéhyde différent comme le 9-décenal pourrait être envisagée mais nécessite des études plus avancées aux plus hauts taux de modification. En revanche, la concentration de vinyle en surface de films de tels polymères devra être étudiée, tout comme les propriétés des papiers enduits, qui doivent respecter certaines spécifications (propriétés mécaniques et barrière notamment).

L'ensemble de ces travaux bénéficierait de l'étude approfondie de l'origine des différences observées entre les viscosités et le comportement rhéologique des solutions de PVA acétalisé à pH=1 et pH=2. Pour cela, il serait nécessaire dans un premier temps de s'affranchir de l'oxydation du 10-undécenal lors de l'acétalisation de PVA à haut degré d'acétalisation (>1,5 mol% pour le PVA 17-98 et >5,0 mol% pour le PVA 10-98), en éliminant la totalité du dioxygène présent en solution avant de réaliser la réaction. Il serait également

Conclusion Générale - Perspectives

intéressant d'étendre les études de dosage des vinyles de surface aux films de PVA 10-98 acétalisés de 0,33 à 9,79 mol%. L'étude de l'effet de la longueur de chaîne alkyle de l'aldéhyde sur la viscosité des solutions de PVA devrait également être réalisée sur une plus large gamme de degrés d'acétalisation et éventuellement à pH=1 pour vérifier la présence de différences entre solutions de PVA acétalisé à pH=2 et 1 pour d'autres aldéhydes.

Enfin, les systèmes les plus prometteurs devraient être étudiés en formulation avec l'amidon ou la carboxyméthylcellulose afin d'observer l'impact du second polymère sur les propriétés rhéologiques de ces solutions ainsi que sur la morphologie et les caractéristiques de surface de films qui en sont issus.

ANNEXES

1. Analyse RMN DEPT 135, COSY et HSQC de l'acétal modèle

Les spectres RMN ^1H et COSY ayant permis de réaliser les attributions des signaux ^1H de l'aldéhyde modèle décrit dans le chapitre 3 (structure rappelée en Figure 97) sont fournis en Figure 98, Figure 99 et Figure 100. La Figure 98 montre les corrélations déterminées entre les signaux des protons **2** du cycle acétal et les protons 3 et 1. La Figure 99 et la Figure 100 montrent la multiplicité des signaux des protons **3** et **1** ainsi que le calcul des constantes de couplage associées ayant permis de trancher sur l'attribution des signaux correspondant au proton *trans*-2-equatorial et *cis*-2-axial.

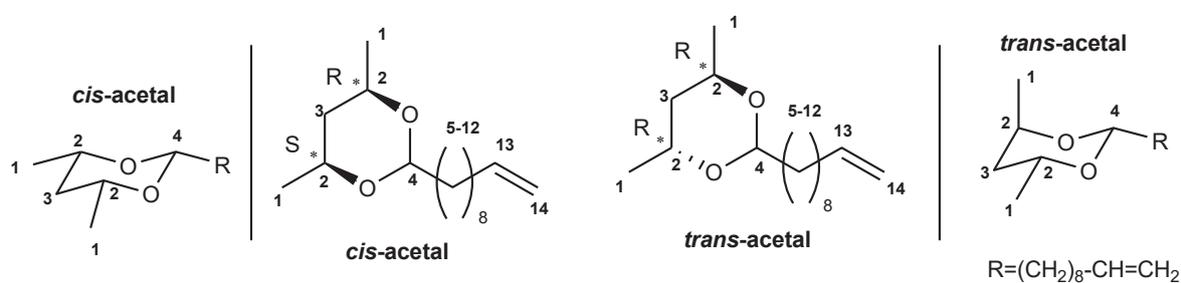


Figure 97 : Structure chimique des deux stéréoisomères formés par la réaction du pentane-2,4-diol sur le 10-undécenal.

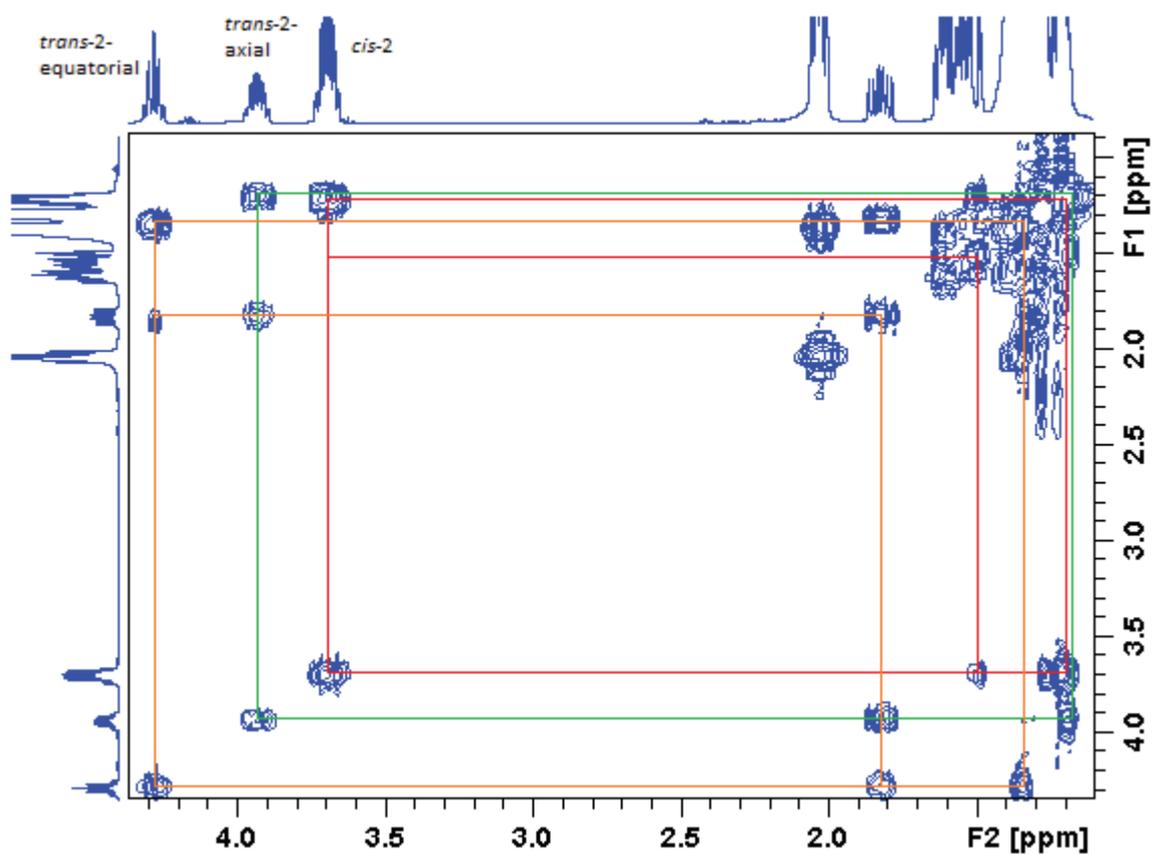


Figure 98 : spectre RMN COSY du milieu réactionnel obtenu lors de la réaction en masse du 10-undécenal et du pentane-2,4-diol après 90 minutes de réaction à 80°C (CDCl₃, 298 K).

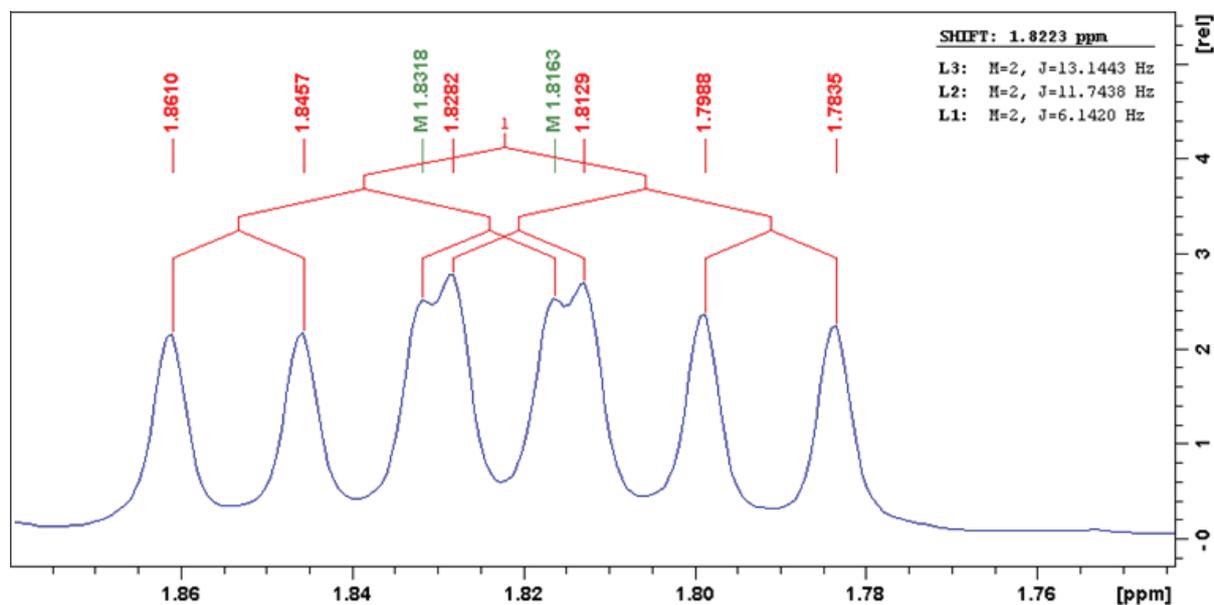


Figure 99 : spectre RMN ¹H du milieu réactionnel obtenu lors de la réaction en masse du pentane-2,4-diol avec le 10-undécenal et calcul des constantes de couplage du signal centré à 1,82 ppm.

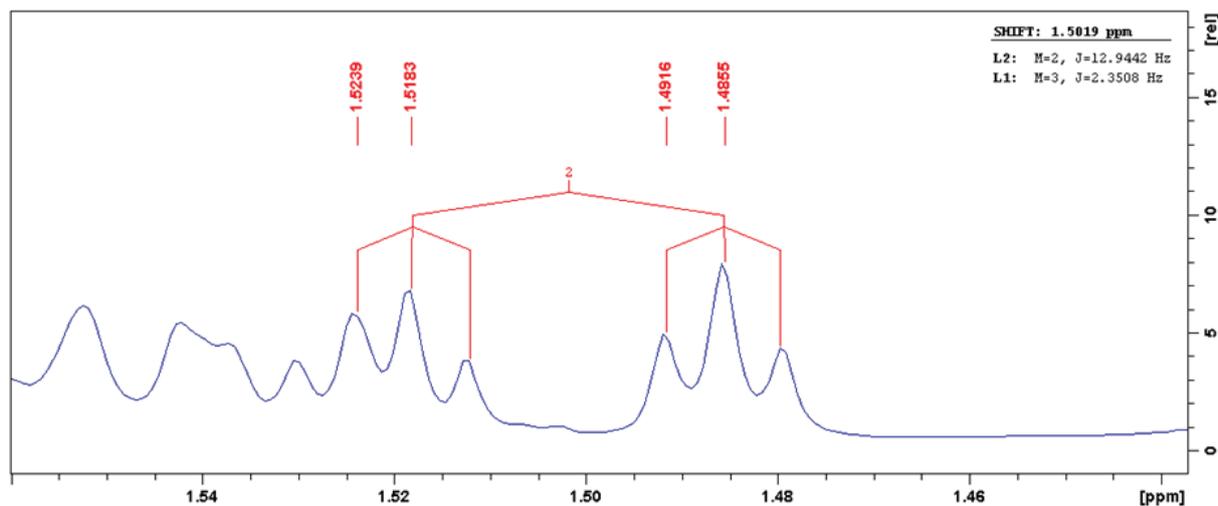


Figure 100 : spectre RMN ^1H du milieu réactionnel obtenu lors de la réaction en masse du pentane-2,4-diol avec le 10-undécénal et calcul des constantes de couplage du signal centré à 1,50 ppm.

Les spectres RMN DEPT 135 et HSQC ayant permis de réaliser les attributions des signaux ^{13}C de l'aldéhyde modèle synthétisé dans le chapitre 3 sont fournis en Figure 101, Figure 102, Figure 103 et Figure 104. La Figure 102 détaille l'attribution des carbones **3** pour le composé *cis* et *trans* d'après les corrélations avec les protons correspondants. La Figure 103 et la Figure 104 montrent les corrélations entre les protons **13**, **14**, *cis-4* et *trans-4*, et l'ensemble des protons **2** avec les carbones associés.

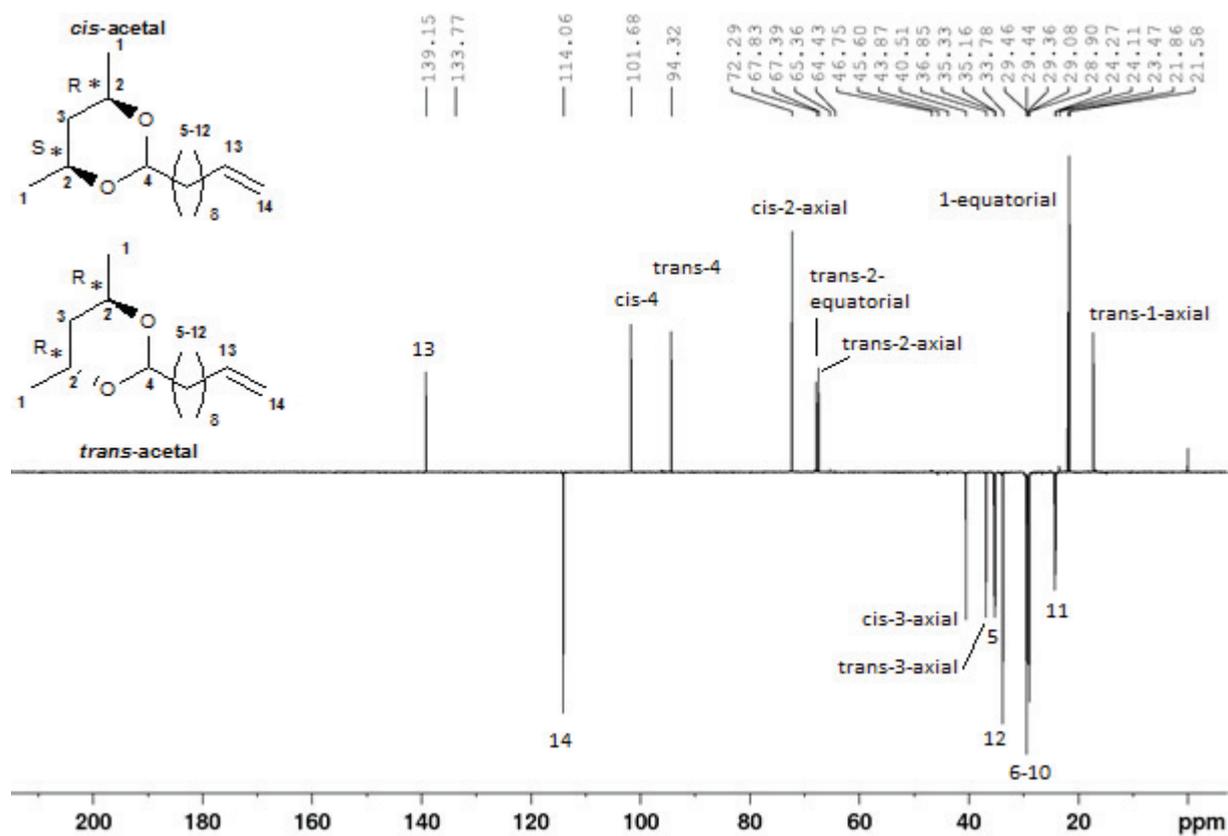


Figure 101 : Spectre RMN DEPT 135 du milieu réactionnel obtenu lors de la réaction en masse du 10-undécénal et du pentane-2,4-diol après 90 minutes de réaction à 80°C (CDCl₃, 298 K).

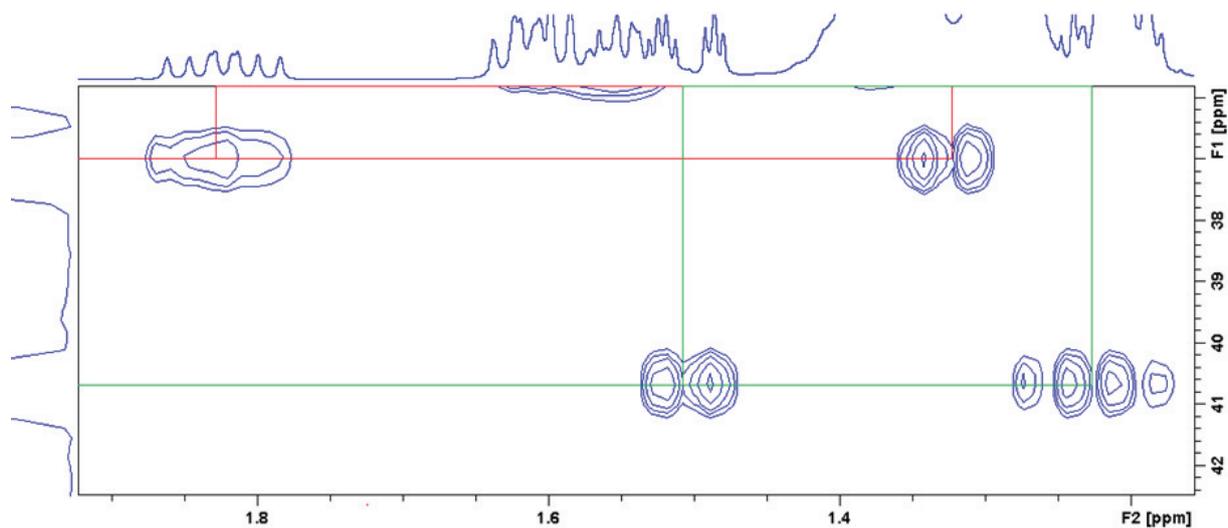


Figure 102 : Spectre RMN HSQC du milieu réactionnel obtenu lors de la réaction en masse du 10-undécénal et du pentane-2,4-diol après 90 minutes de réaction à 80°C (CDCl₃, 298 K) dans la gamme de déplacement chimique de 1,2-2,0 ppm (¹H) et 36-42 ppm (¹³C).

Annexes

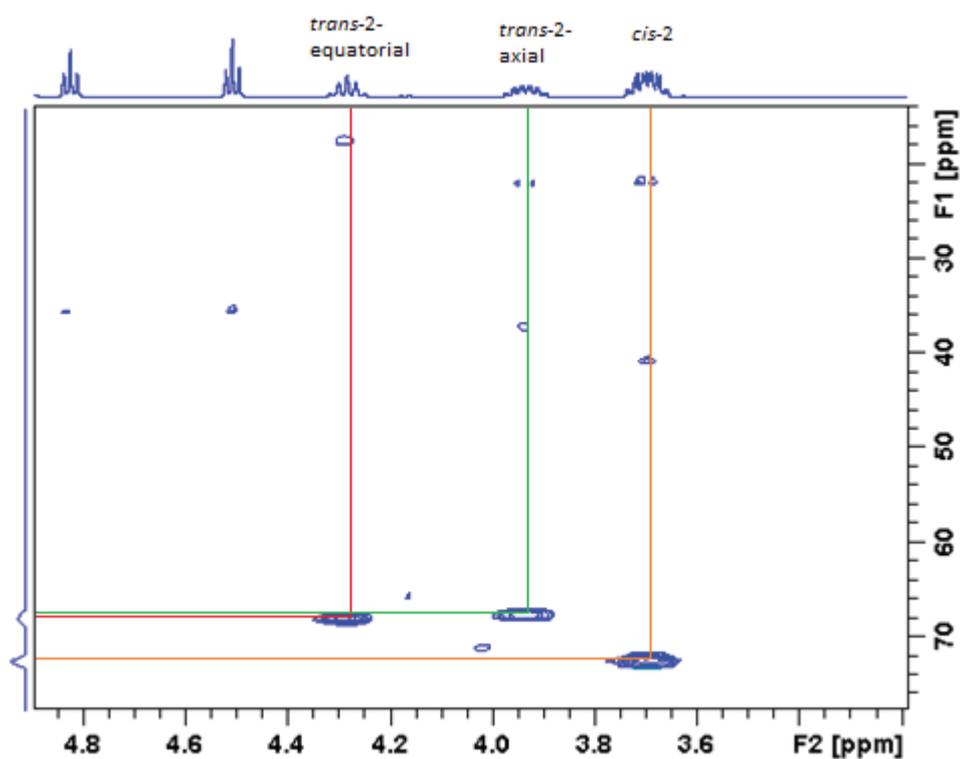


Figure 103 : Spectre RMN HSQC du milieu réactionnel obtenu lors de la réaction en masse du 10-undécenal et du pentane-2,4-diol après 90 minutes de réaction à 80°C (CDCl_3 , 298 K) dans la gamme de déplacement chimique de 3,2-4,8 ppm (^1H) et 20-70 ppm (^{13}C).

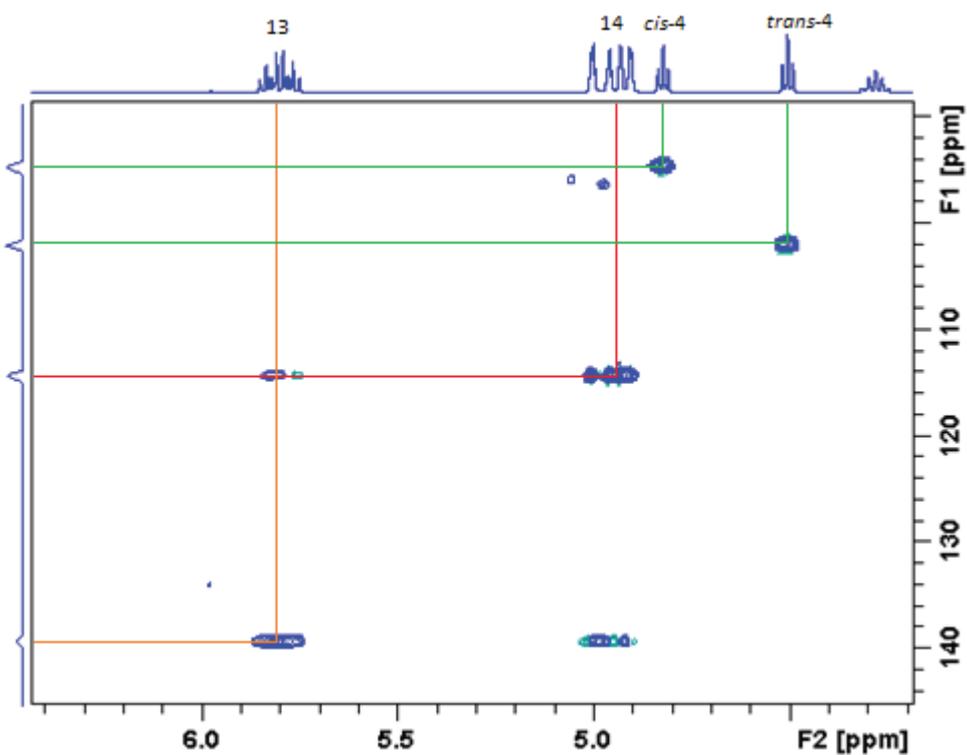


Figure 104 : Spectre RMN HSQC du milieu réactionnel obtenu lors de la réaction en masse du 10-undécenal et du pentane-2,4-diol après 90 minutes de réaction à 80°C (CDCl_3 , 298 K) dans la gamme de déplacement chimique de 4,7-6,5 ppm (^1H) et 90-140 ppm (^{13}C).

2. Analyse GC-MS RMN DEPT135 et HSQC des esters modèles

Le milieu réactionnel obtenu par réaction en masse à 80 °C durant 90 min du pentane-2,4-diol et de l'acide 10-undécénoïque a été analysé en GC-MS. Le chromatogramme obtenu donné en Figure 105 montre l'obtention de 2 paires de signaux vers 8,6 min et 12,5 min d'éluion. Ces signaux correspondent aux paires de diastéréosiomères du monoester et du diester respectivement dont les spectres MS sont fournis en Figure 106 et en Figure 107.

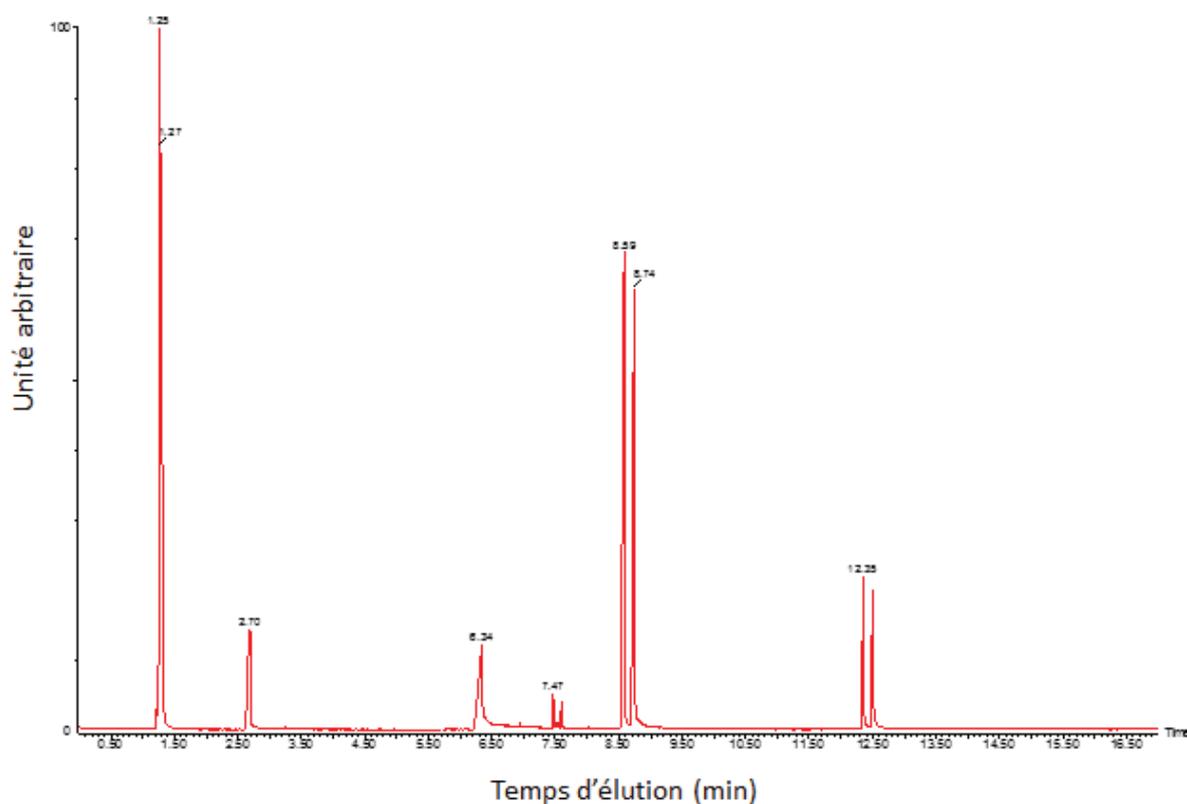


Figure 105 : Analyse GC du milieu réactionnel de l'acide 10-undécénoïque et du pentane-2,4-diol après 90 minutes de réaction en masse à 80°C.

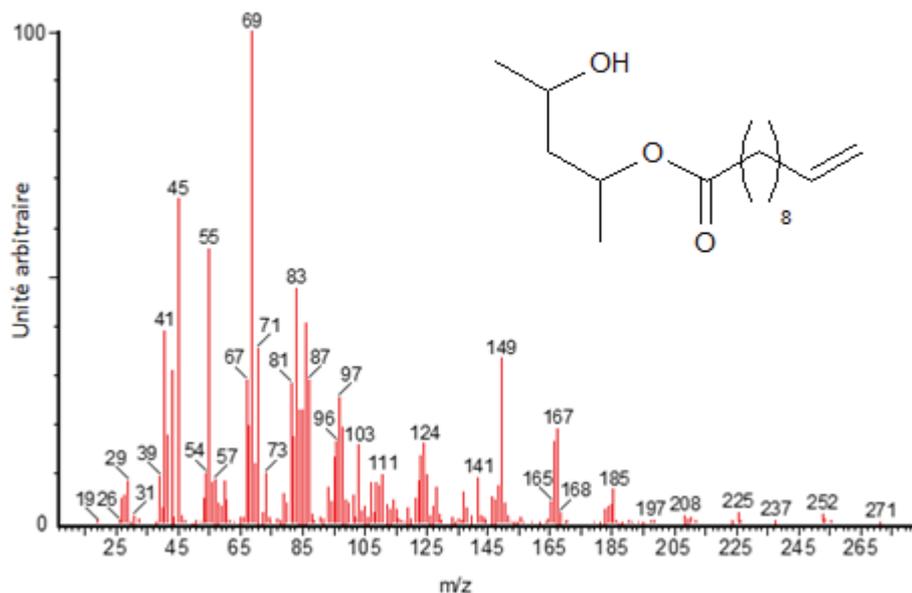


Figure 106 : Spectre de masse des signaux à 8,59 et 8,74 min correspondant aux deux diastéréoisomères de monoester d'acide 10-undécénoïque et de pentane-2,4-diol (masse des composés : 272 g/mol).

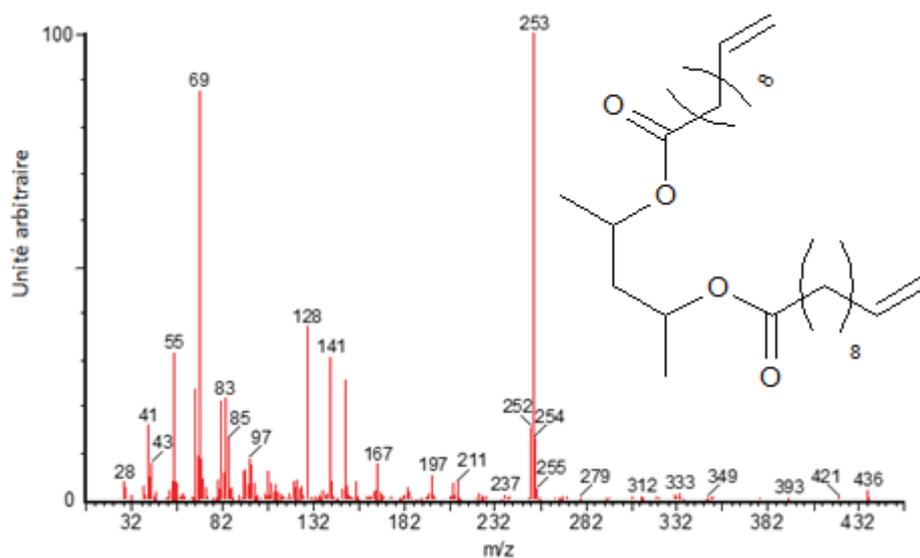


Figure 107 : Spectre de masse des signaux à environ 12,5 min correspondant aux deux diastéréoisomères de diester d'acide 10-undécénoïque et de pentane-2,4-diol (masse des composés : 440 g/mol).

Les spectres RMN ^1H et COSY ayant permis d'attribuer les signaux ^1H des esters modèles décrits dans le chapitre 3 et de calculer les avancements de réaction d'esterification sont fournis en Figure 108 et Figure 109. Le spectre COSY a permis d'attribuer les signaux des protons **18**, **17** et **19** qui ont pu être exploités pour le calcul de l'avancement de réaction.

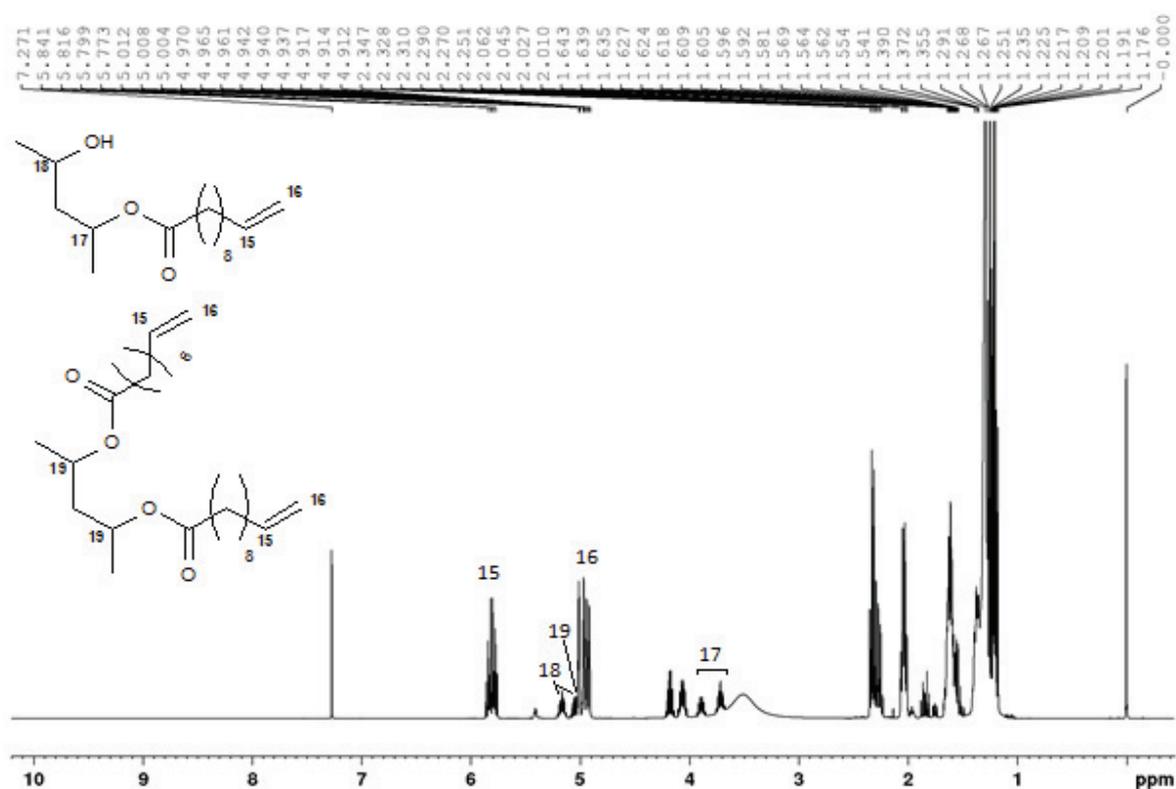


Figure 108 : Spectre RMN ^1H du milieu réactionnel obtenu lors de la réaction de l'acide 10-undécénoïque et du pentane-2,4-diol après 90 minutes de réaction en masse à 80°C (CDCl_3 , 298 K).

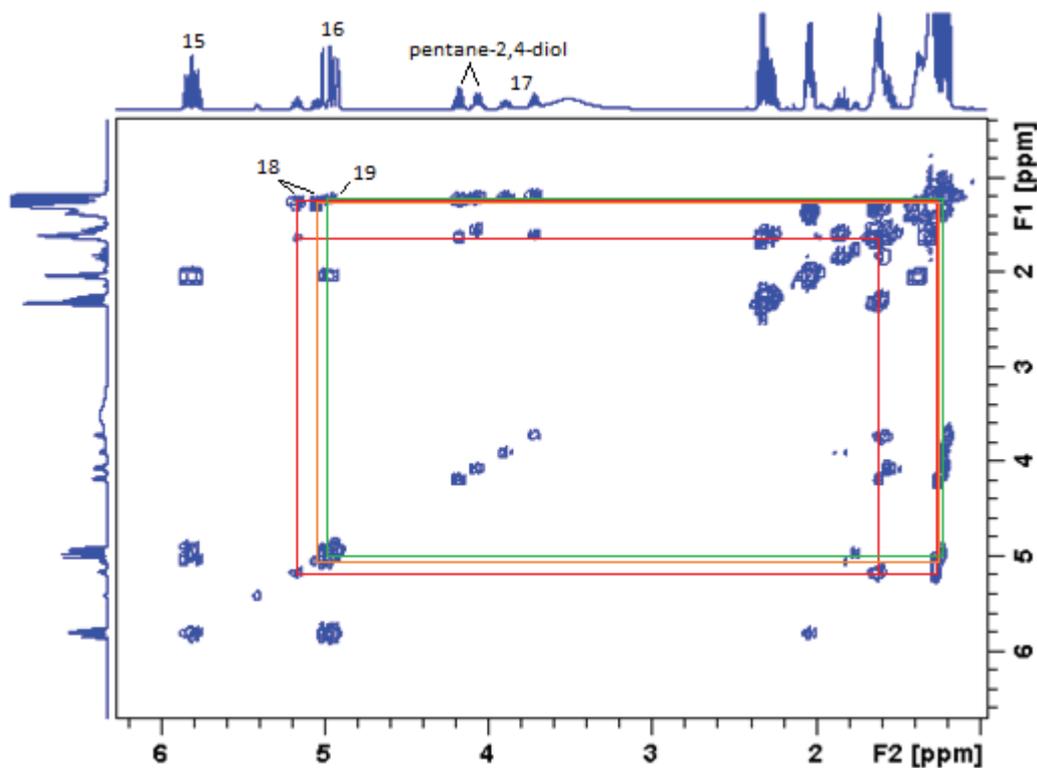


Figure 109 : Spectre RMN COSY du milieu réactionnel obtenu lors de la réaction de l'acide 10-undécénoïque et du pentane-2,4-diol après 90 minutes de réaction en masse à 80°C (CDCl_3 , 298 K).

3. Spectre de masse et spectre RMN ^1H du milieu réactionnel lors de la réaction d'hydrosilylation en masse du 10-undécenal par le diméthylphénylsilane

Le milieu réactionnel obtenu lors de la réaction d'hydrosilylation du 10-undécenal avec le diméthylphénylsilane à température ambiante a été analysé en GC-MS. Le spectre de masse du signal correspondant au produit de réaction est fourni en Figure 110. Le spectre RMN ^1H du milieu réactionnel est fourni en Figure 111 avec les attributions des signaux appartenants au composé modèle.

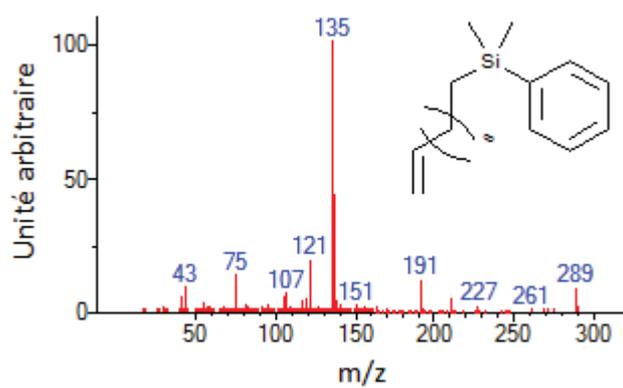


Figure 110 : Spectre de masse du produit de réaction d'hydrosilylation en masse et à température ambiante du 10-undécenal avec le diméthylphénylsilane (masse du produit : 304 g/mol).

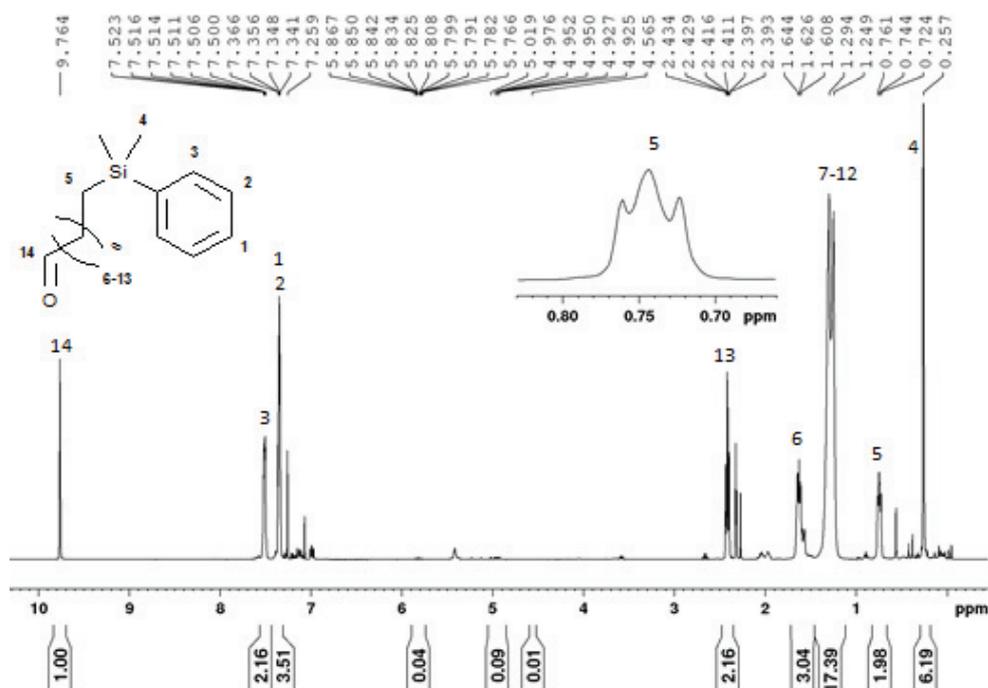


Figure 111 : Spectre RMN ^1H du brut de réaction d'hydrosilylation en masse et à température ambiante du 10-undécenal avec le diméthylphénylsilane (CDCl_3 , 298 K).

4. Comparaison des spectres RMN ^{13}C et HSQC de PVA 17-98 acétalisé à haut taux à pH=1 et pH=2

Les PVAs acétalisés à 1,32 mol% à pH=1 et à 1,75 mol% à pH=2 ont été analysés par RMN ^{13}C et HSQC dans le DMSO- d_6 de manière à pouvoir comparer les structures chimiques des PVAs ainsi acétalisés (Figure 112, Figure 113, Figure 114 et Figure 115).

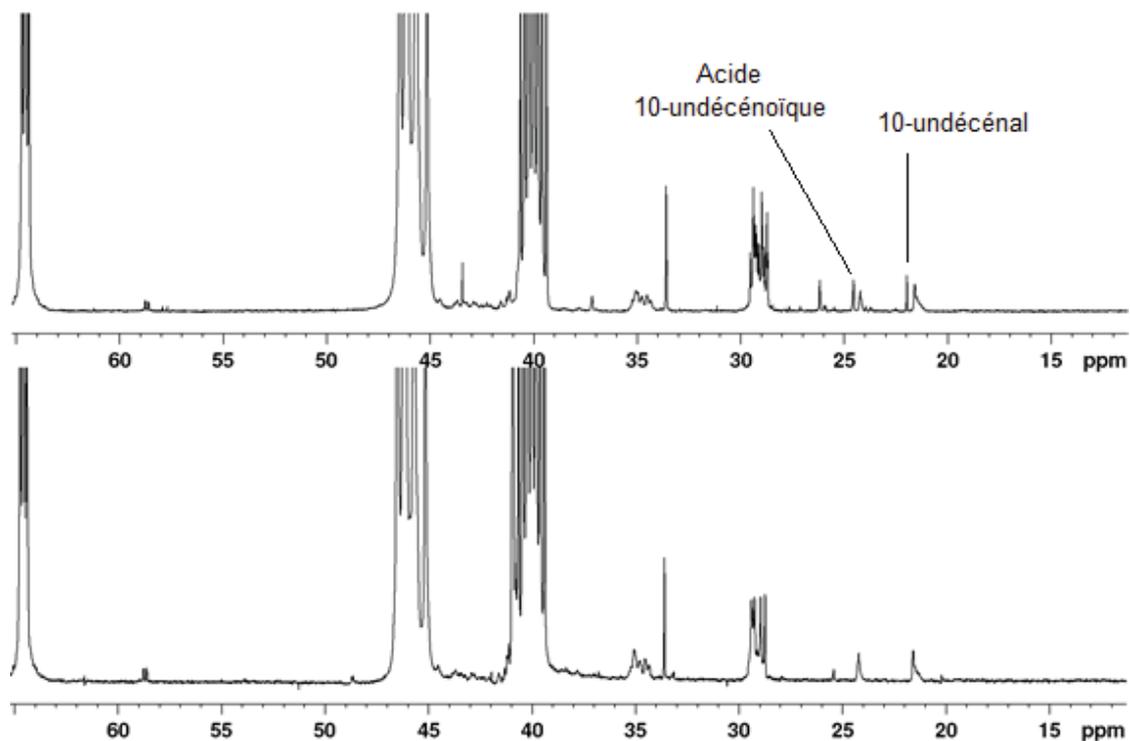


Figure 112 : Spectre RMN ^{13}C du PVA 17-98 acétalisé à 1,75 mol% à pH=2 (haut) et à 1,32 mol% à pH=1 (bas), (DMSO- d_6 , 313 K, 12288 scans), expansion entre 12 et 65 ppm.

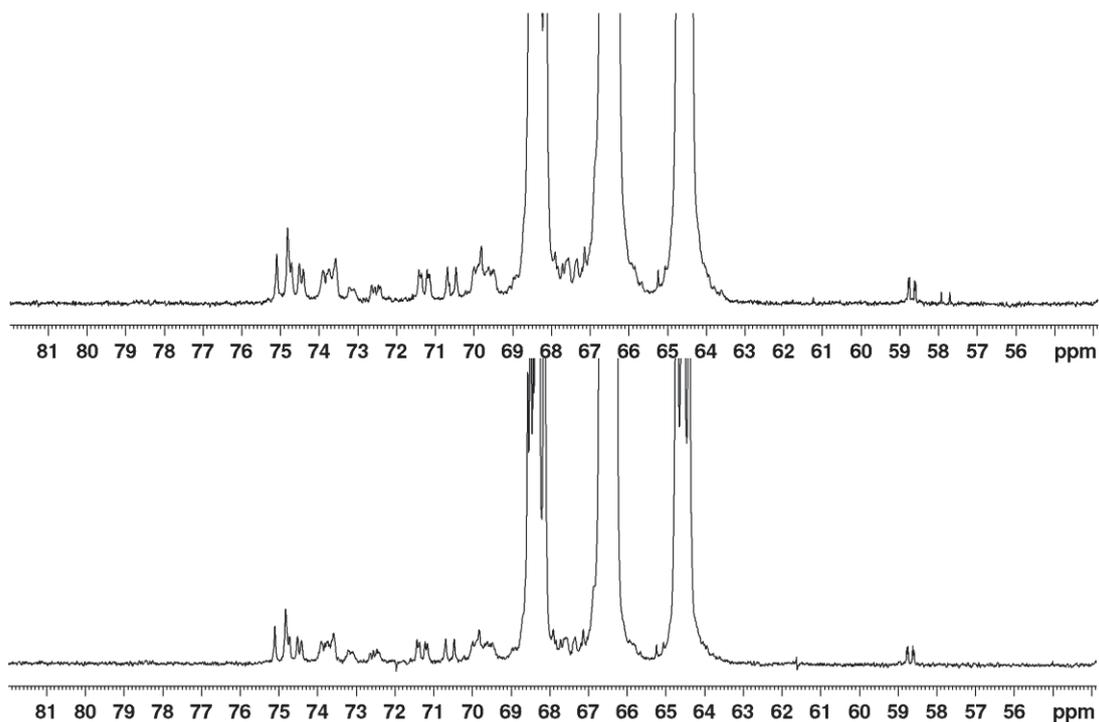


Figure 113 : Spectre RMN ^{13}C du PVA 17-98 acétalisé à 1,75 mol% à pH=2 (haut) et à 1,32 mol% à pH=1 (bas), (DMSO- d_6 , 313 K, 12288 scans), expansion entre 54 et 82 ppm.

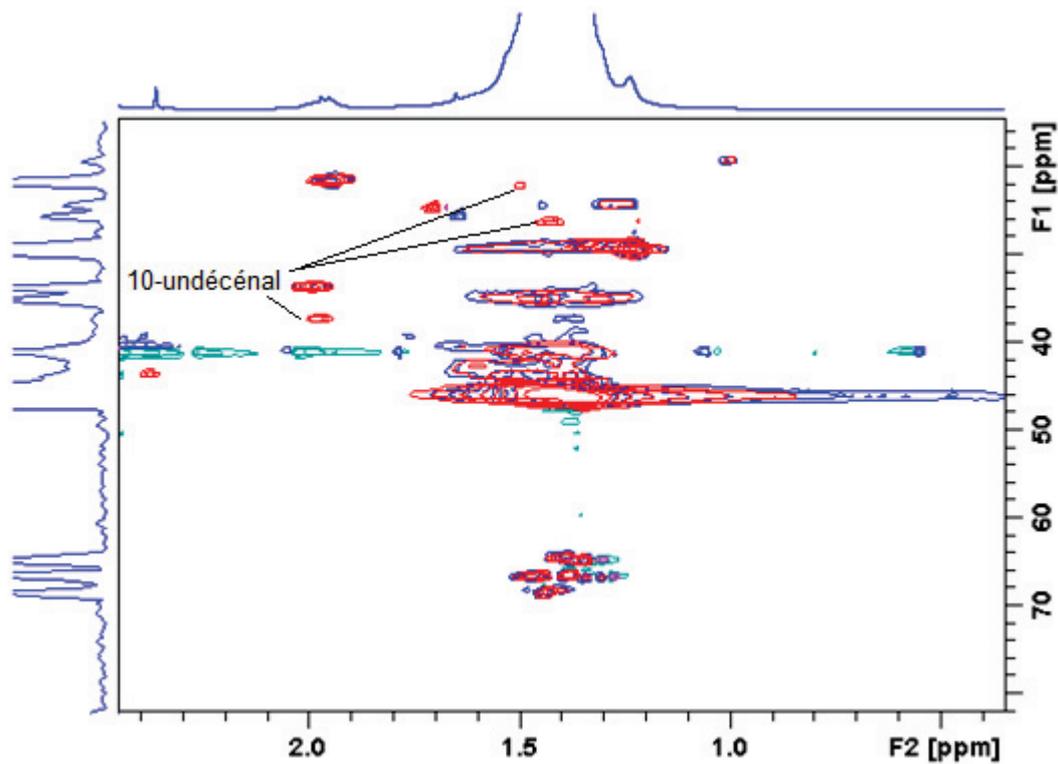


Figure 114 : Spectre RMN HSQC du PVA 17-98 acétalisé à 1,75 mol% à pH=2 (rouge) et à 1,32 mol% à pH=1 (bleu) (DMSO- d_6 , 313 K, 64 scans) dans la gamme de déplacement chimique de 0,5-2,5 ppm (^1H) et 20-80 ppm (^{13}C).

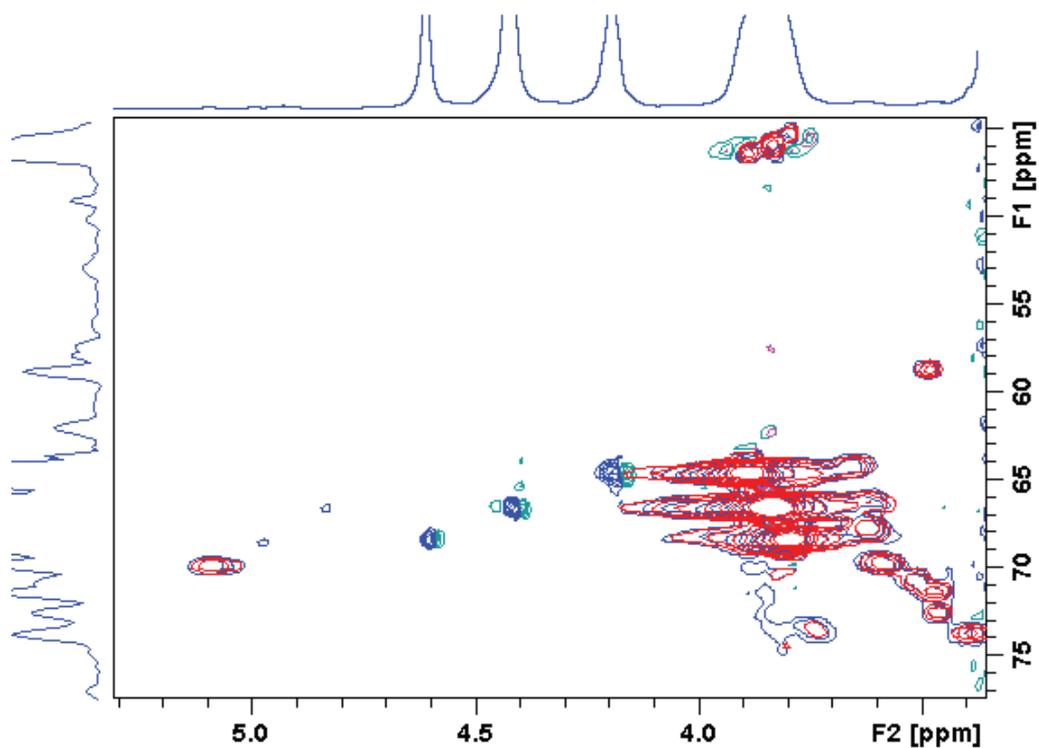


Figure 115 : Spectre RMN HSQC du PVA 17-98 acétalisé à 1,75 mol% à pH=2 (rouge) et à 1,32 mol% à pH=1 (bleu) (DMSO-d₆, 313 K, 64 scans) dans la gamme de déplacement chimique de 3,5-5,5 ppm (¹H) et 45-75 ppm (¹³C).

Les seules différences observables sur ces spectres sont liées à la présence d'aldéhyde et d'acide résiduel dans le PVA 17-98 acétalisé à pH=2 et une résolution moins bonne des signaux de la solution de PVA acétalisé à pH=1.

5. Comparaison des spectres RMN ^{13}C et HSQC de PVA 10-98 acétalisés à haut taux à pH=1 et pH=2

Les PVAs 10-98 acétalisés à 3,06 mol% à pH=2 et à 4,89 mol% à pH=1 ont été analysés par RMN ^{13}C et HSQC dans le DMSO- d_6 de manière à pouvoir comparer les structures chimiques des PVAs ainsi acétalisés (Figure 116, Figure 117, Figure 118, Figure 119 et Figure 120).

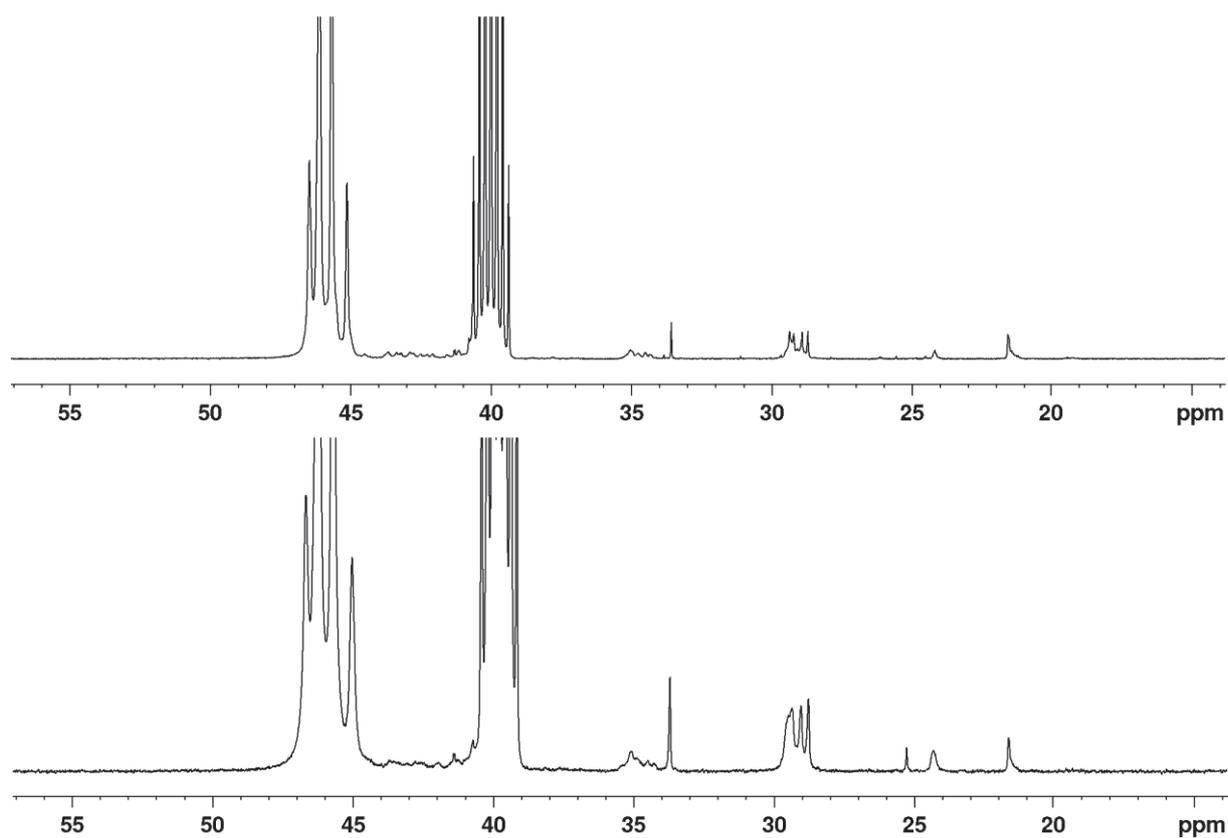


Figure 116 : Spectre RMN ^{13}C du PVA 10-98 acétalisé à 3,06 mol% à pH=2 (haut) et à 4,89 mol% à pH=1 (bas), (DMSO- d_6 , 313 K, 10240 scans), expansion entre 14 et 57 ppm.

Annexes

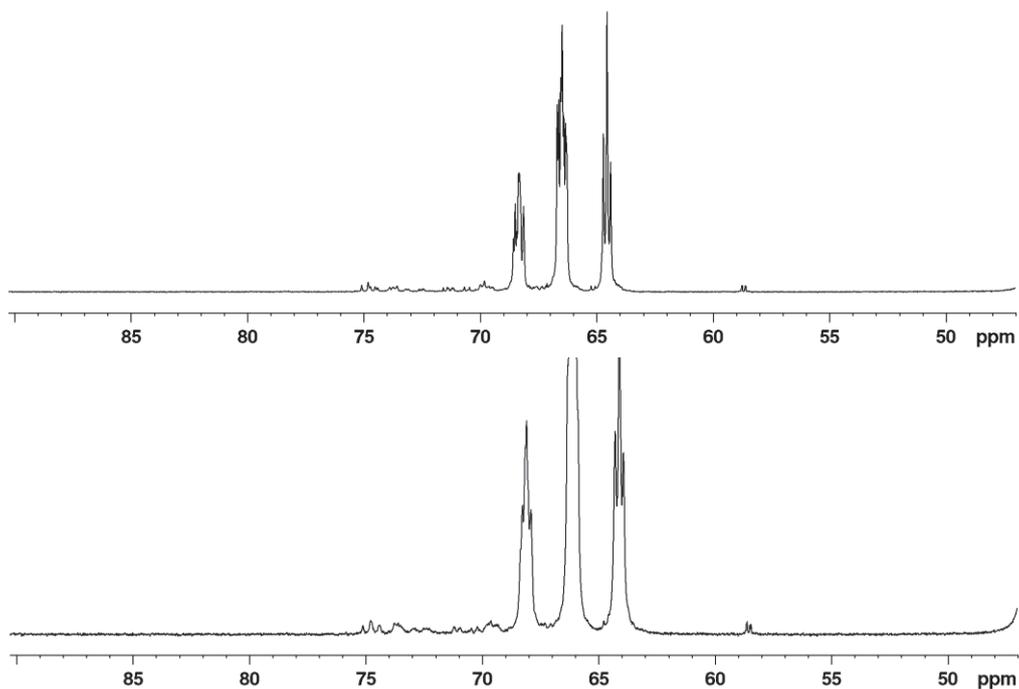


Figure 117 : Spectre RMN ^{13}C du PVA 10-98 acétalisé à 3,06 mol% à pH=2 (haut) et à 4,89 mol% à pH=1 (bas), (DMSO- d_6 , 313 K, 10240 scans), expansion entre 47 et 90 ppm.

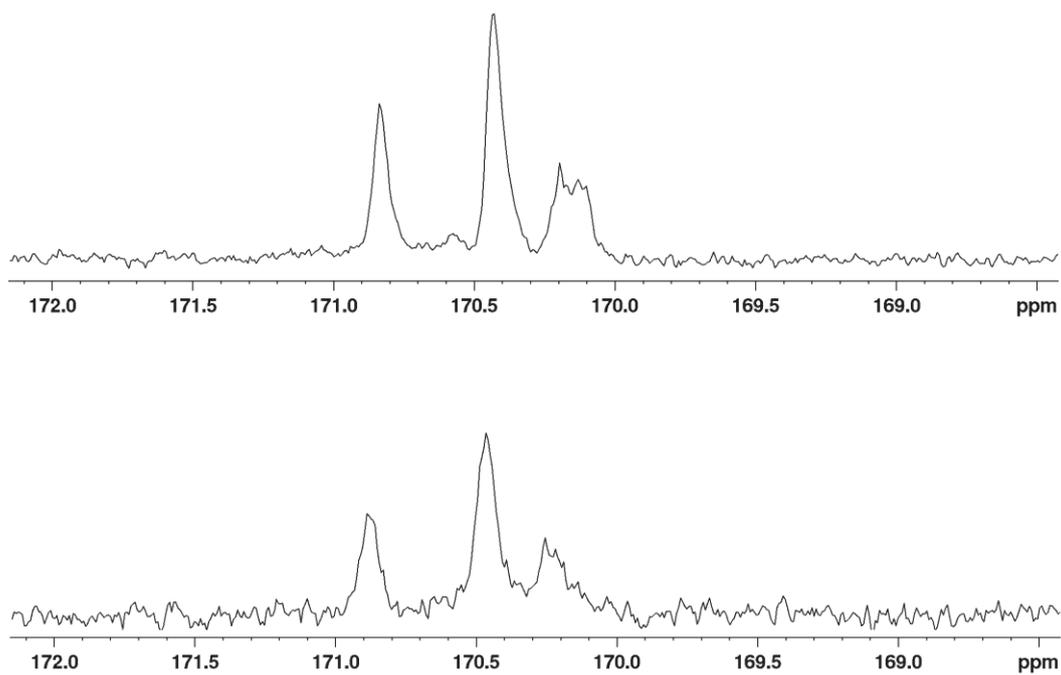


Figure 118 : Spectre RMN ^{13}C du PVA 10-98 acétalisé à 3,06 mol% à pH=2 (haut) et à 4,89 mol% à pH=1 (bas), (DMSO- d_6 , 313 K, 10240 scans), expansion entre 169 et 172 ppm.

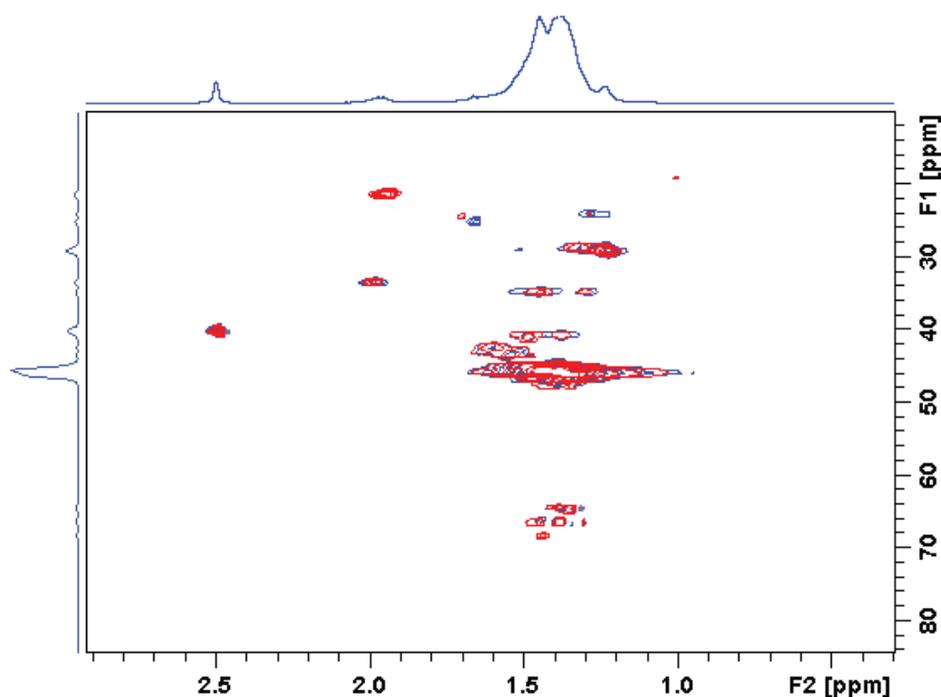


Figure 119 : Spectre RMN HSQC du PVA 10-98 acétalisé à 3,06 mol% à pH=2 (bleu) et à 4,89 mol% à pH=1 (rouge) (DMSO- d_6 , 313 K, 64 scans) dans la gamme de déplacement chimique de 0,5-2,5 ppm (^1H) et 20-80 ppm (^{13}C).

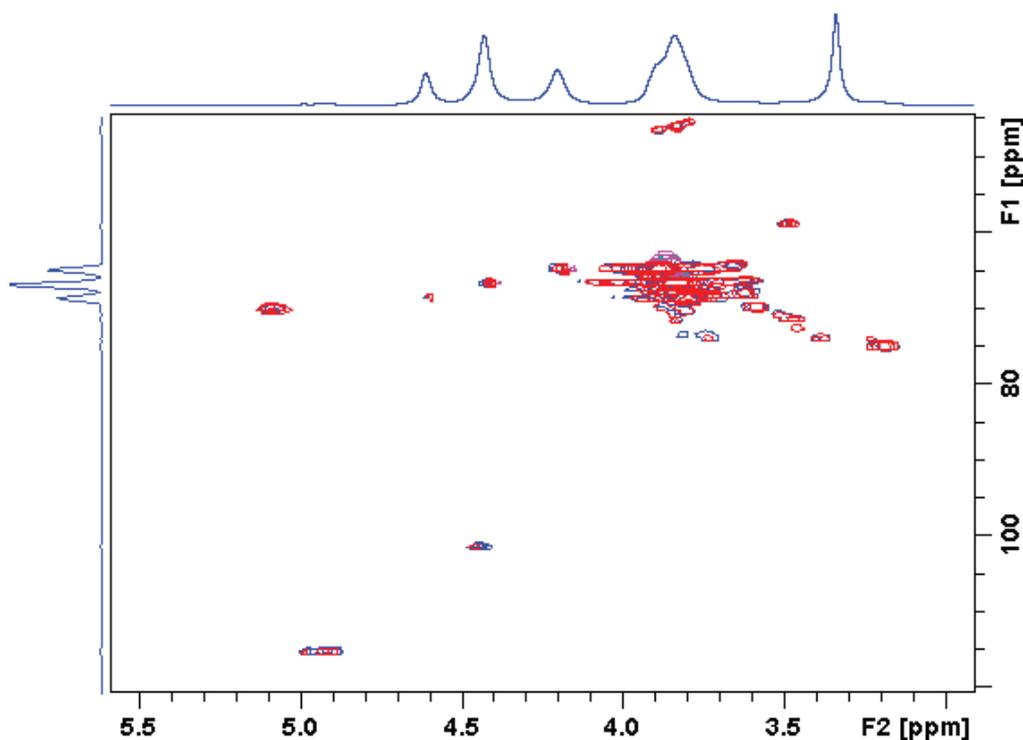


Figure 120 : Spectre RMN HSQC du PVA 10-98 acétalisé à 3,06 mol% à pH=2 (bleu) et à 4,89 mol% à pH=1 (rouge) (DMSO- d_6 , 313 K, 64 scans) dans la gamme de déplacement chimique de 3,0-2,5 ppm (^1H) et 50-120 ppm (^{13}C).

Pour ce PVA 10-98, les seules différences observables sur ces spectres sont liées à une résolution moins bonne des signaux de la solution de PVA 10-98 acétalisé à pH=1.