

Ministère de l'enseignement Supérieur et de la recherche Scientifique

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Badji Mokhtar Annaba University
Université Badji Mokhtar – Annaba

Faculté des Sciences

Département de Chimie



جامعة باجي مختار – عنابة

كلية العلوم

قسم الكيمياء

Thèse

Présentée pour obtenir le diplôme de

Doctorat en sciences

Spécialité : Chimie organique appliquée

Filière : Chimie des polymères

Par :

M.DEHMCHI Farouk

Thème :

Préparation des hauts poids moléculaires HMW en PVAc et en PVA par Redox polymérisation de l'acétate de vinyle VAc utilisant un amorceur de type peroxy arylamine $Bz_2O_2/PhDEA$, caractérisations et propriétés physicochimiques

Thèse soutenue le 23/06/2024 devant le jury composé de :

	Nom et prénom	Grade	Etablissement	Qualité
01	DJILANI Salah-Eddine	Professeur	U.B.M.A	Président
02	HAMEL Abdallah	M.C.A	U.B.M.A	Directeur de thèse
03	SID Assia	Professeur	Univ.Oum-El-Bouaghi	Examinatrice
04	GUELLATI Ouenassa	M.C.A	Univ.Souk Ahras	Examinatrice
05	AMIRAT Samia	Professeur	U.B.M.A	Examinatrice
06	HAZOURLI Abdelkrim	M.C.A	Univ.Oum-El-Bouaghi	Examineur

الملخص

التحكم في كل من درجات البلمرة والتصبن يتحكم في العملية المناسبة لنمذجة مجموعة واسعة من الخواص الفيزيائية والكيميائية والانسايية لأسيتات البولي فينيل (PVA) وشكلها المصبن من كحول البولي فينيل (PVAc). الوزن الجزيئي العالي (HMW) والقوة العالية (HS) المخصصة لألياف PVA هي الأساسيات التي يمكن تحقيقها من خلال زيادة الوزن الجزيئي وانخفاض درجة تفرع PVAc. للتغلب على عيوب تقنيات البلمرة المختلفة (البلمرة الجذرية، آلية الإنهاء العكسية، البلمرة الضوئية، نقل سلسلة التجزئة والإضافة العكسية)، تم إطلاق عملية بلمرة الأكسدة والاختزال، والتي تتضمن بادئ الأكسدة والاختزال العضوي السائب البنزويل بيروكسايد / فينيل ثنائي إيثانولامين (Bz₂O₂ / PhDEA)، والميثانول كمذيب كحولي، مطلوب لتعزيز أفضل أداء في الوزن الجزيئي لـ PVAc، عند 30 درجة مئوية، وبعد ذلك في PVA. تم التعرف على PVAc و PVA بواسطة التحليل الطيفي ATR-FTIR. تم تقييم متوسط أوزان قياس اللزوجة لـ PVAc و PVA وفقاً لمعادلة Mark-Houwink من البيانات التجريبية، وتمت مراجعة النتائج على نطاق واسع وتأكيدها بواسطة قياس كمية GPC بالإضافة إلى تحديد أنواع PVAc المجزأة الموضحة بواسطة برنامج Statistica. تم استخدام جل غزل رطب جاف من PVA، في محلول (DMSO/H₂O) ميثانول) باستخدام 99% من PVA المتحلل لتحضير ألياف PVA. تميزت المناظر البصرية بألياف PVA بنسب سحب مختلفة. وقد تم تقدير قوة الشد Zwick/Roell باستخدام آلة TestXpert للجر المنخفض الذي يقوده برنامج .

الكلمات المفتاحية: بدء الأكسدة والاختزال، PVAc، PVA، برنامج Statistica، الغزل الجاف الرطب، Zwick TestXpert.

ABSTRACT

Controlling both of polymerization and saponification degrees govern the suitable process for modeling a wide variety of physico-chemical and rheological properties of polyvinyl acetate (PVAc) and its saponified form polyvinyl alcohol (PVA). High molecular weight (HMW) and high strength (HS) assigned to PVA fiber are the fundamentals that may be achieved by boosting molecular weight and dropping PVAc branching degree. To overcome the defects of different polymerization techniques (radical polymerization, reversible termination mechanism, photo-polymerization, reversible addition-fragmentation chain transfer), redox polymerization process was launched, involving a bulk organic redox initiator Benzoyl peroxide/Phenyldiethanolamine (Bz_2O_2 /PhDEA), and methanol as alcoholic solvent, called upon to promote the best performance in PVAc molecular weight, at 30°C, and subsequently in PVA. PVAc and PVA were identified by ATR-FTIR spectroscopy. Viscometric average weights of PVAc and PVA were assessed according to Mark-Houwink equation from experimental data, results broadly reviewed and confirmed by GPC quantitation in addition to identification of fractionated PVAc species illustrated by Statistica software. Dry wet spinning gel of PVA, in (DMSO/H₂O/methanol) solution using 99 %, hydrolyzed PVA was implemented to prepare a PVA fiber. Optical views characterized PVA fibers at different draw ratios. Performed tensile strength of PVA was appreciated using Zwick/Roell machine for low tractions driven by TestXpert software.

Key words: Redox initiation, PVAc, PVA, Statistica software, Dry wet spinning, Zwick TestXpert.

RESUME

Le contrôle des degrés de polymérisation et de saponification régit le processus approprié pour modéliser une grande variété de propriétés physico-chimiques et rhéologiques de l'acétate de polyvinyle (PVAc) et de sa forme saponifiée l'alcool polyvinylique (PVA). Le poids moléculaire élevé (HMW) et la haute résistance (HS) attribués à la fibre PVA sont les principes fondamentaux qui peuvent être obtenus en augmentant le poids moléculaire et en diminuant le degré de ramification du PVAc. Pour pallier les défauts des différentes techniques de polymérisation (polymérisation radicalaire, mécanisme de terminaison réversible, photopolymérisation, transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible), un procédé de polymérisation redox a été lancé, impliquant un initiateur redox organique Peroxyde de benzoyle/Phényldiéthanolamine (Bz_2O_2 /PhDEA), et le méthanol comme solvant alcoolique, appelés à favoriser les meilleures performances en poids moléculaire PVAc, à 30°C, puis en PVA. PVAc et PVA ont été identifiés par spectroscopie ATR-FTIR. Les poids moyens viscométriques de PVAc et de PVA ont été évalués selon l'équation de Mark-Houwink à partir de données expérimentales, résultats largement examinés et confirmés par quantification GPC en plus de l'identification des espèces de PVAc fractionnées illustrées par le logiciel Statistica. Un gel de filage sec et humide (Dry wet gel spinning) de PVA, dans une solution (DMSO/H₂O, méthanol) utilisant PVA hydrolysé à 99 %, a été mis en œuvre pour préparer une fibre de PVA. Les vues optiques ont caractérisé les fibres PVA à différents taux d'étirage. La résistance à la traction de PVA a été appréciée à l'aide d'une machine Zwick/Roell, pour les faibles tractions, pilotée par le logiciel TestXPert.

Mots clés : Initiation Redox, PVAc, PVA, Filature sèche et humide, Statistica software, Zwick TestXpert.

REMERCIEMENTS

Cette thèse est le fruit d'un long cheminement de recherche scientifique.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude envers tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail de thèse (Laboratoire LSBO, Laboratoire LPS, Laboratoire LIS, Ecole Nationale de Chimie de Mulhouse, ITU Beyazit Istanbul).

J'aimerais tout d'abord remercier mon directeur de thèse, le Dr Abdallah Hamel, qui a été un soutien de terrain et un soutien moral. Son expérience en recherche scientifique m'a permis de mieux cerner les problèmes rencontrés au cours de cette thèse et de lui trouver les solutions adéquates.

Je suis très reconnaissant à Mr le Professeur Salah-Eddine DJILANI d'avoir accepté de présider le jury. Tout comme j'adresse mes plus vifs remerciements au Pr. Assia SID, Professeur à l'université de Oum el Bouaghi, au Dr. Samia AMIRAT, U.B.M.A, au Dr. Ouenassa GUELLATI, Université de Souk Ahras, et au Dr. Abdelkrim HAZOURLI, Université de Oum El Bouaghi, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ma thèse et d'apporter leurs pertinentes contributions à la valorisation de mon travail. A tous les membres du jury j'exprime mes éloges et ma sincère gratitude.

Mon témoignage de reconnaissance va tout droit à Madame le Professeur Sihem ABDERRAHMANE, directrice de notre laboratoire LIS (Laboratoire d'Ingénierie des Surfaces), en qui j'ai puisé mes ressources et auprès de qui j'ai rassemblé mes efforts pour mener à bien mes recherches dans le cadre de cette thèse. Un autre pilier de ma recherche est sans aucun doute le Dr. Karima ABDERRAHIM, qui a droit aussi à ma reconnaissance la plus sincère. Mes remerciements vont aussi à notre équipe de laboratoire, Mr Badreddine MAALEM, chercheur au CRTI, M^{elle} Kamilia MOUSSAOUI et Mesdames Sarah MESSAST, Asma YOUNI et Cherifa SNANI, qui étaient tous disponibles pour prêter main-forte à tout moment.

DEDICACE

A ma mère Zohra, et à mon père Ali ;

A mes enfants Abdelkader-Oussama, Djenet-Amel, et Zahra-Maria ;

A ma femme Soumia ;

A mes frères Hacene, Ahmed, Mohamed, et Hocine ;

*A mes sœurs Malika, Hanifa, Houria, Torkia, Halima, Faiza, Fatiha,
et EIdjazia ;*

Liste des Figures

<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Figure I.1. PVA isotactique</i>	8
<i>Figure I.2. PVA syndiotactique</i>	9
<i>Figure I.3. PVA atactique</i>	9
<i>Figure I.4. Décomposition thermique de Bz2O2</i>	12
<i>Figure I.5. Décomposition thermique de K2S2O4</i>	13
<i>Figure I.6. Décomposition thermique de AIBN</i>	13
<i>Figure I.7. Décomposition de l'AIBN par effet de radiations</i>	13
<i>Figure I.8. Catalyseur bimétallique (Ti, Al)</i>	16
<i>Figure I.9. Catalyseur monométallique (Ti)</i>	16
<i>Figure I.10. Attaque du catalyseur sur l'insaturation</i>	17
<i>Figure I.11. Complexe de coordination</i>	17
<i>Figure I.12. Formation de l'espèce dormante Pn-X</i>	19
<i>Figure I.13. Transfert de chaîne</i>	20
<i>Figure I.14. Echange avec l'agent de transfert</i>	20
<i>Figure II.1 Mécanisme SN2 de formation du radical initiateur</i>	49
<i>Figure II.2. Mécanisme SN1 de formation de la liaison nitroso</i>	49
<i>Figure II. 3. 3D Dislocation de la liaison O-O par le doublet électronique de N</i>	50
<i>Figure II. 4. Dislocation de la liaison O-O par le doublet électronique de N.</i>	50
<i>Figure II.5. Simulation de la formation du centre actif</i>	52
<i>Figure II.6. Complexe initiateur de VAc (Centre actif Carbone numéro 8)</i>	53
<i>Figure II.7. 3D représentations du Complex Redox initiateur de VAc</i>	53
<i>Figure II.8. Mécanisme SN2 selon Kim et al. , Musgrave et al., de formation des radicaux initiateurs</i>	55
<i>Figure II.9. Effet TNE de la polymérisation redox de VAc</i>	56
<i>Schéma II.10. Polymérisation de VAc</i>	59
<i>Figure II.11. VAc 3D</i>	59
<i>Figure II.12. PVAc 3D</i>	59
<i>Figure II.13. Réacteur de polymérisation VAc</i>	60
<i>Figure II.14. Polymérisation de VAc et saponification de PVAc</i>	60
<i>Figure II.15 Equipement de saponification de PVAc</i>	61
<i>Figure II.16 Mécanisme PVAc de la réaction de saponification</i>	61

<i>Figure II.17 PVA gel</i>	62
<i>Figure II.18 PVA après saponification avant séchage</i>	62
<i>Figure II.19 PVA 3D</i>	63
<i>Figure II.20 Film de PVA déposé dans un cristalliseur</i>	63
<i>Figure II.21 Appareil de spectroscopie ATR-FTIR Nicolet 380.</i>	64
<i>Figure II.22 Appareil GPC Waters Millipore 150 C</i>	66
<i>Figure II.23 Transfert au site acetate</i>	67
<i>Figure II.24 Transfert au site vinylique</i>	67
<i>Figure II.25 Équipement de filage de gel sec et humide</i>	70
<i>Figure II.26 Flow chart pour fibre PVa</i>	70
<i>Figure II.27 Structure cristalline PVA 3D</i>	70
<i>Figure II.28 Réseau plan PVA 3D</i>	70
<i>Figure II.29 Diagramme contrainte-déformation</i>	71
<i>Figure III.1. PVAc ATR-FTIR</i>	83
<i>Figure III.2. PVA ATR FTIR</i>	84
<i>Figure III.3. Viscosité intrinsèque de PVAc.</i>	86
<i>Figure III.4. Viscosité intrinsèque de PVA</i>	86
<i>Figure III.5. E2 GPC quantitation</i>	87
<i>Figure III.6. E6 GPC quantitation</i>	88
<i>Figure III.7. Résultats GPC illustrés en 3D view (MolWT versus Areas, versus RT)</i>	90
<i>Figure III.8. Résultats GPC illustrés en 3D view (MolWT versus Areas, versus RT)</i>	91
<i>Figure III.9. Surfaces/RT pour six échantillons E2-E6, Ef</i>	91
<i>Figure III.10. (α, β) sites de branchement sur la chaîne PVAc</i>	93
<i>Figure III.11. Structure de DMSO</i>	94
<i>Figure III.12. Vue optique de la fibre PVA</i>	95
<i>Figure III.13. Fibres PVA (a) non étirées, (b) (x 10) étirées, (c) (x 20) étirées, (d) Stries transversales</i>	95
<i>Figure III.14. Courbe contrainte-déformation expérimentale de PVA</i>	97

Liste des Tableaux

<i>Titre</i>	<i>Page</i>
<i>Tableau I.1. Structures et identifications de MEA, DEA, TEA, PhDEA, Bz₂O₂</i>	<i>46</i>
<i>Tableau II.2. Identification des intermédiaires de simulation</i>	<i>54</i>
<i>Tableau II.3. Effet TNE</i>	<i>56</i>
<i>Tableau II.4. Matériaux de départ</i>	<i>57</i>
<i>Tableau II.5. Structure des matériaux de départ.</i>	<i>58</i>
<i>Tableau II.6. Structure des matériaux ciblés</i>	<i>58</i>
<i>Tableau II.7. Equations-types de viscosités</i>	<i>64</i>
<i>Tableau II.8. Conditions viscométriques expérimentales</i>	<i>65</i>
<i>Tableau II.09. Conditions expérimentales de GPC</i>	<i>66</i>
<i>Tableau II.10 Paramètres mécaniques de différentes fibres 100</i>	<i>73</i>
<i>Tableau III.1. PVAc ATR-FTIR peaks assignments</i>	<i>84</i>
<i>Tableau III.2. Affectation des pics PVA ATR-FTIR</i>	<i>85</i>
<i>Tableau III.3. Moyennes viscosimétriques de PVAc et PVA</i>	<i>86</i>
<i>Tableau III.4. MolWt (M_v) et surfaces E2 - E6</i>	<i>89</i>
<i>Tableau III.5. Résultats PVAc GPC pour E2 -Ef</i>	<i>89</i>
<i>Tableau III.6. Moyennes viscometriques de PVAc (GPC et Ubbelohde)</i>	<i>90</i>
<i>Tableau III.7. Classification du poids moléculaire / taille</i>	<i>92</i>
<i>Tableau III.8. Poids moyens de PVAc obtenus par GPC Waters</i>	<i>93</i>
<i>Tableau III.9. Calcul du taux de branchement BD</i>	<i>93</i>
<i>Tableau III.10. Paramètres et résultats de tractions contrainte-déformation</i>	<i>97</i>

Liste des Acronymes

APRI	<i>Initiation Redox aux Amines et Peroxydes</i>
ASTM	<i>Société Américaine pour les Tests et les Matériaux</i>
ATR-FTIR	<i>Spectroscopie Infrarouge par Réflexion Totale Atténuée</i>
ATRP	<i>Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome</i>
BD	<i>Degré de Branchement</i>
Bz ₂ O ₂ / PhDEA	<i>Peroxyde de Benzoyle / Phényl Diéthanolamine</i>
CRP	<i>Polymérisation Radicalaire Contrôlée</i>
DEA	<i>Diéthanolamine</i>
DMA	<i>Diméthylaniline</i>
DMSO	<i>Diméthylsulfoxyde</i>
DP	<i>Degré de Polymérisation</i>
DT	<i>Transfert Dégénératif</i>
E	<i>Module de Young</i>
ECC	<i>Ciment Composite d'Ingénierie</i>
EDA	<i>Analyse Exploratoire des Données</i>
E _i	<i>Echantillon i</i>
E _q	<i>Equation</i>
FDA	<i>Administration des Aliments et des Médicaments</i>
FCC	<i>Composite de Ciment Fibré</i>
GE	<i>Effet de Gel</i>
GPC	<i>Chromatographie par Perméation sur Gel</i>
GPa	<i>Gigapascal</i>
GT	<i>Temps de Gel</i>
HM	<i>Haut Module de Young</i>
HME	<i>Hyperthermie maligne d'effort</i>
HMW	<i>Haut Poids Moléculaire</i>
HS	<i>Haute Résistance</i>
IUPAC	<i>Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée</i>
I _p	<i>Indice de Polydispersité</i>
K _a	<i>Constantes de Mark-Houwink</i>
LMW	<i>Faible Poids Moléculaire</i>
MEA	<i>Monoéthanolamine</i>
MBE	<i>Ingénierie Basée sur des Modèles</i>
MBSE	<i>Ingénierie des Systèmes Basée sur les Modèles</i>
MHs	<i>Mark-Houwink-Sakurada</i>
ML	<i>Apprentissage Automatique</i>
MMW	<i>Poids Moléculaire Moyen</i>
MPa	<i>Mégapascal</i>
MeOH	<i>Méthanol</i>
M _n	<i>Masse Moléculaire Moyenne en Nombre</i>
M _w	<i>Poids Moléculaire Moyen</i>
MWD	<i>Distribution des Poids Moléculaires</i>
M _v	<i>Masse Moléculaire Moyenne Viscosimétrique</i>
M _w	<i>Masse Moléculaire Moyenne en Poids</i>
NMRP	<i>Polymérisation Radicalaire Médiée par Nitroxyde</i>
PGLA	<i>Acide Polyglactine</i>
PLA	<i>Acide Polylactique</i>

PVA	<i>Alcool polyvinylique</i>
PVAc	<i>Acétate de polyvinyle</i>
QSPR	<i>Relation Quantitative Structure-Propriété</i>
RAFT	<i>Transfert de Fragments d'Addition Réversible</i>
RAFT	<i>Transfert de Fragments d'Addition Radicalaire</i>
Redox	<i>Réducteur Oxydant</i>
RMSI	<i>Initiation Redox par Sels Métalliques</i>
RI _s	<i>Systèmes d'Initiation Redox</i>
RNS	<i>Espèces Réactives d'Azote</i>
ROS	<i>Espèces Réactives d'Oxygène</i>
RP	<i>Polymérisation Redox</i>
R _m	<i>Résistance à la Traction</i>
R _p	<i>Contrainte de la limite de proportionnalité</i>
R _p 0,2	<i>Limite d'Élasticité à 0,2 %</i>
RT	<i>Temps de Rétention</i>
SFRP	<i>Polymérisation Radicalaire par Radicaux Libres Stables</i>
SBD	<i>Conception Basée sur l'Ensemble</i>
SEC	<i>Chromatographie d'exclusion stérique</i>
TEA	<i>Triéthanolamine</i>
THF	<i>Tétrahydrofurane</i>
TNE	<i>Effet Trommsdorff-Norrish</i>
[η]	<i>Viscosité Intrinsèque</i>
v	<i>Vitesse</i>
V/V	<i>Volume/Volume</i>
Vac	<i>Acétate de Vinyle</i>
VOC	<i>Composés Organiques Volatils</i>

Table des matières

Titre	Page
<i>Résumé</i>	<i>I</i>
<i>Remerciements</i>	<i>IV</i>
<i>Dédicace</i>	<i>V</i>
<i>Liste des figures</i>	<i>VI</i>
<i>Liste des tableaux</i>	<i>VIII</i>
<i>Liste des acronymes</i>	<i>IX</i>
<i>Table des matières</i>	<i>XIV</i>
<i>Introduction générale</i>	<i>1</i>
<i>CHAPITRE I Revue bibliographique</i>	
<i>I. Généralités sur les polymères</i>	<i>5</i>
<i>I.1. Poids moléculaire</i>	<i>5</i>
<i>I.1.1. Moyenne en nombre</i>	<i>5</i>
<i>I.1.2.. Moyenne en poids</i>	<i>6</i>
<i>I.1.3 Indice de polydispersité</i>	<i>6</i>
<i>I.1.4. Degré de polymérisation</i>	<i>6</i>
<i>I.1.5. Moyenne viscosimétrique</i>	<i>7</i>
<i>I.2. Configuration</i>	<i>8</i>
<i>a. Configuration isotactique</i>	<i>8</i>
<i>b. Configuration syndiotactique</i>	<i>8</i>
<i>c. Configuration atactique</i>	<i>9</i>
<i>I.3. Isométrie géométrique</i>	<i>9</i>
<i>I.4. Synthèse de polymères</i>	<i>9</i>
<i>I.5. Modes de polymérisation</i>	<i>10</i>
<i>I.5.1. Polymérisation par étapes (par condensation)</i>	<i>10</i>
<i>I.5.2. Polymérisation par addition (en chaîne)</i>	<i>11</i>
<i>I.5.2.1. Polymérisation radicalaire</i>	<i>11</i>
<i>I.5.2.2. Polymérisation ionique</i>	<i>11</i>
<i>I.5.2.3. Polymérisation coordinative</i>	<i>11</i>
<i>I.5.2.4. Polymérisation en chaîne vivante</i>	<i>11</i>
<i>I.6. Polymérisation radicalaire</i>	<i>12</i>

<i>I.6.1 Mécanisme de la polymérisation radicalaire</i>	13
<i>I.7. Polymérisation cationique et anionique</i>	15
<i>I.7.1. Polymérisation cationique</i>	15
<i>I.7.2. Polymérisation anionique</i>	15
<i>I.8. Polymérisation par coordination</i>	16
<i>I.9. Polymérisation vivante (Living polymérisation)</i>	17
<i>I.9.1. Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)</i>	17
<i>I.10. Techniques de polymérisation</i>	20
<i>I.10.1. Polymérisation en masse</i>	20
<i>I.10.2. Polymérisation en solution</i>	20
<i>I.10.3. Polymérisation en suspension</i>	21
<i>I.10.4. Polymérisation en émulsion</i>	21
<i>I.11. Initiation radicalaire par interaction de peroxydes et d'amines</i>	22
<i>I.11.1 Réaction avec les composés azotés</i>	23
<i>1. Réaction entre peroxyde et amine tertiaire</i>	23
<i>I.11.2 Réaction avec les hydroperoxydes</i>	24
<i>I.11.3. Réactions des peracides avec les amines</i>	25
<i>I.11.4. Réaction avec les composés du phosphore</i>	25
<i>I.11.5. Réaction du peroxyde de phtaloyle</i>	26
<i>I.11.6. Décomposition induite des peroxydes</i>	26
<i>I.12. Polymérisation Redox</i>	28
<i>I.13. Le polymère PVA</i>	30
<i>Références bibliographiques</i>	34
<i>CHAPITRE II Matériels et méthodes expérimentales</i>	
<i>II.11. Initiation radicalaire par interaction de peroxydes et d'amines</i>	46
<i>II.2 Optimisation de l'amorçage redox</i>	46
<i>II.2.1 Critères d'optimisation</i>	46
<i>II.2.1.1. Nature du peroxyde et de l'amine</i>	46
<i>II.2.1.2. Systèmes Bz₂O₂/ MEA , Bz₂O₂ /DEA , Bz₂O₂ /TEA:</i>	47
<i>II.2.1.3. Système redox Bz₂O₂ /PhDEA</i>	50
<i>II.2.1.4 Simulation de KIM et al. Musgrave et al. Pour la production du centre actif</i>	53
<i>2-Temperature de polymérisation</i>	54

<i>3-Concentration de l'amorceur</i>	56
<i>4-Compatibilité de l'amorceur</i>	56
<i>II.2. Matériaux de départ</i>	57
<i>II.2.1 Identification des matériaux de départ</i>	57
<i>II.3 Matériaux ciblés</i>	57
<i>II.4. Recristallisation</i>	58
<i>II.5. Processus de polymérisation en solution de Vac</i>	58
<i>II.6. Processus de saponification de PVAc</i>	60
<i>II.8.Préparation du film PVA</i>	63
<i>II.9. Caractérisation ATR-FTIR</i>	64
<i>II.10.Viscosimétrie</i>	64
<i>II.10.2. Calcul de Mv</i>	65
<i>II.11 Chromatographie par perméation sur gel (GPC)</i>	65
<i>II.12.Propriétés rhéologiques et linéarité</i>	67
<i>II.8. Technique de filage de gel sec et humide (Dry Wet Gel Spinning) et vues optiques</i>	69
<i>II.2.8. Caractérisation contrainte-déformation de PVA</i>	71
<i>Références bibliographiques</i>	74
<i>CHAPITRE III : Résultats et discussion</i>	
<i>III.1. Analyse ATR-FTIR de PVAc et PVA</i>	83
<i>I.2.Analyse PVA ATR-FTIR</i>	84
<i>III.2. Viscosimétrie PVAc, PVA</i>	85
<i>III.2.1 Courbes viscométriques de PVAc et de PVA :</i>	85
<i>Calcul de Mv pour PVAc et PVA</i>	86
<i>III.3.Analyse GPC</i>	86
<i>III.4. Analyse GPC illustrée par Statistica computing</i>	90
<i>Calcul du degré de ramification</i>	92
<i>III.4. Processus De Filage De Gel Sec Et Humide Et Vues Optiques (Dry Wet Gel Spinning)</i>	94
<i>III.5. Résultats Du Test Machine Zwick/Roell</i>	96
<i>III.5.1 Influence des conditions de filage</i>	96
<i>III.5.1 Conditions opératoires</i>	96
<i>Résultats du test Zwick TesXPert</i>	97
<i>III.6. CONCLUSION</i>	98

<i>Conclusion générale</i>	99
<i>Perspectives</i>	100
<i>Références bibliographiques</i>	102

Introduction Générale

La polymérisation redox qui a vu le jour au hasard des recherches, en Allemagne, en 1937, est restée en veille ensuite, à cause de l'avènement de la deuxième Guerre Mondiale, pour connaître à partir de 1950 un surprenant redémarrage. Elle a alors rapidement et efficacement supplanté la traditionnelle polymérisation radicalaire apparue en 1919, grâce aux travaux de H. Staudinger, en Allemagne. Les défauts de la polymérisation radicalaire sont d'ordre structural dans les polymères, tels que les additions tête-à-tête, et l'apparition des groupes insaturés, qui peuvent conduire à des branchements et à des jonctions inter-chaînes. Ces phénomènes entraînent une large divergence de poids moléculaires et un indice de polydispersité élevé. L'application rapide de la polymérisation redox dans le secteur industriel a prouvé son efficacité dans l'accomplissement des processus industriels. De plus, la polyvalence de la polymérisation redox dans la génération de polymères aux propriétés adaptées a conduit à son utilisation généralisée dans diverses applications industrielles et commerciales, élargissant encore sa portée et son impact.

Le choix de la polymérisation redox dans le cadre de cette thèse est motivé par ses caractéristiques :

1. Sélectivité : Elle permet une grande sélectivité dans la polymérisation, car elle nécessite la présence d'un réactif redox spécifique pour initier la réaction. Cela permet de contrôler le début et la fin de la polymérisation de manière précise.

2. Vitesse de réaction : Elle est généralement plus rapide que les autres modes de polymérisation, car elle utilise les réactions redox instantanées pour générer les espèces réactives nécessaires à la polymérisation.

3. Facilité de purification : En raison de la sélectivité et de la vitesse de la réaction, la purification des polymères obtenus par polymérisation redox est souvent plus facile par rapport à d'autres modes de polymérisation.

4. Polydispersité réduite : La polymérisation redox permet de contrôler étroitement la polydispersité des polymères produits, ce qui signifie qu'ils ont une distribution de masses moléculaires plus étroite. Cela peut être un avantage en termes de propriétés du matériau final.

5. Tolérance aux impuretés : Elle est tolérante aux impuretés présentes dans les réactifs ou le milieu réactionnel. Cela permet de réaliser la polymérisation même en présence de petites quantités de contaminants.

6. Applications diverses : Elle est utilisée dans de nombreuses applications, allant de la synthèse de polymères conducteurs pour l'électronique à celle de revêtements fonctionnels pour l'industrie ou encore ses diverses applications pour la préparation de biomarqueurs, biocapteurs, et biopiles, administration de médicaments, l'ingénierie tissulaire, dans les domaines de la Médecine Redox et la Biologie Redox, par suite de ses mécanismes proches de ceux des métabolismes humains.

L'utilisation de polymères redox en corrélation avec la biologie redox et la médecine redox est prometteuse pour l'avenir, en particulier dans des domaines tels que les biomarqueurs, le stockage d'énergie et les dispositifs bioélectroniques. Le développement d'initiateurs peroxydes aminés efficaces pour la polymérisation redox ont fait l'objet d'études algorithmiques visant à faire progresser la compréhension et l'application de la polymérisation redox, devenue un domaine polyvalent et d'avenir qui assure un progrès continu et offre un potentiel de contribution significative à la biologie redox, et à la médecine redox.

Actuellement, un challenger de taille talonne la polymérisation redox, la polymérisation vivante, également connue sous le nom de polymérisation contrôlée ou de living polymérisation, mise au point en 1956 par le chimiste polymériste américain Michael Szwarc, un mode de polymérisation en chaîne qui permet surtout de synthétiser des copolymères à blocs par suite de l'absence de réactions de transferts de chaîne, et de terminaison. Elle permet de synthétiser des polymères avec un contrôle précis sur leur structure et leur taille. Les procédés de polymérisation vivante sont conçus pour minimiser les défauts communément associés à la polymérisation radicalaire traditionnelle. Une polymérisation vivante idéale produit des chaînes polymères sans défauts, car elle implique une polymérisation en chaîne sans réactions irréversibles de rupture de chaîne, telles que le transfert et la terminaison. La réduction des défauts est attribuée à la nature contrôlée de la polymérisation vivante, qui permet une régulation plus précise de la croissance de la chaîne polymère et de la fidélité des groupes terminaux. Par conséquent, la polymérisation vivante représente une avancée significative dans les techniques de polymérisation, offrant le potentiel de production de polymères de haute qualité présentant le minimum de défauts structuraux.

Cependant, il existe certaines limites et défaillances associées à cette technique :

1. Sensibilité aux contaminants : La polymérisation vivante est extrêmement sensible aux contaminants présents dans le milieu réactionnel. Même de petites quantités d'impuretés peuvent interrompre le processus de polymérisation et rendre la réaction non contrôlable.

2. Limitation des monomères : La sélection des monomères utilisés est restreinte. Seuls certains types de monomères, tels que les monomères vinyliques, les lactones et les N-carboxyanhydrides, peuvent être utilisés efficacement dans ce mode.

3. Cinétique de polymérisation : Son mécanisme peut être lent et nécessite des conditions particulières telles que des températures élevées ou des catalyseurs spécifiques pour atteindre des taux de polymérisation élevés.

4. Difficulté à contrôler la terminaison de la réaction : Bien que la polymérisation vivante permette un contrôle précis sur l'initiation et la propagation de la réaction, il est souvent difficile de contrôler la terminaison de la polymérisation. Cela peut conduire à la formation de polymères de masse moléculaire plus élevée que prévue.

5. Complexité technique : La mise en œuvre de la polymérisation vivante nécessite une expertise technique et un équipement spécialisé, ce qui peut rendre cette technique moins accessible et plus coûteuse que d'autres méthodes de polymérisation.

Par conséquent, même si la polymérisation vivante offre un contrôle précis et la production de polymères de haute qualité, ses applications industrielles sont restreintes, et son champ d'activités limité.

Un éventail très large d'explorations expérimentales sur une grande variété de monomères se prête à la mise en pratique de la polymérisation redox. Ses performances plus étendues ont contribué à élargir son domaine d'intérêt et son impact, en particulier dans le contexte de la polymérisation en émulsion qui a attiré une attention considérable dans les applications industrielles, car elle offre des avantages tels que la capacité d'effectuer une polymérisation à basses températures, en plus d'un niveau réduit d'émissions résiduelles Volatile Organic Compounds (VOC) et d'odeur.

L'analyse GPC de notre échantillon PVAc a donc été l'un des principaux objectifs dans le cadre de cette thèse et ses résultats sont une condition intrinsèque pour la préparation d'une fibre PVA via la technique de Dry Wet Gel Spinning suivie de l'évaluation de la force de rupture de la fibre par la machine Zwick pilotée par le logiciel TestXpert.

Cette thèse est composée d'une introduction, de trois chapitres et d'une conclusion générale :

Le chapitre I est une revue bibliographique qui présente les paramètres fondamentaux et les propriétés des polymères (poids moléculaire, moyenne en nombre, moyenne en poids, indice de polydispersité, degré de polymérisation moyenne viscosimétrique, configuration, isomérisation)

géométrique), ainsi que les différents modes de polymérisation (polymérisation par étapes ou par condensation et polymérisation par addition ou en chaîne (radicalaire, cationique, anionique, par coordination, vivante, radicalaire par transfert d'atomes (ATRP)). L'accent a ensuite été mis sur les techniques de polymérisation (en masse, en solution, en suspension, en émulsion). L'attention s'est ensuite portée sur l'initiation par les amines et les peroxydes, et en particulier l'initiation Redox.

Le chapitre II a été consacré à l'optimisation de l'amorçage par les systèmes redox peroxyde-amines et aux méthodes d'analyses (viscosimétrie, ATR-FTIR, GPC, filature de gel sec et humide et caractérisation mécanique).

Le chapitre III a rassemblé tous les résultats obtenus ainsi que leurs interprétations.

CHAPITRE I :
Revue bibliographique

I. Généralités sur les polymères

Le mot polymère vient du grec et signifie littéralement " plusieurs parties ". Un polymère est considéré comme un matériau contenant de nombreuses unités chimiquement liées les unes aux autres. Dans la nature, il existe de nombreuses substances polymères qui interviennent dans les processus vitaux. Les organismes vivants sont capables de les synthétiser à partir de petites molécules liées par l'activité cellulaire en macromolécules polymères. On les appelle biopolymères. Depuis plus d'un siècle, la technologie chimique produit des polymères synthétiques simples grâce à des réactions de polymérisation de composés chimiques pour la plupart d'origine organique. En raison de la forte augmentation de la production et des applications de ces matériaux, ces dernières années, ils ont remplacé les polymères naturels et même d'autres types de matériaux tels que les métaux et les alliages dans certaines circonstances [1].

I.1. Poids moléculaire

La variable qui définit fondamentalement les propriétés physiques et chimiques d'un polymère est son poids moléculaire qui est déterminé par un grand nombre de variables [2]. Le résultat est l'obtention d'un produit final constitué de macromolécules de différentes longueurs. Il existe donc une distribution statistique plus ou moins étroite des poids moléculaires qui dépend des méthodes de synthèse. Les polymères qui ont cette distribution de poids moléculaire sont appelés poly dispersés. Seules les macromolécules biologiques telles que les protéines et les acides nucléiques synthétisés spécifiquement par les organismes vivants sont mono dispersés puisqu'elles ont un poids moléculaire défini.

Une caractérisation complète du polymère nécessite de connaître exactement la distribution du poids moléculaire dans l'échantillon. Les techniques utilisées pour connaître le poids sont le fractionnement et la chromatographie d'exclusion de taille (SEC), également appelée chromatographie par perméation de gel (GPC). A partir d'eux, on peut trouver des courbes de distribution du poids moléculaire.

I.1.1 Moyenne en nombre

Il existe des méthodes expérimentales qui permettent de mesurer le nombre de molécules d'une masse donnée. On obtient ainsi le poids moléculaire moyen en nombre (M_n), qui correspond aux valeurs obtenues par ébullioscopie, cryoscopie et osmométrie. Toutes ces techniques sont réalisées avec des solutions diluées et les résultats correspondent au nombre de molécules dissoutes dans l'unité de volume de solution (**équation I.1**) :

$$Mn = \frac{\sum N_i \cdot M_i}{\sum N_i} = \frac{\sum \frac{W_i}{M_i} \cdot M_i}{\sum \frac{W_i}{M_i}} = \left(\frac{\sum W_i}{\sum M_i} \right)^{-1} = \left(\sum \frac{\omega_i}{M_i} \right)^{-1} \quad (\text{I.1})$$

1.1.2 Moyenne en poids

D'autres méthodes expérimentales donnent une moyenne pondérée des fractions pondérales de molécules d'une taille donnée, c'est-à-dire le poids moléculaire moyen (M_w), qui correspond aux valeurs obtenues par viscosimétrie de solutions diluées et mesures de diffusion de la lumière (équation I.2) :

$$M_w = \sum \omega_i \cdot M_i = \frac{\sum W_i \cdot M_i}{\sum W_i} = \frac{\sum N_i \cdot M_i^2}{\sum N_i \cdot M_i} \quad (\text{I.2})$$

1.1.3 Indice de polydispersité

L'indice de polydispersité (I_p) d'hétérogénéité est le rapport entre la moyenne en poids et la moyenne en nombre pour un échantillon de polymère et il est utilisé pour mesurer l'étendue de la distribution du poids moléculaire. Les valeurs de l'indice de polydispersité proches de l'unité représentent une grande homogénéité des poids moléculaires, la plage de distribution sera donc étroite. Si les valeurs sont bien supérieures à l'unité, il y a un large écart de poids moléculaires et l'éventail de distribution sera ouvert (équation I.3).

$$I_p = \frac{M_w}{M_n} \quad (\text{I.3})$$

1.1.4 Degré de polymérisation

La masse molaire (M) d'une macromolécule est égale au produit de la masse M_0 du motif élémentaire par le degré de polymérisation (DP) (équation I.4) :

$$M = M_0 DP \quad (\text{I.4})$$

Lorsque l'échantillon polymère est polymoléculaire, on le caractérise par son degré de polymérisation moyen en nombre DP_n , égal au rapport du nombre de motifs élémentaires au nombre total de macromolécules de toutes tailles, contenues dans cet échantillon. S'il existe i espèces de macromolécules, chacune est caractérisée par :

- ✓ son degré de polymérisation DP_i ;
- ✓ sa masse molaire M_i ;
- ✓ Et le nombre N_i de macromolécules qui le constituent.

Le degré de polymérisation moyen en nombre est défini comme la moyenne en nombre des degrés de polymérisation de chaque espèce i (équation I.5) :

$$\overline{DP}_n = \frac{\text{nombre de motifs}}{\text{nombre de macromolécules}} = \frac{\sum_i N_i DP_i}{\sum_i N_i} \quad (\text{I.5})$$

La masse molaire moyenne en nombre est également la moyenne en nombre des masses M_i de chaque espèce i et se déduit du \overline{DP}_n par l'équation I.6 :

$$\overline{M}_n = M_0 \overline{DP}_n = \frac{\sum_i N_i DP_i M_0}{\sum_i N_i} = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i} \quad (\text{I.6})$$

Généralement, les polymères ayant un indice de polydispersité proche de l'unité ont de meilleures propriétés que ceux ayant un indice bien supérieur à l'unité. Dans la même répartition, des espèces de faible poids moléculaire peuvent agir comme plastifiants, adoucissant le matériau et ne contribuant en rien à la résistance mécanique du polymère. De leur côté, les espèces de haut poids moléculaire augmentent la viscosité du polymère à l'état fondu et augmentent ainsi les difficultés des procédés de mise en forme. Pour ces raisons, une attention particulière doit être portée à la caractérisation de la distribution des masses moléculaires d'un polymère.

1.1.5 Moyenne viscosimétrique

Une autre moyenne importante est le poids moléculaire viscosimétrique moyen qui est obtenu en mesurant la viscosité des solutions de polymères et dont l'expression est : (équation I.7) :

$$M_v = \left(\frac{\sum N_i \cdot M_i^{a+1}}{\sum N_i \cdot M_i} \right)^{1/a} \quad (\text{I.7})$$

Où : a est un paramètre compris entre 0,5 et 1.

Les mesures M reposent sur la capacité des macromolécules à augmenter considérablement la viscosité des liquides dans lesquels elles sont dissoutes, même à de faibles concentrations. Pour une même concentration d'un polymère donné, la viscosité augmente avec le poids moléculaire des chaînes. Dans un polymère polydispersé, les poids moléculaires augmentent depuis la moyenne en nombre. La moyenne viscosimétrique représente la valeur moyenne entre le poids moyen en nombre M_n et le poids moyen en poids M_w (équation I.8) :

$$M_n < M_v < M_w < M_z \quad (\text{I.8})$$

Dans le cas des polymères mono dispersés, tous les poids moléculaires moyens sont égaux les uns aux autres et il y aura donc un seul poids moléculaire [3].

I.2. Configuration

La réaction de polymérisation donne des produits, dont les atomes et les groupements atomiques ont un certain ordre et une certaine disposition spatiale qui influencent également de nombreuses propriétés. De cette manière naissent les notions de configuration et de conformation moléculaire d'un polymère [4]. La configuration est l'arrangement établi par les liaisons chimiques de la molécule de polymère qui ne peut être modifié que si lesdites liaisons sont rompues et réarrangées. La configuration est déterminée par le mécanisme et les conditions du processus de polymérisation. La manière dont les atomes sont disposés dans la chaîne polymère peut donner lieu à une division des polymères selon l'aspect général des macromolécules résultantes en linéaires, ramifiées et réticulées .S'il n'y a pas de branches latérales, la chaîne polymère est dite linéaire (Ex : Polyéthylène Haute Densité, HDPE). Les polymères ramifiés ont des chaînes latérales plus ou moins longues le long de la séquence principale qui, à leur tour, peuvent être ramifiées. L'existence d'un nombre plus ou moins grand de croisements fait varier considérablement les propriétés. Ainsi, les élastomères ont un degré de réticulation relativement faible par des ponts soufre conférant au matériau des caractéristiques flexibles et élastiques, tandis que les polymères thermostables présentent une grande rigidité en raison du degré élevé de liaisons entre leurs chaînes. Les polymères permettent un grand nombre de configurations qui peuvent affecter à la fois la disposition des groupements atomiques dans les chaînes principales et latérales. La disposition différente que peuvent avoir les substituants sur les atomes de carbone est appelée tacticité [5].

Il y a trois possibilités :

a. Configuration isotactique :

Elle apparait lorsque tous les substituants principaux, R, sont au-dessus (ou en dessous) de la chaîne principale (Figure I.1).

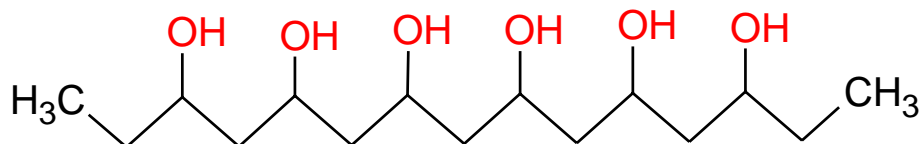


Figure I.1. PVA isotactique

b. Configuration syndiotactique :

Elle apparaît lorsqu'il y a alternance des substituants principaux par rapport à la chaîne principale (Figure I.2).

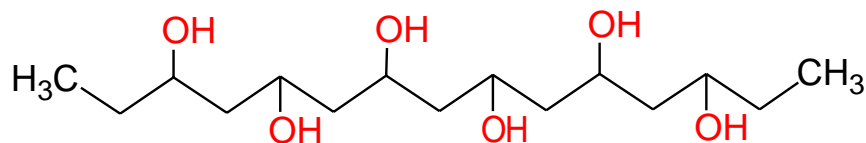


Figure I.2. PVA syndiotactique

c. Configuration atactique :

Elle apparaît lorsque les substituants principaux ne suivent pas une certaine séquence par rapport à la chaîne principale (Figure I.3).

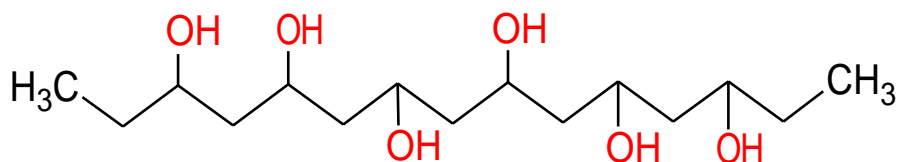


Figure I.3. PVA atactique

Les structures tactiques ont des comportements physiques et mécaniques différents. Ainsi, les structures isotactiques et syndiotactiques sont cristallisables du fait de la régularité de leurs chaînes. Cependant, leur structure cristalline et leur température de fusion ne sont pas les mêmes. De leur côté, les polymères atactiques sont normalement amorphes, sauf si les groupes latéraux sont très petits ou présentent un caractère polaire, auquel cas ils peuvent présenter une certaine cristallinité.

I.3. Isomérisie géométrique

L'isomérisie géométrique la plus importante dans les polymères est la formation des isomères Cis et Trans présents dans les molécules à doubles liaisons. Dans ce type de structures, la transformation d'un isomère en un autre est impossible puisque la double liaison empêche la rotation de la molécule et il faudrait donc qu'elle soit rompue pour que la conversion ait lieu. Dans l'isomère cis, les principaux substituants se trouvent du même côté du plan perpendiculaire au papier qui passe par la double liaison C=C, tandis que dans l'isomère trans, les principaux substituants se trouvent sur les côtés opposés (cis-polybutadiène, trans-polybutadiène). Les structures cis et trans sont cristallisables à l'état pur, bien que leurs points de fusion soient

différents. S'il existe un mélange des deux structures, le polymère résultant aura un faible degré de cristallinité et sera fondamentalement amorphe.

I.4. Synthèse de polymères

Carothers a suggéré la première classification des polymères en deux groupes, les polymères de condensation et les polymères d'addition. Les polymères de condensation sont ceux dont la formule moléculaire de l'unité répétitive (monomère) de la chaîne polymère manque de certains atomes présents dans le monomère à partir duquel elle a été formée, ce qui implique la perte d'une petite molécule (H_2O , HCl , ...), dans chaque étape de la réaction, alors que dans les polymères d'addition, cette perte n'a pas lieu. La distinction originale entre les polymères a ensuite été corrigée par Flory qui a mis l'accent sur les mécanismes par lesquels les polymères se forment sans tenir compte de la perte d'une petite molécule. Ainsi, il a défini les polymères de condensation comme ceux qui sont formés par une réaction, par étapes, de certains groupes fonctionnels. Les polymères d'addition, quant à eux, résultent généralement de réactions en chaîne qui incluent un centre actif. Ainsi, une autre classification est établie en fonction du mécanisme de polymérisation : par étapes et en chaîne [6,7].

I.5. Modes de polymérisation

I.5.1. Polymérisation par étapes (par condensation)

Ce type de polymérisation utilise deux monomères bifonctionnels (ou un monomère avec deux groupes fonctionnels différents) qui réagissent entre eux. La polymérisation par étapes est régie par les lois du hasard car la réaction de condensation a lieu simultanément entre des molécules de monomères, qui produisent des dimères, des trimères, des tétramères, etc. (molécules qui reçoivent le nom général d'oligomères) et de celles-ci avec d'autres formant des macromolécules plus grosses, sans que des différences soient constatées dans les cinétiques et les mécanismes, quelle que soit la taille des molécules réagissantes [8]. Par conséquent, on obtiendra un produit qui n'est pas homogène quant à son poids moléculaire et qui présente une distribution de poids moléculaires qu'il faudra exprimer par des valeurs moyennes.

Pour que la réaction de polymérisation par étapes atteigne des poids moléculaires relativement élevés, les conditions suivantes sont nécessaires :

a) Equilibre stœchiométrique parfait des monomères bifonctionnels. Dans le cas d'un monomère avec deux groupes réactifs différents (par exemple les polyamides dérivés d'acides aminés), la balance stœchiométrique ne pose aucun problème.

b) Haut degré de pureté des monomères, puisque la présence de traces de composés monofonctionnels conduit à l'élimination de la croissance des chaînes.

c) La réaction de condensation ne doit pas présenter d'autres types de réactions et avoir un rendement élevé.

Un exemple de polymérisation par étapes est la réaction d'estérification d'un acide dicarboxylique avec un alcool bifonctionnel pour donner un polyester linéaire. C'est le cas du polyéthylène téréphtalate (PET) formé à partir de la réaction de l'acide téréphtalique avec l'éthylène glycol.

1.5.2. Polymérisation par addition (en chaîne)

Selon la nature du centre actif, on peut classer toute polymérisation en chaîne [9] en :

1.5.2.1. Polymérisation radicalaire : amorçage par **peroxydes**... (source de **radicaux libres**) :

La polymérisation radicalaire implique la polymérisation de monomères en présence d'un radical qui peut attaquer un monomère pour former un radical carbone.

1.5.2.2. Polymérisation ionique :

- 1- Polymérisation cationique** : La polymérisation cationique dont l'initiateur est un acide qui peut générer un carbocation. Amorçage par cation H^+ , ... (source de carbocations).
- 2- Polymérisation anionique** : amorçage par anion Y^- (source de carbanions).

Le mode de polymérisation en chaîne, radicalaire, cationique ou anionique dépend activement des effets inductifs et de résonance des substituants qui modifient la densité électronique de la double liaison.

Les substituants peuvent être divisés en :

- **Electrophiles** :(groupes **-CH₃, -COOR, -CONH₂**)

Ces substituants diminuent la densité électronique de la double liaison, celle-ci présente donc un excès de charge positive. L'attaque chimique peut être réalisée avec des substances anioniques (anionic initiators) pour initier la polymérisation.

- **Nucléophiles** : (groupes **phényle, vinyle, alcoxy, ...etc.**)

Le substituant est un donneur d'électrons et augmente la densité électronique de la double liaison, elle présente donc un excès de charge négative. La polymérisation peut être démarrée, dans ce cas, avec des initiateurs cationiques.

- Il existe des monomères avec des densités électroniques intermédiaires dans la double liaison qui ne peuvent être polymérisés que par voie radicalaire. Cependant, comme les espèces radicalaires ont un caractère électrique neutre, des exigences aussi strictes ne sont pas nécessaires pour attaquer la

double liaison, leur stabilisation se produit donc avec presque tous les substituants, qu'ils présentent ou non un effet inductif.

I.5.2.3. Polymérisation coordinative :

L'amorçage s'effectue par un complexe de métaux de transition.

I.5.2.4. Polymérisation en chaîne vivante :

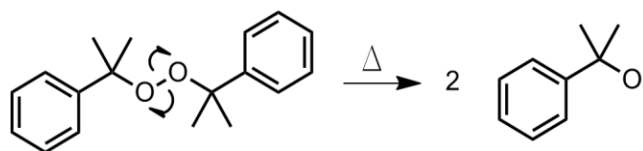
Les centres actifs sont pérennes. Il est possible de les réactiver. De son côté, le degré de polymérisation sera d'autant plus grand que la vitesse de propagation (v_p) sera élevée et que la vitesse de terminaison (v_t) sera faible. Le degré de polymérisation est directement proportionnel à la concentration en monomère et inversement proportionnel à la racine carrée de la concentration en initiateur, en plus de dépendre de la température à travers les constantes cinétiques.

I.6. Polymérisation radicalaire

La polymérisation par les radicaux libres est la plus ancienne méthode de synthèse polymérique [10]. C'est par cette méthode que le **polyéthylène** et le **polypropylène** ont été synthétisés pour la première fois. Il s'agit d'un procédé de polymérisation par lequel un polymère est formé par l'addition successive de blocs de construction **monomères** grâce à la forte réactivité des **radicaux libres**. Les radicaux libres peuvent être formés par un certain nombre de mécanismes différents qui impliquent généralement l'initiation qui est la rupture d'une liaison covalente de molécules. Après sa formation, le radical libre ajoute successivement des unités monomères, rendant constante la croissance de la chaîne macromoléculaire.

La polymérisation par les radicaux libres est une voie de synthèse-clé pour obtenir une grande variété de polymères et de matériaux composites différents. La nature relativement peu spécifique des radicaux libres et leurs interactions chimiques en font l'une des formes de polymérisation les plus polyvalentes disponibles. En mode de polymérisation radicalaire, les initiateurs peuvent être organiques ou inorganiques. Parmi les premiers, on distingue les peroxydes, comme le peroxyde de benzoyle, le peroxyde de dicumyle, et les composés diazo, comme l'azobisisobutyronitrile, qui, une fois décomposés thermiquement, génèrent des radicaux libres très stables [11]. Parmi les initiateurs inorganiques, on distingue les persulfates et les systèmes redox à base de sels métalliques tels que $Fe^{2+}/HO\cdot$, ou à base de peroxydes et d'amines. En polymérisation radicalaire classique, la décomposition de l'amorceur est thermique :

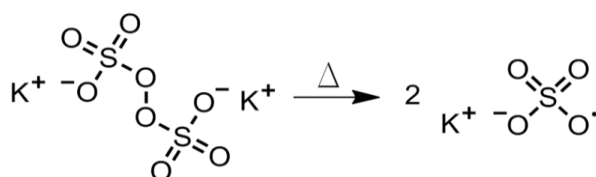
a) Décomposition du peroxyde de benzoyle Bz_2O_2 (Figure I.4)



Radical benzoyloxy

Figure I.4. Décomposition thermique de Bz_2O_2

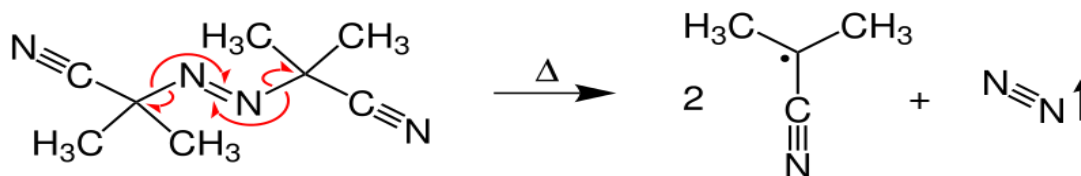
b) Décomposition du peroxydisulfate (utilisé en émulsion) (Figure I.5)



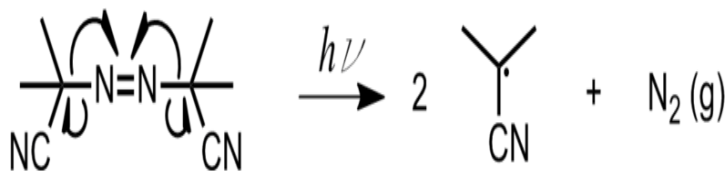
Radical sulfate

Figure I.5. Décomposition thermique de $K_2S_2O_8$

c) Décomposition thermique de l'Azobis-Isobutyronitrile (AIBN) (Figure I.6)

**Figure I.6.** Décomposition thermique de AIBN

d) Décomposition de AIBN par effet de radiation (Figure I.7)

**Figure I.7.** Décomposition de AIBN par effet de radiation

I.6.1 Mécanisme de la polymérisation radicalaire

Il comprend trois étapes :

a) Initiation : La molécule initiatrice se décompose thermiquement, sous l'effet de certains rayonnements ou subit une réaction chimique qui génère des espèces actives. Ces espèces actives peuvent être des radicaux, des anions, des cations ou des complexes de coordination qui donnent leur nom aux différents mécanismes de réaction en chaîne (radicalaire, anionique, cationique et coordination) et initient la polymérisation en s'ajoutant à la double liaison C=C et donnent ainsi naissance à un nouveau radical, anion, cation ou complexe qui poursuit la réaction. De manière générale, l'initiation peut être représentée par la réaction :



b) Propagation : Les espèces actives générées ajoutent une autre unité monomère (M), créant de nouvelles molécules activées. Par la suite, de nouveaux ajouts sont répétés jusqu'à la fin du processus au cours duquel intervient l'étape de terminaison.

Une fois les radicaux R• générés, l'initiation de la polymérisation consiste en l'attaque de R• sur le monomère, qui devient une espèce monomère active.



Le monomère actif interagit avec d'autres monomères et crée de nouvelles espèces actives dont les unités répétitives accroissent progressivement la taille du polymère. En conséquence, la chaîne polymère se développe à l'extrémité où se trouve le centre actif jusqu'à ce qu'elle soit désactivée lors de l'étape finale de terminaison.

c) Terminaison : A ce stade, la croissance de la chaîne macromoléculaire peut se terminer par réaction avec une autre chaîne également en croissance ou avec une autre espèce présente dans le mélange (auquel cas on parle de réaction de transfert), ou encore par décomposition spontanée de l'espèce active.

Il existe deux mécanismes par lesquels le centre actif disparaît :

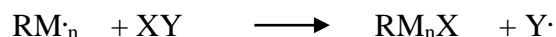
1) Par combinaison : Deux chaînes moléculaires se rejoignent pour donner une seule chaîne plus longue. Il s'agit d'un processus qui se produit sans énergie d'activation puisqu'il implique l'appariement de deux électrons.



2) Par dismutation : Le transfert d'hydrogène d'une espèce active à une autre a lieu, activant les deux, ce qui crée une double liaison chez le donneur d'hydrogène. Il s'agit donc d'un processus avec énergie d'activation dont la vitesse dépend de la température. La contribution de ce mécanisme est d'autant plus importante que la température augmente.

Dans la polymérisation, il peut y avoir aussi une étape de *transfert de chaîne*.

Le **transfert de chaîne** sur un agent ajouté (T), sur une petite molécule présente, sur le monomère, sur le **solvant**, sur le polymère ou sur l'amorceur :



La vitesse de polymérisation est donnée par l'équation **I.9** suivante :

$$r_p = k_1 \cdot [I]^{1/2} [M] \quad (\text{I.9})$$

Dans le cas d'une **polymérisation vivante**, qui est un processus de polymérisation radicalaire, les étapes de terminaison et de transfert n'existent pas.

I.7. Polymérisation cationique et anionique :

I.7.1. Polymérisation cationique :

En raison des difficultés de contrôle de la vitesse de réaction, la polymérisation cationique n'est pas largement utilisée et seule la synthèse du polyisobutène et des éthers polyvinyliques a une importance industrielle.

L'initiation peut avoir lieu par :

1. Attaque d'un cation qui s'ajoute au monomère.
2. En transférant un électron du monomère vers un accepteur approprié, par rayonnement avec suffisamment d'énergie pour rompre la double liaison C=C (principalement ultraviolet lointain et rayonnement γ) [12].

Dans le premier cas, comme initiateurs, on utilise des acides forts (acide sulfurique, acide perchlorique,...etc.) et des acides de Lewis (AlCl_3 , BF_3 ,...etc.), qui forment des composés de coordination ioniques en présence de HCl et HO (cocatalyseurs). L'initiateur (catalyseur) et le cocatalyseur forment le complexe acide qui cède son proton au méthylène chargé négativement sous l'effet des substituants nucléophiles. En général, ce type de polymérisation présente une énergie d'activation négative, avec $E_a = E_p - E_i$ et $E_i > E_p$, où E_a est l'énergie d'activation, E_p l'énergie de l'étape de propagation et E_i l'énergie de l'étape de l'initiation. Cela signifie que la polymérisation sera facilitée lorsqu'elle sera réalisée à basse température. Dans ces conditions, des degrés élevés de polymérisation sont obtenus.

I.7.2. Polymérisation anionique

Dans la polymérisation anionique, comme dans la polymérisation cationique, il n'est pas possible d'établir un schéma cinétique valable de manière générale, puisque le mécanisme réactionnel dépend du système. L'étape d'initiation consiste en la formation d'un carbanion à partir de la double liaison qui peut être obtenue de deux manières [13] :

1. Par attaque d'un composé basique contenant un anion (B) capable de s'ajouter à la double liaison.
2. Par transfert électronique d'un agent donneur au monomère, tel qu'un métal alcalin, qui cède un électron à la double liaison. Le métal alcalin est généralement utilisé dissous dans de l'ammoniac liquide. Il n'y a pas d'étape de terminaison dans ce type de polymérisation. Dans certains cas, il n'y a même pas de réaction de transfert avec le solvant ou avec des substances étrangères qui désactivent le macro-ion. Ce phénomène se produit lorsque des composés organolytiques sont utilisés comme initiateurs, des monomères d'hydrocarbures tels que le styrène et le butadiène, et que la polymérisation a lieu dans des solvants d'hydrocarbures tels que le cyclohexane et le benzène. Dans ces cas, si l'on utilise des réactifs très purs, la réaction se poursuit jusqu'à ce que le monomère soit consommé, laissant des chaînes qui maintiennent leur activité pendant une longue période de sorte que, si du monomère est ajouté ultérieurement, la réaction se poursuit ; Pour cette raison, les polymères sont dits « **vivants** ».

I.8. Polymérisation par coordination

Les réactions de polymérisation stéréospécifiques, dans lesquelles sont utilisés des catalyseurs Ziegler-Natta, constitués d'un sel d'un métal de transition, généralement un halogénure de Ti, Cr, V ou Zr, et d'un activateur organométallique qui est généralement un métal alkyle de l'Al, ou de Sn, sont particulièrement intéressantes [14]. Pour former le catalyseur actif, chacun des composants est dissous dans un solvant inerte et les deux solutions sont mélangées. Le mélange peut conduire à une solution homogène, une pâte ou, le plus souvent, une dispersion hétérogène. Il existe également des catalyseurs à base d'oxydes de métaux de transition (Cr, Mo) dispersés dans un support (alumine, silice, zircone ou rutile) et activés par contact avec de l'air à haute température. Les applications les plus importantes de la polymérisation par coordination sont la synthèse de polyéthylène haute et basse densité, de polypropylène isotactique, de copolymères éthylène-propylène, de 1,4-polybutadiène et de 1,4-cispolyisoprène. Le mécanisme de polymérisation par coordination avec un catalyseur Ziegler-Natta n'a pas été complètement élucidé. Il a été proposé que son centre actif puisse être formé soit par la création d'un complexe bimétallique/catalyseur/activateur (Figure I.8), soit à partir d'un complexe de coordination monométallique (Figure I.9). Cette possibilité est la plus plausible, puisqu'il semble que seul l'halogénure métallique soit indispensable à la polymérisation.

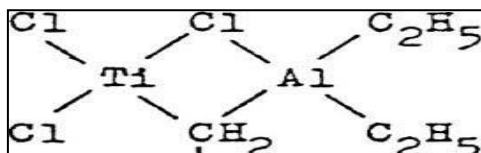


Figure I.8. Catalyseur bimétallique (Ti, Al)

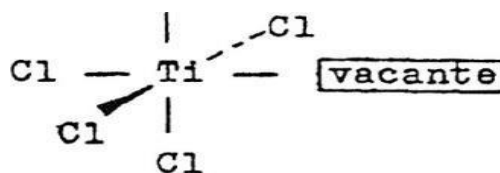


Figure I.9. Catalyseur monométallique (Ti)

La première étape de la polymérisation consisterait en la coordination du monomère par établissement d'une liaison donnant les électrons p de la double liaison du monomère à l'orbitale vide du métal de transition. Dans le cas de la polymérisation du propène on peut voir que dans la réaction, il existe un état intermédiaire dans lequel un carbone non substitué du monomère est lié au métal de transition et l'autre carbone est lié au groupe alkyle (Figure I.10). Pour que la réaction se poursuive, la formation d'un complexe de coordination (Figure I.11) entre la chaîne en croissance, le monomère ajouté et le métal, qui constitue le centre actif ou catalyseur, est nécessaire.

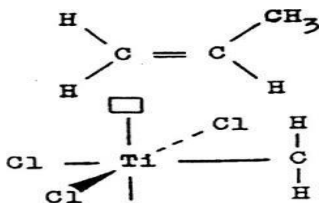


Figure I.10. Attaque du catalyseur sur l'insaturation

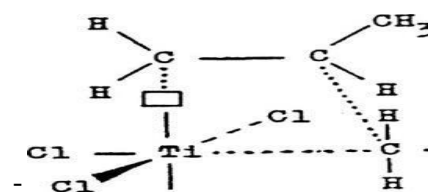


Figure I.11. Complexe de coordination

I.9. Polymérisation vivante (Living polymérisation)

I.9.1. Polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)

Le nom de polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP) vient de l'étape de transfert d'atomes, qui est la réaction élémentaire clé responsable de la croissance uniforme des chaînes polymères. ATRP a été développée en concevant un catalyseur approprié (composé de métaux de transition et ligands), en utilisant un initiateur avec une structure appropriée et en ajustant les conditions de polymérisation, de telle sorte que les poids moléculaires augmentent linéairement avec la conversion et que les polydispersités soient typiques d'un processus vivant [15]. La polymérisation radicalaire contrôlée catalysée par des métaux, médiée par des complexes métalliques Cu, Ru, Ni et Fe, est l'une des méthodes les plus efficaces pour produire des polymères dans le domaine de la polymérisation radicalaire contrôlée (CRP). Parmi les systèmes mentionnés ci-dessus, l'ATRP catalysé par le cuivre, associé à un initiateur d'halogénure organique et à un ligand amine, a suscité davantage d'intérêt. Pour différencier ATRP de la polymérisation conventionnelle initiée par redox et induire un processus contrôlé, le métal de transition oxydé doit

rapidement désactiver les chaînes polymères en propagation pour former les espèces dormantes. Une variété de complexes de métaux de transition avec divers ligands ont été étudiés comme catalyseurs ATRP. La majorité des travaux sur ATRP ont été menés en utilisant le cuivre comme métal de transition. Outre le complexe de cuivre, les complexes à base de, Fe, Ni, Ru, ...etc. ont été utilisés dans une certaine mesure. Le rôle principal du ligand dans ATRP est de solubiliser le sel de métal de transition dans le milieu organique et d'ajuster le potentiel redox et l'halogénophile du centre métallique en formant un complexe avec une réactivité et une dynamique appropriées pour le transfert d'atomes. Le ligand doit se complexer fortement avec le métal de transition. Cela devrait également permettre l'expansion de la sphère de coordination et permettre le transfert sélectif d'atomes sans favoriser d'autres réactions. Les ligands les plus courants pour les systèmes ATRP sont les bipyridines substituées, les alkyldipyridylméthanimes et les amines tertiaires aliphatiques multidentées telles que la N, N, N', N'', N'''-pentaméthyl diéthylène triamine (PMDETA) et la tri-[2-(diméthylamino) éthyl] amine (Me₆-TREN). En plus de ces produits commerciaux, il a été démontré que l'hexaméthyltriéthylène tétramine (HMTETA) permet une meilleure solubilité des complexes de cuivre dans les milieux organiques et des conditions de réaction totalement homogènes.

Dans de nombreux cas, les réactions de polymérisation vivantes sont confondues ou considérées comme synonymes de polymérisations contrôlées. Bien que ces réactions de polymérisation soient très similaires, il existe une distinction entre les définitions de ces deux réactions. Alors que les polymérisations vivantes sont définies comme des réactions de polymérisation dans lesquelles la terminaison ou le transfert de chaîne est éliminé, les réactions de polymérisation contrôlées sont des réactions dans lesquelles la terminaison est supprimée, mais non éliminée, par l'introduction d'un état dormant du polymère [16,17]. Cependant, cette distinction reste controversée dans la littérature. A partir des années 1970, plusieurs nouvelles méthodes ont été découvertes et ont permis le développement de polymérisations vivantes utilisant la chimie des radicaux libres. Ces techniques impliquaient la polymérisation par transfert de chaîne catalytique, la polymérisation médiée par des radicaux libres stables (SFRP), la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP), la polymérisation par transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible (RAFT) et la polymérisation par transfert d'iode. Les processus de polymérisation vivants offrent de nombreux avantages, notamment la capacité de contrôler le poids moléculaire et la polydispersité et de préparer des copolymères séquencés et d'autres polymères d'architectures complexes qui ne sont pas facilement synthétisés à l'aide d'autres méthodologies. Par conséquent, on peut comprendre la volonté actuelle de développer un procédé véritablement efficace qui combinerait les vertus de la polymérisation vivante avec la polyvalence et la commodité de la

polymérisation radicalaire. Cependant, les procédés existants décrits sous la bannière «La polymérisation radicalaire vivante » présentent un certain nombre de défaillances. En particulier, ils peuvent être applicables uniquement à une gamme limitée de monomères, nécessiter des réactives coûteuses ou difficiles à éliminer, nécessiter des conditions de polymérisation spéciales (par exemple des températures de réaction élevées) et présenter des sensibilités aux monomères acides ou protiques. Ce qui a donné l'impulsion à la recherche de méthodes nouvelles et meilleures, la polymérisation redox a permis de remédier à certaines de ces défaillances (basse température de polymérisation, moindres dépenses énergétiques).

Dans la polymérisation radicalaire " vivante " (ou polymérisation radicalaire contrôlée (CRP)), les voies de rupture de chaîne sont sévèrement réduites par rapport à la polymérisation radicalaire (RP) conventionnelle et la CRP peut présenter les caractéristiques d'une polymérisation vivante. Cependant, comme la terminaison de chaîne n'est pas absente, mais seulement minimisée, la CRP ne répond techniquement pas aux exigences imposées par IUPAC pour une polymérisation vivante.

Il existe deux stratégies générales utilisées dans la CRP pour supprimer les réactions de rupture de chaîne et favoriser une initiation rapide par rapport à la propagation. Les deux stratégies sont basées sur le développement d'un équilibre dynamique entre un radical en propagation active et une espèce dormante [18].

La première stratégie implique un mécanisme de piégeage réversible dans lequel le radical en propagation subit un processus d'activation/désactivation (c'est-à-dire polymérisation radicalaire par transfert d'atome ATRP) avec une espèce X. L'espèce X est un radical persistant ou une espèce qui peut générer un radical stable, qui ne peut pas se terminer par lui-même ni se propager, mais ne peut que "se terminer" de manière réversible avec le radical de propagation (de la chaîne polymère se propageant) P*. P* est une espèce radicalaire qui peut se propager (kp) et se terminer de manière irréversible (kt) par un autre P*. X est normalement un nitroxyde, c'est-à-dire TEMPO utilisé dans la polymérisation radicalaire médiée par le nitroxyde (NMRP)) ou une espèce organométallique. Les espèces dormantes (Pn-X) peuvent être activées pour régénérer les espèces actives se propageant (P*) spontanément, thermiquement, à l'aide d'un catalyseur et optiquement [19,20] (Figure I.12).

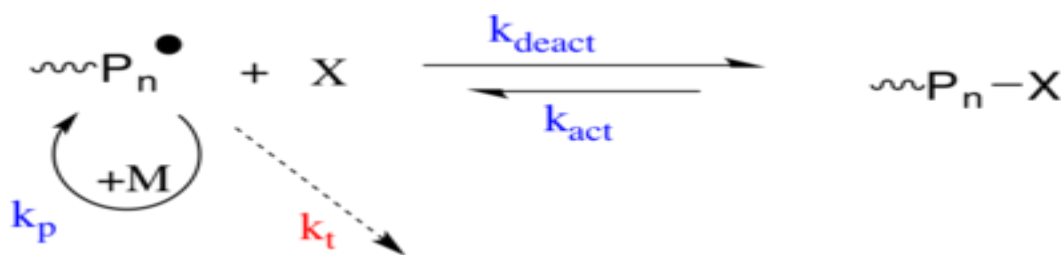


Figure I.12. Formation de l'espèce dormante Pn-X

La deuxième stratégie est basée sur un transfert dégénératif (DT) du radical se propageant entre un agent de transfert qui agit comme une espèce dormante (Figure I.13) (c'est-à-dire une polymérisation par transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible (RAFT)). Les CRP à base de DT suivent la cinétique conventionnelle de polymérisation radicalaire, c'est-à-dire une initiation lente et une terminaison rapide, mais l'agent de transfert (P_m-X ou P_n-X) est présent à une concentration beaucoup plus élevée que l'initiateur radicalaire. L'espèce radicalaire qui se propage subit un échange thermiquement neutre avec l'agent de transfert dormant par transfert d'atomes, transfert de groupe ou chimie de fragments d'addition [19] (Figure I.14).

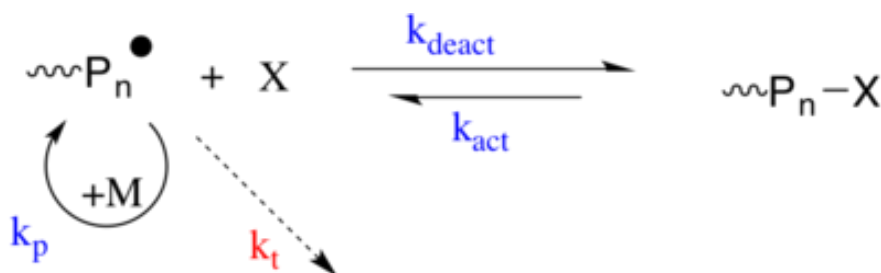


Figure I.13. Transfert de chaîne

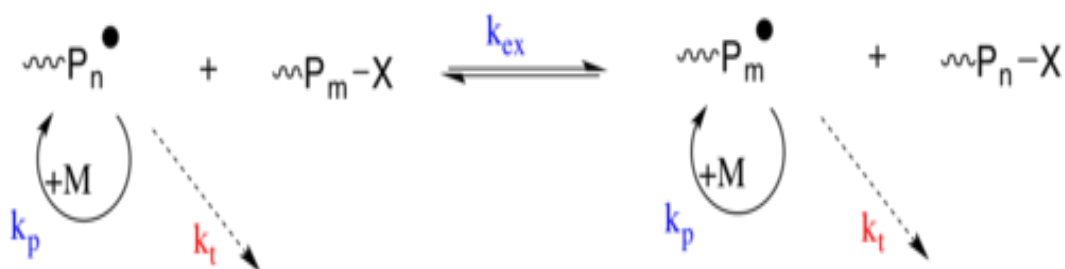


Figure I.14. Echange avec l'agent de transfert

I.10. Techniques de polymérisation

I.10.1. Polymérisation en masse

Le monomère et l'initiateur sont mélangés dans un réacteur qui est refroidi et chauffé selon les besoins. Cette technique présente l'avantage que le polymère est obtenu à l'état pur. Cependant, dans les polymérisations en chaîne, au fur et à mesure de la polymérisation, la masse réactive devient très visqueuse, rendant difficile l'évacuation de la chaleur développée puisque les réactions sont généralement exothermiques. De cette manière, il se crée des zones chaudes qui donnent lieu au phénomène *Trommsdorff-Norrish Effect* (TNE) d'auto-accélération [20], de la réaction sous l'effet de la température, ce qui peut rendre considérablement difficile le contrôle du processus et conduire à une diminution du poids moléculaire et du degré de polymérisation du produit final.

Pour cette raison, les besoins en refroidissement sont importants et la température de réaction doit être maintenue à tout moment aussi constante et uniforme que possible.

Dans la polymérisation en masse par étapes, la réactivité des groupes fonctionnels augmente avec la température, de sorte que la réaction est généralement effectuée avec un apport de chaleur. Dans ce cas, il n'y a pas de risque d'auto-accélération et d'explosion, comme cela se produit en outre en polymérisation car la réaction des groupes fonctionnels impliqués dans la condensation n'est généralement pas exothermique. Cependant, la nécessité d'opérer à des températures élevées réduit son application aux monomères thermiquement stables. Cette technique est utilisée dans la synthèse de polyamides et de polyesters. Dans les deux mécanismes de polymérisation, pour isoler le polymère du monomère n'ayant pas réagi, il est nécessaire d'éliminer le monomère par dévolatilisation sous vide et entraînement à la vapeur [21].

1.10.2. Polymérisation en solution

En plus des réactions, le monomère et l'initiateur sont dissous dans un solvant liquide non réactif approprié. Ses principaux avantages sont une réduction de la viscosité du fluide et une meilleure évacuation de la chaleur produite par le solvant qui dépend de la concentration du monomère dans le solvant. Il a été prouvé que si l'on exprime le taux de polymérisation de manière simplifiée, comme il a été prouvé que des concentrations élevées en monomère augmentent considérablement la vitesse de polymérisation dans le temps (auto-accélération). Ce phénomène (TNE) est dû à l'augmentation de la viscosité du milieu provoquée par la formation de molécules de polymère dans le cas des techniques de polymérisation en solutions concentrées de monomères, ou de polymérisation en masse.

Les principaux inconvénients de la polymérisation en solution comprennent le transfert de chaîne vers les molécules du solvant, ce qui entraîne une diminution du poids moléculaire et l'élimination exhaustive du solvant pour séparer le polymère.

Dans la réaction par étapes, la polymérisation en solution est réalisée à des températures plus basses que la polymérisation en masse, il n'y a donc aucun risque de décomposition thermique des monomères. Cependant, à ces températures, la réactivité des groupes fonctionnels est généralement très faible et, pour accélérer la réaction, on utilise des groupes modifiés plus réactifs que ceux d'origine. Ainsi, à la place des acides dicarboxyliques, les halogénures d'acides correspondants sont utilisés. Lors de sa réaction de condensation avec un groupe amino ou hydroxy, l'acide chlorhydrique est libéré à la place de l'eau [22,23].

1.10.3. Polymérisation en suspension

Dans ce type de polymérisation, le système est biphasique, formé de gouttes de monomères d'un diamètre compris entre 0,01 et 0,5 cm en suspension dans une phase aqueuse. La polymérisation est stabilisée par agitation et ajout d'agents stabilisants de suspension solubles dans l'eau (par exemple alcools polyvinyliques). L'initiateur est dissous dans le monomère, la réaction est donc homogène bien qu'il s'agisse d'un système à deux phases. Pour cette raison, la polymérisation en suspension suit le même comportement cinétique que la réaction en masse. Chaque goutte de monomère est un minuscule mini-réacteur où s'effectue la polymérisation en masse.

Par rapport à la polymérisation en masse ou en bloc, elle présente l'avantage que le milieu dispersant (eau) conserve une viscosité plus faible et relativement constante pendant la polymérisation, de sorte qu'il y ait une meilleure élimination de la chaleur et un meilleur contrôle de la température. Ce procédé est largement utilisé pour produire des polymères tels que le chlorure de polyvinyle, le polystyrène, le polyacrylonitrile et le polyméthacrylate de méthyle [24].

1.10.4. Polymérisation en émulsion

Le système est également biphasique, constitué d'un monomère insoluble et d'une phase aqueuse dans laquelle l'initiateur, de petites quantités de monomère et un agent émulsifiant sont dissous. Le monomère insoluble est dispersé plus finement qu'en polymérisation en suspension grâce à l'ajout d'un agent émulsifiant qui peut être un détergent classique qui réduit la tension superficielle ou d'autres substances telles que les alcools sulfonés, les alcools polyvinyliques [25].

Si l'agent émulsifiant est à la concentration appropriée (dépassé la concentration micellaire critique), ses molécules se rejoignent et forment des groupes ou micelles. Lorsque le monomère insoluble dans l'eau ou partiellement soluble est ajouté au mélange réactionnel, une partie reste dispersée dans l'eau et une autre partie est introduite dans les micelles créées par l'agent émulsifiant. Les molécules émulsifiantes sont regroupées de telle manière que leur extrémité hydrophile (ionique) est orientée vers l'eau et leur extrémité hydrophobe (hydrocarbure) est orientée vers l'intérieur de la micelle (vers le monomère).

Les radicaux initiateurs ($RO\cdot$) sont générés dans la phase aqueuse et initient la polymérisation en attaquant les molécules monomères dissoutes dans l'eau. Avant que les radicaux monomères ainsi formés (MO) puissent croître et devenir insolubles dans l'eau, ils sont capturés par les micelles et se propagent. Commence à ce stade, les micelles deviennent appelées particules de latex. Les particules de latex gonflent avec le monomère jusqu'à une concentration de saturation exprimée en fraction du volume occupé par le monomère (V). V varie généralement de 0,6 à 0,8 pour les monomères solubles dans leur polymère. De nouvelles quantités de monomère provenant de la

phase aqueuse par diffusion sont incorporées dans le latex, maintenant sa concentration de saturation. La phase aqueuse, à son tour, est également maintenue saturée en monomère par la présence de gouttelettes qui agissent comme réserve, ainsi permettant une concentration constante de monomère. Les particules de latex augmentent de taille à mesure que la polymérisation progresse et absorbent un nouveau monomère. Pour rester stabilisés, ils ont besoin d'un nombre croissant de molécules détergentes pour couvrir leur taille croissante. Ces molécules émulsifiantes sont obtenues au détriment de micelles qui n'ont pas encore commencé leur polymérisation. Cela continue jusqu'à ce que la concentration de détergent libre tombe en dessous de la concentration micellaire critique. A ce stade, les micelles inactives disparaissent et aucune particule de latex ne se forme, c'est la fin de la première étape.

A la deuxième étape, les particules de latex continuent de grossir aux dépens du monomère qui reconstitue les gouttelettes. Durant cette étape la vitesse de polymérisation reste constante puisque le nombre de particules ne varie pas et la concentration en monomère à l'intérieur desdites particules est également approximativement constante (le niveau de saturation).

A la troisième étape, la polymérisation progresse en utilisant le monomère qui fait gonfler les particules de latex, c'est la seule réserve disponible. Au fur et à mesure de sa consommation, le taux de polymérisation diminue progressivement [26].

I.11. Initiation radicalaire par interaction de peroxydes et d'amines

Les interactions entre les peroxydes et les amines ont fait l'objet d'un grand nombre d'études qui ont permis de mieux cerner les phénomènes structuraux et les conditions qui influent sur le transfert d'électrons, la formation du complexe amorceur, sa stabilité ,et les paramètres en mesure d'influencer la cinétique de polymérisation [27].

I.11.1 Réaction avec les composés azotés

Dans la réaction entre le peroxyde et les composés azotés, on pense généralement que l'atome d'azote avec une paire d'électrons libres réagit de manière nucléophile avec la liaison peroxyde.

1. Réaction entre peroxyde et amine tertiaire

La réaction entre le peroxyde de benzoyle et la N,N-diméthylaniline a été étudiée de manière approfondie par P.D Bartlett and K. Nozaki [28], Horner *et al.* [29], Imoto *et al.* [30], Walling *et al.* [31], Graham *et al.* [32], Gelissen et Hermans [33], Gambarjan *et al.* [34], Matheson et d'autres pionniers de la polymerization radicalaire amorcée par les systèmes de peroxydes et d'amines. La décomposition induite du peroxyde de benzoyle a été révélée par les études cinétiques de Bartlett et Nozaki [28], et par Cass [35], dans l'éther éthylique. Bartlett et Nozaki ont rapporté que dans les solvants qui n'accélèrent pas sensiblement la décomposition du peroxyde de benzoyle,

ce mécanisme est d'ordre mixte et peut être résolu cinétiquement en une réaction unimoléculaire spontanée et une réaction en chaîne induite par les radicaux, qui est d'ordre supérieur. Ces auteurs ont également étudié la décomposition du peroxyde de benzoyle dans des solvants tels que les éthers, les alcools, les phénols et les amines. Ils ont constaté que le peroxyde de benzoyle se décomposait très rapidement dans tous les phénols testés et que les taux de réaction étaient du même ordre de grandeur que les taux dans les éthers et les alcools. Dans l'alcool éthylique, la décomposition peut être interprétée comme étant du premier ordre par rapport au peroxyde de benzoyle, mais retardée par les produits de la réaction.

Denney *et al.* [36] ont utilisé le peroxyde de benzoyle marqué au ^{18}O , et la réaction avec la dibenzylamine a donné le produit, dans lequel l'atome d'azote de l'amine était lié à l'oxygène du peroxyde. Cependant, dans la réaction avec la diphenylamine, le produit attendu était instable et n'a pas pu être isolé, et le produit de réarrangement a été obtenu.

Selon Horner et Kirmse [29], la réaction de l'aniline avec le peroxyde de benzoyle produit l'azobenzène, l'azoxybenzène, l'amide, l'acide N-phénylbenzoïque, le phénol et l'acide benzoïque.

Il a été démontré qu'un sel de Würster instable de la tétraméthylbenzidine était l'un des principaux produits de la réaction, et un mécanisme a été postulé qui est cohérent avec la cinétique observée, impliquant la tétraméthylbenzidine comme intermédiaire de réaction

L'éther d'origine, le Bz_2O_2 d'origine, le dioxyde de carbone, le butène, le butyraldéhyde, de petites quantités d'alcool butylique, des acides solides, principalement l'acide benzoïque, représentant environ la moitié du peroxyde de benzoyle d'origine, ont été formés à partir de la décomposition du peroxyde de benzoyle dans l'éther n-butylique. Une analyse similaire des produits issus de la décomposition du peroxyde de benzoyle dans l'éther éthylique a montré que moins d'un dixième de mole d'acétaldéhyde était produit par mole de peroxyde de benzoyle. Kharasch, Kane et Brown ont isolé des quantités considérables de n-butyrate d'éthyle et d'isobutyrate d'éthyle à partir de solutions de peroxydes de n-butyryle et d'isobutyryle dans l'éther éthylique, ce qui suggère que les esters dont la composante acide est fournie par le peroxyde d'acyle et la composante alcool par l'éther sont des produits importants de la réaction [37]. Imoto *et al.* [30] ont rapporté qu'en raison de la propriété d'attraction d'électrons du groupe carbonyle du peroxyde de benzoyle, la paire libre d'électrons sur l'azote de l'amine se coordonne avec l'oxygène de la liaison peroxyde, qui est chargée positivement, résultant en un composé complexe. Cependant, comme il n'existe aucune méthode pour démontrer cinétiquement le composé complexe intermédiaire, il est possible qu'il devienne directement le composé initiateur sans passer par le complexe intermédiaire [31]. Le radical benzoyloxy généré lors de la réaction peut initier la polymérisation. De plus, les substituants donneurs d'électrons sur le noyau aromatique des amines ou les substituants attracteurs d'électrons sur les peroxydes de benzoyle favorisent la réaction, et dans ce dernier cas, la constante de vitesse de réaction du second

ordre est celle de Hammett. La valeur est de +0,18 (dans le benzène, 57°C) [30]. Dans l'amine PhNR₂, la chaîne alkyle R est éthyle. La réaction est rapide pour le monobutyle et le méthyle, mais lente pour le monodécyle et le monododécyle. Cette différence s'explique par l'encombrement stérique de la chaîne alkyle. Selon Walling *et al.*[31], la réaction entre le peroxyde de benzoyle et la N,N-diméthylaniline est rapide à 0°C. Elle est environ 60 fois plus rapide dans la lysine que dans l'acétone. Selon Matheson [38] il a été démontré que la réaction de la N,N-diméthylaniline avec le peroxyde de benzoyle présente une cinétique complexe. Les vitesses de décomposition du peroxyde observées entre 0° et 25 °C pourraient être décrites par la relation (équation I.10) :

$$-d[P]/dt = k_a [A][P] + k_b [A]^{1/2} [P]^{3/2} \quad (I.10)$$

I.11.2 Réaction avec les hydroperoxydes

Le peroxyde d'hydrogène oxyde les amines tertiaires en oxydes d'amines. Bien que C. W. Capp *et al.* [39] aient souligné que les hydroperoxydes sont facilement réduits en alcools par les amines, De La Mare [40] a signalé que la réaction est assez complexe. Par exemple, dans la réaction entre n-propylamine et hydroperoxyde de tert-butyle (environ 80° C), en plus du tert-butanol, le 2-méthyl-2-penténal et la di-n-propylamine sont produits. De même, lors de la réaction avec la diisopropylamine, le tert-butanol, de l'acétone et de l'isopropylamine sont produits et lors de l'oxydation de la 4-méthyl-2-pentylamine, de l'ammoniac, de l'eau avec N-(4-méthyl-2-pentylidène)-4-méthyl-2-pentylamine Me₂CHCH₂CMe=NCHMeCH₂CHMe₂. Le mécanisme reste encore non élucidé.

I.11.3 Réactions des peracides avec les amines

Les réactions dans lesquelles les peracides oxydent les amines tertiaires en oxydes d'amines avec des rendements élevés sont bien connues et ont également été utilisées en synthèse chimique. Toutefois, l'oxydation des amines primaires, comme l'aniline, est bien entendu assez complexe. L'acide peracétique oxyde l'aniline en présence de carbonate de sodium pour produire de l'azoxybenzène et du nitrobenzène [41]. Lefort *et al.*[42] ont obtenu principalement de l'azoxybenzène et de petites quantités de nitrobenzène et d'azobenzène par oxydation de l'aniline avec de l'acide perlaurique. Emmons [43] a remarqué la grande capacité d'oxydation de l'acide trifluoroperacétique et a tenté d'oxyder diverses amines en l'utilisant. Par exemple, l'aniline peut être convertie en nitrobenzène, la 2-toluidine en nitrotoluène, la N-méthylaniline en nitrobenzène et la 2,4,6-tripromaniline en 2,4,6-tripromnitrobenzène avec un rendement élevé. Bien que l'oxydation des amines secondaires par les peracides ait été peu étudiée, il a été rapporté que l'acide

perbenzoïque oxyde respectivement la diphénylamine ou la N,N-diphénylhydroxylamine en oxyde de diphénylazote Ph_2NO avec des rendements élevés. Ce radical a été isolé sous forme de cristal [44].

1.11.4. Réaction avec les composés du phosphore

La réaction entre le peroxyde et les composés du phosphore se déroule généralement de manière non radicalaire. Horner *et al.* [45], Hendrickson *et al.* [46] ont observé que divers peroxydes oxydent la triphénylphosphine ou la triéthylphosphine en oxyde de phosphine correspondant. Cette réaction est rapide pour les peroxydes, hydroperoxydes et peresters de diacyle, et lente pour les peroxydes de dialkyle. L'oxydation du triéthylphosphite par l'hydroperoxyde se déroule également rapidement [47]. En ce qui concerne le mécanisme, Horner et ses collègues ont suggéré que la paire isolée d'électrons de la phosphine attaque le peroxyde par une attaque nucléophile. De plus, Greenbaum *et al.* [48] ont démontré que la phosphine attaque l'atome d'oxygène de la liaison peroxyde dans le peroxyde de benzoyle en utilisant du peroxyde marqué au ^{18}O [49]. Les effets de divers solvants sur les constantes de vitesse ont également été étudiés. De plus, le taux d'oxydation avec l'acide perbenzoïque était plus rapide que celui de l'oxydation du sulfure de monocyclodibenzyle avec du peroxyde d'hydrogène (à $49,8^\circ\text{C}$). 107 fois plus rapide qu'avec l'oxyde d'hydrogène. Comme prévu, le taux d'oxydation n'est pas lié à la conductivité du solvant, et plus le solvant est rapide, plus il cède facilement des protons au peroxyde d'hydrogène et forme des liaisons hydrogène. Par conséquent, des mécanismes d'acide sans contact, et avec contact, ont été proposés [50].

1.11.5. Réaction du peroxyde de phtaloyle

Le peroxyde de phtaloyle présente diverses réactivités différentes des autres peroxydes de diacyle, tels que le peroxyde de benzoyle, probablement en raison de sa structure cyclique. La réaction du peroxyde de phtaloyle avec diverses oléfines a également été étudiée, et la vitesse était une réaction du second ordre proportionnelle aux deux réactifs. Elle est considérée comme une réaction intermoléculaire plutôt qu'une réaction radicalaire. De plus, lors de la réaction avec le cyclohexène, du phtalate acide de 2-cyclohexényle est principalement produit.

Lorsque la polymérisation est réalisée en utilisant un monomère vinylique comme initiateur, il est possible que l'hydroperoxyde non seulement subisse une décomposition radicalaire de manière monomoléculaire, mais réagisse également directement avec le monomère vinylique pour initier la polymérisation par une réaction qui génère des radicaux de manière bimoléculaire. Tobolsky *et al.* [51] ont récemment révélé l'interaction de l'hydroperoxyde de cumène avec des monomères vinyliques. Les hydroperoxydes non seulement se décomposent seuls dans le solvant, mais

interagissent également avec le solvant pour se décomposer et générer des radicaux. Cependant, dans la décomposition primaire de l'hydroperoxyde de tert-butyle en solution, l'énergie d'activation dépasse de loin 30 kcal/mol et le facteur de fréquence est également important. Par conséquent, en interagissant avec les monomères vinyliques, les hydroperoxydes et les peracides peuvent également activer l'énergie d'activation nécessaire à leur décomposition. [52]. JWL Fordham *et al.* [53] ont analysé le taux de polymérisation du vinyle dans une solution utilisant l'hydroperoxyde de cumène comme initiateur et ont découvert que l'hydroperoxyde de cumène ne se décompose pas de manière mono moléculaire, mais forme des radicaux par des réactions bi moléculaires avec des solvants ou des monomères. Il a été confirmé qu'il générerait et initierait la polymérisation. Le facteur important régissant cette réactivité est sa stabilité électronique plutôt que la stabilité de résonance du radical. Il est considéré comme étant de type donneur. Par conséquent, les auteurs ont considéré que la structure de transfert de charge des radicaux vers le peroxyde contribuerait au processus réactionnel de décomposition induit par le peroxyde.

1.11.6. Décomposition induite des peroxydes

Swain *et al.* [54] ont été les premiers à proposer un modèle pour le mécanisme de décomposition induite par le peroxyde. Pour expliquer la susceptibilité du peroxyde de benzoyle à la décomposition induite dans l'éther éthylique, ils ont considéré qu'une structure de résonance polaire impliquant un transfert d'électrons du radical au peroxyde contribue à la stabilisation de l'état de transition, ont suggéré que le peroxyde de benzoyle pourrait être un accepteur d'électrons en raison de son groupe carbonyle. De plus, le peroxyde de benzoyle avec des substituants attracteurs d'électrons, tels que le groupe nitro, est susceptible d'être décomposé car le groupe nitro peut également contribuer à la structure de transfert d'électrons. Cependant, les radicaux donneurs d'électrons, tels que les radicaux générés à partir d'éthers et d'alcools, ont une réactivité élevée. Imoto *et al.* [30] ont rapporté que la réaction entre le peroxyde de benzoyle et la N,N-diméthylaniline est telle que la paire d'électrons libres sur l'atome d'azote de l'amine se coordonne avec l'atome d'oxygène de la liaison peroxyde du peroxyde de benzoyle, et il a été supposé que l'atome d'oxygène de la liaison peroxyde du peroxyde de benzoyle porte une charge partielle positive en raison de la propriété d'attraction d'électrons du groupe carbonyle. Cette hypothèse est contraire à celle de Swain *et al.* selon laquelle l'atome d'oxygène de la liaison peroxyde dans le peroxyde de benzoyle porte une charge partielle négative (δ^-) quel que soit le type de substituant. La différence entre ces deux hypothèses s'inverse complètement lorsqu'on considère le mécanisme de décomposition mono moléculaire du peroxyde de benzoyle [55].

Swain *et al.* [54] et Imoto *et al.* [30] ont proposé des interprétations sur la stabilité du complexe radical RC (=O)OOHR' afin d'expliquer les propriétés d'acceptation d'électrons des peroxydes. Le fait que le peroxyde présente un fort effet oxydant sur divers réactifs correspond au fait que le peroxyde lui-même est riche en capacité d'accepter facilement les électrons, et donc les liaisons peroxydes ont des orbitales moléculaires qui peuvent facilement accepter les électrons, orbitale antiliante de la position vacante de la liaison oxygène-oxygène. Au cours du processus de décomposition du peroxyde induit par les radicaux, à mesure que le réactif s'approche, l'interaction se produit principalement entre l'orbitale occupée la plus élevée du radical à laquelle appartient l'électron non apparié et l'orbitale antiliante de ce peroxyde, et cela peut être exprimé comme la résonance des structures.

La résonance aidera à réduire la force de réaction entre les deux réactifs. Par conséquent, dans l'état de transition de la réaction, les diverses structures contribuent à la résonance, donc l'état de transition sera stabilisé. La formule de structure de résonance est la formule de Lewis. Cela s'écarte de l'octet, mais il n'y a aucun problème avec l'idée de la méthode orbitale moléculaire. La diminution d'énergie due au transfert de charge dans ce système est due à la diminution de l'énergie des deux orbitales principalement impliquées, à savoir l'orbitale la plus occupée du radical et l'orbitale antiliante du peroxyde [56]. Par conséquent, plus le niveau d'énergie de l'orbite de l'électron non apparié du radical est élevé, plus l'interaction due au transfert de charge est importante et plus l'énergie du système réactionnel est stabilisée. La présence d'un gros substituant près du centre du radical et la réduction de la densité électronique au centre du radical dans un système conjugué réduisent chacune le chevauchement entre l'orbitale du radical et l'orbitale vacante du peroxyde, affaiblissant ainsi la réactivité du peroxyde de benzoyle. Les peroxydes de benzoyle substitués sont sensibles à la décomposition induite par les radicaux lorsque le substituant accepte les électrons, car ce type de substituant abaisse le niveau d'énergie de l'orbitale antiliante de la liaison peroxyde. Même si l'électron non apparié possède une énergie élevée, sa tension d'ionisation peut être faible. De tels radicaux ont une faible activité dans les réactions où la stabilité de résonance est un facteur efficace, mais sont considérés comme actifs dans les réactions où le donneur d'électrons est efficace. Lorsqu'on considère la réactivité des radicaux, la stabilité de résonance des radicaux a souvent été considérée comme un facteur fondamental, mais la décomposition induite des peroxydes en est différente. Si l'on considère la réaction entre le peroxyde de benzoyle et la N,N-diméthylaniline, le fait que le groupe électro-attracteur du premier [30], ou le groupe donneur d'électrons de la seconde [57] favorise la réaction est similaire au fait que la réaction de la liaison peroxyde dans le premier cas favorise la réaction, ce qui peut s'expliquer par une diminution du niveau d'énergie entre les deux réactifs due à une diminution du niveau d'énergie de l'orbitale de liaison et, dans le second cas, par une augmentation du niveau

d'énergie de l'orbitale de liaison paire sur l'atome d'azote de l'amine. De nombreuses réactions peuvent s'expliquer de la même manière. En particulier, les peracides sont des acides forts contre divers réactifs anionoïdes. Cette réactivité est causée par la diminution du niveau d'énergie de l'orbitale accepteuse d'électrons de la liaison peroxyde due au groupe carbonyle. Dans l'oxydation du polyène, l'analyse de la loi de Hammett montre qu'il existe une contribution supplémentaire de résonance dans l'état de transition [58]. On pense que cela indique la contribution de la structure de transfert de charge dans l'état de transition. Dans la réaction d'oxydation avec les peroxydes, des effets de contact acide sont observés, mais cela est également dû à l'addition ou à la coordination de molécules d'acide ou d'ions hydrogène avec des molécules de peroxyde [59].

I.12. Polymérisation redox

Depuis la naissance au hasard de la Polymérisation Redox (RP) en Allemagne, en 1937, les premiers pionniers (RGR Bacon, FA Bovey, IM Kolthoff, ...) cités dans des références notoires [60-63] ont mis en avant ses atouts indéniables (facilité d'application, énergie gains économiques, protection de l'environnement) qui sont devenus des vecteurs de progrès puissants en matière de recherche scientifique et technologique. De nouveaux pionniers de la RP ont jeté les bases de l'établissement de nouveaux concepts de bioactivité dans lesquels les mécanismes de la RP jouent un rôle clé dans l'élucidation et la quantification des phénomènes biologiques, chimiques et biochimiques [64-67]. Deux périodes marquantes conditionnent l'évolution de la RP, les années autour de 1955 et les années autour de 1975, qui marquent deux tournants décisifs dans son histoire. Ces deux périodes-clés sont synonymes du passage de l'Initiation Redox à base de Sels Métalliques (RMSI) à l'Initiation Redox à base de Peroxydes et d'Amines (APRI) par l'utilisation d'alkyles ou d'arylalkylamines et de peroxides. Les Systèmes d'Initiation Redox (RIs) sont entrés dans la phase la plus efficace et la plus prolifique de son histoire grâce à l'avènement de l'utilisation de substances organiques pures qui ont converti la RP en un outil puissant pour la synthèse de biomatériaux écologiques et biocompatibles [68-72]. APRI a mis en évidence les métabolismes biologiques redox fondamentaux de la vie [73,74]. Le lien entre échange redox et notion d'oxydation sous stress est donc établi, ce qui permet aux sœurs jumelles Médecine Redox et Biologie Redox de progresser désormais à grande vitesse [75,76]. La médecine redox est le nouveau tremplin qui attire des centaines de scientifiques pour réaliser des technologies de diagnostic en mettant en œuvre la signalisation redox liée à l'apparition de radicaux libres, via des biomarqueurs redox comme intermédiaires-clés [77-80]. L'innovation APRI a boosté le domaine de la polymérisation à basse température (polymérisation douce) et a ouvert une large porte au contrôle des matériaux HMW dans la plage de 0 à 30°C, raison pour laquelle elle a été propulsée à l'avant-garde des processus de polymérisation durables, ecofriendly et non dangereux [60-62, 81-83]. Mais le plus grand défi de

APRI réside dans la grande efficacité permettant d'améliorer la linéarité de la chaîne, même en augmentant le poids macromoléculaire. Ce phénomène caractéristique augmente fortement les propriétés rhéologiques de PVAc sans surcharger la chaîne macromoléculaire par des chaînes de ramification indésirables. P. Garra *et al.* [84] et M. Göktaş *et al.* [85] ont mis en avant l'utilisation de systèmes d'initiation Redox (RIS). Selon N. Casado *et al.* [86], la percée des polymères redox dans les secteurs de l'énergie et de la médecine leur donne accès aux activités des biocapteurs ainsi qu'à la sensibilité aux espèces réactives de l'oxygène (ROS) et aux espèces réactives de l'azote (RNS) [87] qui sont des intermédiaires clés dans les métabolismes biologiques, en particulier la formation de radicaux libres. Musgrave III *et al.* [88], participent à l'élucidation de la nature de l'impact des amines sur le peroxyde oxydant, en prouvant la supériorité de l'efficacité des arylamines tertiaires comme accélérateurs réducteurs par rapport aux alkyles, di alkyles ou tri alkylamines.

La boîte noire qui gère les performances de RP est sans aucun doute l'étape cruciale de l'**Effet Trommsdorff-Norrish (TNE) ou Gel Effect (GE)** [89,90] caractérisé par son paramètre spécifique *Gel Time* (GT). La nature des RIs mis en œuvre, et les TNE générés donnent accès aux propriétés fondamentales du PVAc ciblé, notamment l'atteinte de hauts poids moléculaires (HMW) et l'amélioration de ses propriétés rhéologiques et physico-chimiques [91-97]. Les essais réalisés au cours de cette étude sur l'utilisation de la Monoéthanolamine (MEA), de la Diéthanolamine (DEA), de la Triéthanolamine (TEA) et de la Diméthylaniline (DMA) comme accélérateurs du peroxyde de benzoyle ont montré un TNE d'intensité variée, notamment dans l'utilisation des alkylamines, avec un GT assez réduit (en moyenne 2 heures). En revanche, celles réalisées avec le système Bz₂O₂/Phényl diéthanolamine (Bz₂O₂/PhDEA) ont développé un GT plus étalé (5 heures), phénomène qui établit un mécanisme de contrôle cinétique qui confère de meilleures performances rhéologiques, les raisons qui ont motivé notre utilisation de Bz₂O₂/PhDEA au cours de cette étude [98-100]. De nombreux auteurs ont souligné le rôle fondamental de la viscosité dans le sens où elle constitue une base-clé de données capable de suivre les propriétés rhéologiques des matériaux [101,102]. Dans ce contexte cette étude fournit un ensemble de valeurs numériques des viscosités du PVAc via une analyse viscométrique (Ubbelohde), à laquelle s'ajoute une étude plus élaborée basée sur une analyse GPC de six espèces macromoléculaires de PVAc (E₂, E₃, E₄, E₅, E₆, E_f) prélevés dans le milieu réactionnel lors de la polymérisation redox douce. E_f est le résultat du mélange de E₂, E₃, E₄ et E₅, E₆ dans des proportions équivalentes. La viscosité E_f est donc la viscosité moyenne de tous les échantillons prélevés du milieu réactionnel. Les résultats de cette analyse GPC permettent d'établir une relation entre le taux de conversion, le temps de polymérisation et la viscosité à différentes étapes de la polymérisation [80, 81, 89, 90]. PVAc est un biomatériau poreux hydrophobe. Le développement de modèles et la fabrication de biomatériaux nécessitent en fait un

processus itératif lié à une conception globale [88]. La corrélation entre viscosité, MWD et porosité contrôle la structure-propriété-fonction des matériaux organiques poreux et constitue une Analyse Exploratoire des Données (EDA) [103-106] dont l'exploitation conduit à la modélisation de matériaux poreux aux propriétés performantes utilisables comme membranes et matériaux de bio-ingénierie. Par conséquent, l'analyse GPC est un portail clé dans le Machine Learning (ML) et d'autres algorithmes appelés à évaluer la porosité et la taille des particules afin de parvenir à une conception de pointe de matériaux à base de PVAc [104-106].

I.13. Le polymère PVA

PVA est un polymère soluble dans l'eau, blanc ou jaunâtre, granulaire ou pulvérulent, stable et non toxique. PVA hydrosoluble est une excellente fibre fonctionnalisée verte, un portail du génie biologique. Il a une température, une résistance et un allongement solubles dans l'eau idéaux, mais présente également une bonne résistance aux acides, aux alcalis et à la chaleur sèche. Il est insipide, non toxique après avoir été dissous dans l'eau. La solution aqueuse est incolore, transparente ou légèrement jaune-bleu. Elle est écologique, peut être complètement dégradée par les micro-organismes naturels après utilisation et produit finalement du dioxyde de carbone et de l'eau [107-110]. Deux facteurs déterminent fortement les propriétés du PVA : le degré de polymérisation et le degré d'hydrolyse (ou saponification). Une large gamme de valeurs de degré de saponification du PVA donne accès à un large éventail de ses formes physiques stables : solution, slime, éponge, hydrogel, film, forme granulaire, poudre et fibre. La polyvalence du PVA agit comme un programme concerté qui transforme le PVA en un matériau bio-intelligent et l'un des vecteurs les plus prometteurs dans le domaine des processus humains de haute performance [111-112]. Cet atout majeur de polyvalence fait du PVA un outil capable d'être intégré dans les programmes modernes d'ingénierie biomédicale, également appelés méthodologies de conception bio sourcée [113-115], ou Set-Based Design (SBD), qui est une méthode de conception complexe, qui permet d'obtenir des systèmes robustes tels que l'ingénierie basée sur les modèles (MBE)/Model-Ingénierie des systèmes basée (MBSE) [116], avec un cadre intégré, utilisant de nouvelles ressources de données pour capturer des connaissances grâce à l'utilisation de logiciels de processus technologiques et concentrer l'analyse de la recherche pour optimiser une conception pour la fabrication de biomatériaux durables, intelligents et bio-inspirés pour les prochaines décennies [117-119]. PVA répond à la valorisation de diverses propriétés de biomatériaux naturels ou synthétiques par addition ou par mélange afin de répondre aux enjeux de nouveaux horizons : biocompatibilité, biodégradabilité, hygrométrie, résistance chimique, résistance thermique. Les charges polymères courantes utilisées pour le mélange avec le PVA sont des matériaux naturels dégradables tels que l'agar [120], la carraghénane [121], le chitosane [122], la gélatine [123], l'alginate de sodium [124],

la cellulose [125], l'amidon thermoplastique (TPS) [126,127], glycérol [128], urée [129], qui font partie des nouveaux programmes mondiaux à long terme pour la gestion des énergies renouvelables et durables et la protection de l'environnement [130-132]. Selon la Food and Drug Administration (FDA) des États-Unis, PVA est sûr et répond aux conditions de biocompatibilité dans le métabolisme humain. En particulier, il se dissout dans le corps humain et ses cristallites peuvent être évacuées par clairance rénale [129, 133-135]. PVA est un matériau non dangereux selon la norme américaine pour l'étiquetage de précaution des produits chimiques industriels dangereux [136]. Il se distingue fondamentalement des autres biomatériaux connus par sa capacité à être minéralisé par des micro-organismes fortement recommandés dans la production d'herbicides, d'engrais, de pesticides, de détergents, dans les industries de l'emballage [137-139]. Alors qu'une souche bactérienne, *Pseudomonas O-3*, dégrade complètement PVA en carbone et en énergie, l'action synergique de *Pseudomonas sp*, et les bactéries VM15C et *P. putida VM15A* contribuent à la dégradation et au métabolisme de PVA pour un usage spécifique [140]. Améliorer les propriétés mécaniques en augmentant les performances de contrainte maximale et de module de Young grâce à l'utilisation de fibres à base de PVA en génie biomédical, en Composite Cimentaire technique (ECC) ou en Composites Cimentaires renforcés de Fibres (FCC) [141] sont des sujets importants qui devraient permettre de développer des matériaux verts à la fois écologiques, et durables [142-146]. Yao, X. *et al.* ont découvert que les fibres PVA présentent une résistance élevée et un module d'élasticité élevé (supérieur à 1 000 MPa et 30 GPa, respectivement), des critères très appréciés pour la fabrication des FRCC, tandis que Xinqiu Hong *et al.*, ont trouvé pour les fibres PVA préparées par le procédé de filage de gel sec et humide, en tant que matériaux concrets, que les valeurs de résistance à la traction (σ) et de module de Young (E) sont égales à 1,73 GPa et 40,02 GPa respectivement [146]. La fabuleuse expansion de SBD s'articule autour de la gestion des propriétés mécaniques [147]. Les principales caractéristiques impliquées en mécanobiologie, notamment la résistance à la traction, le module de Young, la plasticité, l'allongement des biomatériaux biodégradables tels que PVA, PLA, PGLA, la cellulose, constituent une base de données stratégique à exploiter pour l'ingénierie informatique de conception [148]. La polyvalence de PVA (moyenne viscosimétrique (Mv) = $2,5 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-5}$) place le domaine d'utilisation de PVA comme fibre textile respectivement dans les gammes [0,3-1,2] GPa, [3-30] GPa, versus son σ et E, tandis que sa déformation sous contrainte (ε %) ne peut excéder 7%. Dans un tel cas, le rapport d'étirement (Draw Ratio) varie de 19 à 26, et E peut être amélioré jusqu'à 58 GPa si la gélification par solvant de PVA est remplacée par de l'azote liquide ou du dichlorométhane à très basse température. Dans le même temps, ε % ne dépasserait pas 6%. Ces conditions satisfont aux exigences d'utilisation de PVA comme fibre prothétique ou comme ligature osseuse [149]. Yoshito Ikada *et al.* [150] ont rapporté que la suture chirurgicale faite de fibres à

base de PVA répond à des conditions spécifiques, les paramètres moyens sont définis comme $\sigma \geq 6$ g/d ($\sigma \geq 760$ MPa), $E \geq 120$ g/d ($E \geq 15,25$ GPa), $\varepsilon \leq 7\%$. Dans une autre étude consacrée à l'utilisation de la fibre PVA dans des applications orthopédiques, Ikada Yoshito *et al.* rapportent que σ et ε évoluent respectivement dans les plages [12-25] g/d ($1520 \text{ MPa} \leq \sigma \leq 3167 \text{ MPa}$) et [3,5-6] % [151-152].

Les polymères redox répondent aux exigences de nouvelles stratégies de développement d'échafaudages 3D renforcés de propriétés à hautes performances qui ouvrent des champs d'accès aux technologies d'ingénierie tissulaire, de biocapteurs et d'administration de médicaments [153-155]. La polymérisation redox (RP) a mis en lumière le domaine de la polymérisation à basse température et a ouvert une large porte au contrôle des matériaux HMW dans la plage de 0 à 30°C, raison qui a propulsé la RP à l'avant-garde des processus de polymérisation durables, respectueux de l'environnement et non dangereux. Les avantages typiques de PVAc sont la flexibilité, la formabilité et la faible densité. Mais le plus grand défi de RP réside dans la grande efficacité nécessaire pour améliorer la linéarité de la chaîne, même en augmentant le poids macromoléculaire. Ce phénomène caractéristique accroît les propriétés rhéologiques de PVAc sans surcharger la chaîne macromoléculaire par des chaînes de ramification indésirables. Néanmoins, le monomère correspondant au PVA, l'alcool vinylique, est chimiquement instable. Par conséquent, le point de départ du monomère approprié pour le PVA est l'acétate de vinyle VAc [156]. P. Garra *et al.* et M. Göktaş *et al.* ont mis en évidence l'utilisation d'initiateurs redox et la polymérisation redox [131,147]. Selon N. Casado *et al.* [133], la percée des polymères redox dans les secteurs de l'énergie et de la médecine leur donne accès aux activités des biocapteurs ainsi qu'à la sensibilité aux espèces réactives de l'oxygène (ROS) et aux espèces réactives de l'azote (RNS) [157] qui sont des intermédiaires clés dans les métabolismes biologiques, en particulier la formation de radicaux libres. Musgrave III *et al.* [135], entreprendre en tant que pionnier dans l'élucidation de la nature de l'impact des amines sur le type de peroxyde, leur étude prouve la supériorité de l'efficacité des arylamines tertiaires comme accélérateurs réducteurs par rapport aux peroxydes, en particulier le peroxyde de benzoyle. La médecine redox est le nouveau tremplin qui attire des centaines de scientifiques pour réaliser des technologies de diagnostic en mettant en œuvre la signalisation redox liée à l'apparition de radicaux libres, via des biomarqueurs redox comme intermédiaires clés [124,125].

Références bibliographiques

- [1] Zhao, Y. (n.d.). Chimie des polymères CHM 504. Université de Sherbrooke.
<https://www.zhao.recherche.usherbrooke.ca/cours/chm504.htm>
- [2] Wypych, G. (2012). Handbook of Polymers. ChemTec Publishing.
<https://doi.org/10.1016/C2011-0-04631-8>
- [3] Mishra, M., & Yagci, Y. (Eds.). (2013). Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization, Process, and Technology (2nd ed.). CRC Press.
- [4] Mark, J. E., & Flory, P. J. (1965). The configuration of vinyl polymers. Experimental results. *Journal of the American Chemical Society*, 87(7), 1423-1429.
- [5] Natta, G. (1967). Isotactic and stereoisomeric polymers. In *Stereoregular Polymers and Stereospecific Polymerizations* (pp. 140-177). Pergamon.
- [6] Flory, P. J., Mark, J. E., & Abe, A. (1966). Random-coil configurations of vinyl polymer chains. The influence of stereoregularity on the average dimensions. *Journal of the American Chemical Society*, 88(4), 639-650.
- [7] Fontanille, M., & Gnanou, Y. (2013). Chimie et physico-chimie des polymères (3rd ed.). Dunod.
- [8] Yang, P., Wang, T., Zhang, J., Zhang, H., Bai, W., Duan, G., ... & Li, Y. (2023). Manipulating the antioxidative capacity of melanin-like nanoparticles by involving condensation polymerization. *Science China Chemistry*, 66(5), 1520-1528.
- [9] Bawn, C. E. H., & Ledwith, A. (1962). Stereoregular addition polymerisation. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 16(4), 361-434.
- [10] Tidwell, T. T. (2012). *The History of Free Radical Chemistry*.
- [11] Bessière, J. M., Boutevin, B., & Loubet, O. (1994). Détermination des paramètres cinétiques et thermodynamiques des amorceurs de polymérisation radicalaire de type azoïque par enthalpimétrie différentielle en mode isotherme. *European polymer journal*, 30(7), 813-820.
- [12] Rahal, M. (2022). Développement de nouveaux systèmes photoamorceurs pour la polymérisation radicalaire et cationique dans des conditions douces (Doctoral dissertation, Mulhouse).
- [13] Ades, D., Fontanille, M., & Leonard, J. (1982). La polymérisation anionique en masse de l' α -méthyl styrène. I. Etude de la stabilité des centres actifs. *Canadian Journal of Chemistry*, 60(5), 564-571.
- [14] Chen, E. Y. X. (2009). Coordination polymerization of polar vinyl monomers by single-site metal catalysts. *Chemical reviews*, 109(11), 5157-5214.

- [15] Ran, J., Wu, L., Zhang, Z., & Xu, T. (2014). Atom transfer radical polymerization (ATRP): A versatile and forceful tool for functional membranes. *Progress in polymer science*, 39(1), 124-144.
- [16] Cowie, J.M.G. (2007). *Polymers chemistry and physics of modern materials* (3rd ed / J.M.G. Cowie and Valeria Arrighi ed.). Boca Raton: Taylor & Francis. ISBN 9780849398131.
- [17] Odian, G. (2004). *Principles of polymerization* (4. ed.). Hoboken, NJ: Wiley-Interscience. ISBN 978-0471274001.
- [18] Matyjaszewski. "Features of Controlled "Living" Polymerization". Archived from the original on 14 March 2014.
- [19] Braunecker, W. A., & Matyjaszewski, K. (2007). Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science*, 32(1), 93–146.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.11.002>.
- [20] Suzuki, Y. (2023). Polymerization-induced vitrification, apparent phase separation, and reaction acceleration during bulk polymerization. *Polymer Journal*, 1-9.
- [21] Desbois, P. (1998). *Contrôle de la réactivité en polymérisation anionique du styrène: application à la polymérisation en masse à haute température* (Doctoral dissertation, Bordeaux 1).
- [22] Benmerzoug, D., & Toukal, I. M. E. (2023). *Préparation d'un système IPN de polymères à usage pharmaceutique* (Mémoire de master, Faculté des sciences et de la technologie, Université de Bordj Bouarreridj).
- [23] Balarezo, M. (2023). *Synthèse de (co) polymères biosourcés par polymérisation radicalaire (contrôlée)* (Doctoral dissertation, Sorbonne Université).
- [24] Barrett, K. E. (1973). Dispersion polymerisation in organic media. *British Polymer Journal*, 5(4), 259-271.
- [25] Delaittre, G. (2008). *Polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion et dispersion. Synthèse de nanoparticules thermo-et/ou pH sensibles* (Doctoral dissertation, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI).
- [26] Raffin, M. (2022). *Design of amphiphilic copolymers incorporating vinyl alcohol units and their use as stabilizers for the emulsion copolymerization of vinyl acetate* (Doctoral dissertation, Lyon 1).
- [27] Di Tommaso, S. (2011). *Modélisation moléculaire et cinétique du processus de peroxydation de composés organiques : le cas des éthers aliphatiques*.
<https://pastel.hal.science/pastel-00644375/document>
- [28] Nozaki, & Bartlett. (1946). Part I: Nozaki and Bartlett, *THIS JOURNAL*, 68, 1686 (1946). *Cas*, *ibid.* 68, 1976 (1946).
- [29] Hörner, L., & Kirmse, W. (1955). *Ann.* 597 66 (1955).

- [30] Imoto, M., & Chos, S. (1955). *J. Polymer Sci.* 15485 (1955).
- [31] Walling, C., & Indictor, N. (1958). *J. Am. Chem. Soc.* 80 5814 (1958).
- [32] Graham, T. (1834). On Hydrated Salts and Metallic Peroxides; with Observations on the Doctrine of Isomerism, *Brit. Assoc. Rept.*, (1834), pp. 579-582. [33] Gelissen and Hermans, *Ber.*, 58B, 765 (1929).
- [34] Gambarjan, Cialtician, & Babajan. (1931). *Bull. insl. sci. R. S. S. d'Armenie*, 265.
- [35] Cass, W. E. (1946). *Pleased*, 68.
- [36] Denney, D. B., & Denney, D. Z. (1960). *Journal of the American Chemical Society*, 82, 1389.
- [37] Kharasch, Kane, & Brown. (1941). *Journal of the American Chemical Society*, 68, 526.
- [38] Matheson, J. (1945). *Journal of Chemical Physics*, 13, 234.
- [39] Capp, C. W., & Hawkins, E. G. E. (1955). *Journal of the Chemical Society*, 4106.
- [40] De La Mare, H. E. (1960). *Journal of Organic Chemistry*, 25, 2114.
- [41] Greenspan, E. Y. (1947). *Industrial & Engineering Chemistry*, 39, 847.
- [42] Lefort, D., Four, C., & Pourchez, A. (1961). *Bulletin de la Société Chimique de France*, 2378.
- [43] Emmons, W. D. (1954). *Journal of the American Chemical Society*, 16, 3470.
- [44] Badger, G. M., Buttery, R. G., & Lewis, G. E. (1953). *Journal of the Chemical Society*, 2148.
- [45] Homer, L., & Jurgeleit, W. (1955). *Annalen der Chemie*, 591, 138.
- [46] Hendrickson, W. H. (1974). *Electron Transfer in Peroxide - Nucleophile Interactions: the Reaction of Tert -Butyl-Peroxybenzoates With Sulfide (Doctoral dissertation). LSU Historical Dissertations and Theses*, 2733.
- [47] Walling, C. W., & Rabinowitz, R. (1959). *Journal of the American Chemical Society*, 81, 1234.
- [48] Greenbaum, M. A., Denney, D. B., & Hoffmann, A. K. (1956). *Journal of the American Chemical Society*, 78, 2563.
- [49] Denney, D. B., & Greenbaum, M. A. (1959). *Journal of the American Chemical Society*, 79, 979.
- [50] Overberger, C. G., & Cummins, R. W. (1953). *Journal of the American Chemical Society*, 15, 4783.
- [51] Tobolsky, A. V., & Matlack, L. R. (1961). *Journal of the American Chemical Society*, 55, 49.
- [52] Tokumar, K., Simamura, O., & Fukuyama, M. (1962). *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 35, 1673.
- [53] Fordham, J. W. L., & Williams, H. L. (1949). *Canadian Journal of Research*, B27, 943.

-
- [54] Swain, C. G., Stockmayer, W. H., & Clarke, J. T. (1950). *Journal of the American Chemical Society*, 72, 5426.
- [55] Murakami, S. (1960). Résumés de la 13ème réunion annuelle de la Société chimique japonaise, 64.
- [56] Mulliken, R. S. (1954). *Journal of the American Chemical Society*, 74, 811.
- [57] Homer, L., & Scherf, K. (1951). *Annalen der Chemie*, 514, 202.
- [58] Nagai, Y. (1961). *Nippon Kagaku Kaishi*, 19, 527, 533, 537.
- [59] Bateman, L., & Hargave, K. R. (1954). *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 224, 389.
- [60] Misra, G. S., & Bajpai, U. D. N. (1982). Redox polymerization. *Progress in Polymer Science*, 8(1-2), 61-131.
- [61] Sarac, A. S. (1999). Redox polymerization. *Progress in Polymer Science*, 24(8), 1149-1204.
- [62] Braun, D. (2009). Origins and development of initiation of free radical polymerization processes. *International Journal of Polymer Science*, 2009, Article ID 893234.
- [63] Arar, A. (2021). Development of new redox systems for radical polymerization. *Polymers*, Université de Haute Alsace - Mulhouse.
- [64] Jacob, H.-E. (1970). Chapter IV Redox Potential. In J.R. Norris & D.W. Ribbons (Eds.), *Methods in Microbiology* (Vol. 2, pp. 91-123). Academic Press.
- [65] Marliiss, E. B., Ohman Jr, J. L., Aoki, T. T., & Kozak, G. P. (1970). *New England Journal of Medicine*, 283(18), 978-980.
- [66] Sussman, K. E., Alfrey, A., Kirsch, W. M., Zweig, P., Felig, P., & Messner, F. (1970). *The American Journal of Medicine*, 48(1), 104-112.
- [67] Duyckaerts, C. (1971). *Archives Internationales de Pharmacodynamie et de Therapie*, 191(2), 400-404.
- [68] Kwon, T. Y., Bagheri, R., Kim, Y. K., Kim, K. H., & Burrow, M. F. (2012). *Journal of investigative and clinical dentistry*, 3(1), 3-16.
- [69] Sideridou, I. D., Achilias, D. S., & Kostidou, N. C. (2008). *Journal of applied polymer science*, 109(1), 515-524.
- [70] Sideridou, I. D., Achilias, D. S., & Karava, O. (2006). *Macromolecules*, 39(6), 2072-2080.
- [71] Yadav, R., Meena, A., & Patnaik, A. (2022). *Polymers for Advanced Technologies*, 33(6), 1762-1781.

- [72] Moradabadi, A., Roudsari, S. E. S., Yekta, B. E., & Rahbar, N. (2014). Materials Science and Engineering: C, 34, 311-317.
- [73] Chen, X., Lee, J., Wu, H., Tsang, A. W., & Furdai, C. M. (2019). Mass spectrometry in advancement of redox precision medicine. *Advancements of Mass Spectrometry in Biomedical Research*, 327-358.
- [74] Nizami, Z. N., Aburawi, H. E., Semlali, A., Muhammad, K., & Iratni, R. (2023). Oxidative Stress Inducers in Cancer Therapy: Preclinical and Clinical Evidence. *Antioxidants*, 12(6), 1159. <https://doi.org/10.3390/antiox12061159>
- [75] Sies, H. (2000). What is Oxidative Stress? In J.F. Keaney (Eds.), *Oxidative Stress and Vascular Disease* (Vol. 224). Springer, Boston, MA. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-4649-8_1
- [76] Sies, H. (2015). Oxidative stress: a concept in redox biology and medicine. *Redox Biology*, 4, 180-183. DOI: 10.1016/j.redox.2015.01.002
- [77] Gomez-Cabrera, M. C., Carretero, A., Millan-Domingo, F., Garcia-Dominguez, E., Correias, A. G., Olaso-Gonzalez, G., & Vina, J. (2021). *Redox Biology*, 42, 101956.
- [78] Daiber, A., Hahad, O., Andreadou, I., Steven, S., Daub, S., & Münzel, T. (2021). Redox-related biomarkers in human cardiovascular disease-classical footprints and beyond. *Redox biology*, 42, 101875.
- [79] Wang, K., Dong, Y., Liu, J., Qian, L., Wang, T., Gao, X., & Zhou, L. (2020). Effects of REDOX in regulating and treatment of metabolic and inflammatory cardiovascular diseases. *Oxidative Medicine and Cellular Longevity*, 2020. <https://doi.org/10.1155/2020/5860356>
- [80] Fea, A. M., Ricardi, F., Novarese, C., Cimososi, F., Vallino, V., & Boscia, G. (2023). Precision Medicine in Glaucoma: Artificial Intelligence, Biomarkers, Genetics and Redox State. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(3), 2814.
- [81] Lubik, M., & Fithian, P. (n.d.). https://www.pittureevernici.it/wp-content/uploads/2019/09/Bruggemann_3.pdf
- [82] Moradabadi, A., Roudsari, S. E. S., Yekta, B. E., & Rahbar, N. (2014). Effects of surface treatment on bond strength between dental resin agent and zirconia ceramic. *Materials Science and Engineering: C*, 34, 311-317. DOI: [10.1016/j.msec.2013.09.015](https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.09.015)
- [83] <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/redox-initiation-system>
- [84] Garra, P., Dietlin, C., Morlet-Savary, F., Dumur, F., Gignes, D., Fouassier, J. P., & Lalevée, J. (2019). Redox two-component initiated free radical and cationic polymerizations: Concepts, reactions and applications. *Progress in Polymer Science*, 94, 33-56. ISSN 0079-6700 . <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.04.003>.

- [85] Khattak, R. (2020). Copolymer Synthesis with Redox Polymerization and Free Radical Polymerization Systems. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.88088>
- [86] Casado, N., & Mecerreyes, D. (2020). Introduction to Redox Polymers: Classification, Characterization Methods and Main Applications. In Redox Polymers for Energy and Nanomedicine (pp. 1-26). Royal Society of Chemistry. <https://doi.org/10.1039/9781788019743-00001>
- [87] Mandal, M., Sarkar, M., Khan, A., Biswas, M., Masi, A., Rakwal, R., Agrawal, G. K., Srivastava, A., & Sarkar, A. (2022). Advances in Redox Research, 5, 100039. <https://doi.org/10.1016/j.ardres.2021.100039>
- [88] Musgrave III, C. B., Kim, K., Singstock, N. R., Salazar, A. M., Stansbury, J. W., & Musgrave, C. B. (2020). Computational and Experimental Evaluation of Peroxide Oxidants for Amine–Peroxide Redox Polymerization. *Macromolecules*, 53(22), 9736-9746. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01887>
- [89] Ozaki, T., Koto, T., Nguyen, T. V., Nakanishi, H., Norisuye, T., & Tran-Cong-Miyata, Q. (2015). *Polymer*, 55, 1809-1816. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.02.025>
- [90] Mat, S. C., Idroas, M. Y., Teoh, Y. H., & Hamid, M. F. (2019). Optimisation of viscosity and density of refined palm Oil-Melaleuca Cajuputi oil binary blends using mixture design method. *Renewable Energy*, 133, 393-400. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.10.044>
- [91] Ozturk, T., & Cakmak, I. (2007). Synthesis of block copolymers via redox polymerization process: a critical review. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 46(6), 561-581. <https://doi.org/10.1080/03602550701273866>
- [92] Lozinsky, V. I., Ivanov, R. V., Kalinina, E. V., Timofeeva, G. I., & Khokhlov, A. R. (2001). Redox-Initiated Radical Polymerisation of Acrylamide in Moderately Frozen Water Solutions. *Macromolecular Rapid Communications*, 22(17), 1441-1446. [https://doi.org/10.1002/1521-3927\(20011101\)22:17<1441::AID-MARC1441>3.0.CO;2-K](https://doi.org/10.1002/1521-3927(20011101)22:17<1441::AID-MARC1441>3.0.CO;2-K)
- [93] Suzuki, Y., Mishima, R., Kato, E., & Matsumoto, A. (2023). Analysis of the glass effect and Trommsdorff effect during bulk polymerization of methyl methacrylate, ethyl methacrylate, and butyl methacrylate. *Polymer Journal*, 55(3), 229-238. <https://doi.org/10.1038/s41428-022-00746-5>
- [94] Martens, P., Grant, M., Nilasaroya, A., Whitelock, J., & Poole-Warren, L. (2008). In *Macromolecular symposia* (Vol. 266, No. 1, pp. 59-62). Wiley Online Library. <https://doi.org/10.1002/masy.200850806>
- [95] Huang, H., Zhang, H., Li, J., Cheng, S., Hu, F., & Tan, B. (1998). Miniemulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate initiated by redox system at lower temperature preparation and polymerization of mini emulsion. *Journal of applied polymer science*, 68(12), 2029-2039. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19980620\)68:12<2029::AID-APP18>3.0.CO;2-9](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19980620)68:12<2029::AID-APP18>3.0.CO;2-9)

- [96] Huang, H., Zhang, H., Hu, F., Ai, Z., Tan, B., Cheng, S., & Li, J. (1999). Miniemulsion copolymerization of styrene and butyl acrylate initiated by redox system at lower temperature: Reaction kinetics and evolution of particle-size distribution. *Journal of applied polymer science*, 73(3), 315-322 .
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990718\)73:3<315::AID-APP3>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990718)73:3<315::AID-APP3>3.0.CO;2-P)
- [97] Zhang, H., Huang, H., & Cao, J. (2004). *Journal of applied polymer science*, 94(1), 1-8.
- [98] Seo, P. W., Kim, S. S., & Hong, S. C. (2010). *Korean Journal of Chemical Engineering*, 27, 1220-1225.
- [99] Solyman, S. M., Darwish, M. S., & Yoon, J. (2020). *Catalysts*, 10(4), 422.
- [100] Göktaş, M. (2020). Copolymer Synthesis with Redox Polymerization and Free Radical Polymerization Systems. Edited by Rozina Khattak. IntechOpen.
<http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.88088>
- [101] Yan-feng, J., Xu-long, C., Yang-wen, Z., Hui, X., Xiu-zhi, S., & Hai-tao, L. (2020). *Petroleum Science*, 17, 242-254.
- [102] Gukelberger, E., Hitzel, C., Mancuso, R., Galiano, F., Bruno, M. D. L., Simonutti, R., Gabriele, B., Figoli, A., & Hoinkis, J. (2020). *Membranes*, 10(9), 246.
- [103] Tukey, J. W. (1977). *Exploratory Data Analysis*. Addison-Wesley Series in Behavioral Science. Addison-Wesley Pub. Co.
- [104] Suwardi, A., Wang, F., Xue, K., Han, M. Y., Teo, P., Wang, P., Wang, S., Liu, Y., Ye, E., Li, Z., & Loh, X. J. (2022). *Advanced Materials*, 34(1), 2102703.
- [105] Wang, Z., Dabaja, R., Chen, L., & Banu, M. (2023). *Scientific Reports*, 13(1), 5414.
- [106] Al-Kharusi, G., Dunne, N. J., Little, S., & Levingstone, T. J. (2022). *Bioengineering*, 9(10), 561.
- [107] Bin Mohamed, M. M. F., & Mohamed, R. (2015). Tensile Properties and Degradability of Polyvinyl Alcohol and Starch Succinate Blend. *Advanced Materials Research*, 1113, 122–126.
<http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1113.122>
- [108] Solaro, R., Corti, A., & Chiellini, E. (2000). *Polymers for Advanced Technologies*, 11(8-12), 873–878.
[https://doi.org/10.1002/1099-1581\(200008/12\)11:8/12%3C873::AID-PAT35%3E3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/1099-1581(200008/12)11:8/12%3C873::AID-PAT35%3E3.0.CO;2-V)
- [109] Matsumura, S. (2005). Biodegradation of Poly (vinyl alcohol) and its Copolymers. In *Biopolymers Online*, A. Steinbüchel (Ed.).
- [110] Nandini Atika (2018). Lactic Acid Fermentation with Renewable Feedstock [Department of Chemical Engineering] Dissertations and Theses, NCKUR.
<http://ir.lib.ncku.edu.tw/handle/987654321/177292>

- [111] van Houten, F., Wertheim, R., Ayali, A., Poverenov, E., Mechraz, G., Eckert, U., Rentzsch, H., Dani, I., Willocx, M., & Duflou, J. R. (2021). CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, 34, 22-36. <https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2021.06.009>
- [112] Poverenov, E., Shemesh, M., Gulino, A., Cristaldi, D. A., Zakin, V., Yefremov, T., & Granit, R. (2013). Durable contact active antimicrobial materials formed by a one-step covalent modification of polyvinyl alcohol, cellulose and glass surfaces. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 112, 356-361. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2013.07.032>
- [113] Pentelovitch, N., & Nagel, J. K. (2022). Understanding the Use of Bio-Inspired Design Tools by Industry Professionals. Biomimetics, 7(2), 63. <https://doi.org/10.3390/biomimetics7020063>
- [114] Uludag, H., Pandit, A., & Kuhn, L. (2020). Editorial: Enabling Biomaterials for New Biomedical Technologies and Clinical Therapies. Frontiers in Bioengineering and Biotechnology, 8, 559. <https://doi.org/10.3389/fbioe.2020.00559>
- [115] Scaled Agile, Inc. (n.d.). Model-Based Systems Engineering. Retrieved from <https://www.scaledagileframework.com/model-based-systems-engineering/>
- [116] Singer, D. J., Doerry, N., & Buckley, M. E. (2009). What Is Set-Based Design?. Naval Engineers Journal, 121, 31-43. <https://doi.org/10.1111/j.1559-3584.2009.00226.x>
- [117] Parnell, G. S., Specking, E., Goerger, S., Cilli, M., & Pohl, E. (2019). Using set-based design to inform system requirements and evaluate design decisions. Proceedings of the 29th Annual International Council on Systems Engineering (INCOSE) International Symposium, Orlando, FL, USA, July 20-25, 2019.
- [118] Dullen, S., Verma, D., & Blackburn, M. (2022). Reducing Design Rework Using Set-Based Design in a Model-Centric Environment. In Recent Trends and Advances in Model Based Systems Engineering (pp. 199-215). Springer, Cham. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-82083-1>
- [119] Cheng, C., Peng, X., Xi, L., Wan, C., Shi, S., Wang, Y., & Yu, X. (2022). An agar–polyvinyl alcohol hydrogel loaded with tannic acid with efficient hemostatic and antibacterial capacity for wound dressing. Food & Function. <https://doi.org/10.1039/D2FO02251F>
- [120] Neamtu, B., Barbu, A., Negrea, M. O., Berghea-Neamtu, C. S., Popescu, D., Zahan, M., & Miresanu, V. (2022). Carrageenan-Based Compounds as Wound Healing Materials. International Journal of Molecular Sciences, 23(16), 9117. <https://doi.org/10.3390/ijms23169117>
- [121] Chopra, H., Bibi, S., Kumar, S., Khan, M. S., Kumar, P., & Singh, I. (2022). Preparation and Evaluation of Chitosan/PVA Based Hydrogel Films Loaded with Honey for Wound Healing Application. Gels, 8(2), 111. <https://doi.org/10.3390/gels8020111>
- [122] He, S., Jiang, L., Liu, J., Zhang, J., & Shao, W. (2022). Electrospun PVA/gelatin based nanofiber membranes with synergistic antibacterial performance. Colloids and Surfaces A:

Physicochemical and Engineering Aspects, 637, 128196.

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.128196>

[123] Wei, Q., Yang, R., Sun, D., Zhou, J., Li, M., Zhang, Y., & Wang, Y. (2022). Design and evaluation of sodium alginate/polyvinyl alcohol blend hydrogel for 3D bioprinting cartilage scaffold: molecular dynamics simulation and experimental method. *Journal of Materials Research and Technology*, 17, 66-78. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.12.130>

[124] Elgendy, A., Diab, M. A., Abouzeid, R., & Saleh, A. (n.d.). PVA/cellulose nanocrystal nanocomposites films incorporated with copper nanoparticles; characterization and antibacterial performance. *Egyptian Journal of Chemistry*. <https://doi.org/10.21608/EJCHEM.2021.95020.4466>

[125] Zong, L., Gao, H., Chen, C., & Xie, J. (2022). Effects of starch/polyvinyl alcohol active film containing cinnamaldehyde on the quality of large yellow croaker (*Pseudosciaena crocea*) proteins during frozen storage. *Food Chemistry*, 389, 133065.

<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2022.133065>

[126] Tian, H., Yan, J., Rajulu, A. V., Xiang, A., & Luo, X. (2017). Fabrication and properties of polyvinyl alcohol/starch blend films: Effect of composition and humidity. *International Journal of Biological Macromolecules*, 96, 518-523. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.12.067>

[127] Gassab, M., Sylvestre, A., Basrour, S., & Dridi, C. (2022). Electrical properties modulation of PVA-glycerol based composites for flexible sensors. 2022 IEEE International Conference on Design & Test of Integrated Micro & Nano-Systems (DTS), 1-4.

<https://doi.org/10.1109/DTS55284.2022.9809880>

[128] Qi, X., Guo, Y., Chen, Q., Zhao, X., & Ao, X. (2021). Preparation and performance of a kitchen waste oil-modified polyvinyl alcohol-grafted urea slow-release fertilizer. *Journal of Applied Polymer Science*. <https://doi.org/10.1002/app.51484>

[129] Montero, B., Rico, M., Rodríguez-Llamazares, S., Barral, L., & Bouza, R. (2017). Effect of nanocellulose as a filler on biodegradable thermoplastic starch films from tuber, cereal and legume. *Carbohydrate Polymers*, 157, 1094-1104. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.073>

[130] Moshood, T. D., Nawanir, G., Mahmud, F., Mohamad, F., Ahmad, M. H., & AbdulGhani, A. (2022). Sustainability of biodegradable plastics: New problem or solution to solve the global plastic pollution?. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 5, 100273. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2022.100273>

[131] Karmaker, N., Karmaker, H., & Khan, R. A. (2021). A review on PVA based biodegradable films: A new hope for plastic pollution remediation. *Journal of Asian and African Social Science and Humanities*, 7(1), 26-37.

- [132] Regulated Product(s) Food & Beverages, Food & Color Additives (2018, September 26). GRAS Notice Inventory | FDA.
<https://www.fda.gov/food/generally-recognized-safe-gras/gras-notice-inventory>
- [133] U.S. Food and Drug Administration. (2004, April 28). Agency Response Letter GRAS Notice No. GRN 000141 [Polyvinyl Alcohol].
- [134] Baker, M. I., Walsh, S. P., Schwartz, Z., & Boyan, B. D. (2012). A review of polyvinyl alcohol and its uses in cartilage and orthopedic applications. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 00B, 000-000. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.32694>
- [135] https://www.stobec.com/DATA/PRODUIT/1800~v~msds_8168.pdf
- [136] Doble, M., & Kumar, A. (2005). *Biotreatment of Industrial Effluents*. Butterworth-Heinemann.
- [137] Channa, I. A., Ashfaq, J., Gilani, S. J., Chandio, A. D., Yousuf, S., Makhdoom, M. A., & Jumah, M. N. (2022). Sustainable and Eco-Friendly Packaging Films Based on Poly (Vinyl Alcohol) and Glass Flakes. *Membranes*, 12(7), 701.
<https://www.mdpi.com/2077-0375/12/7/701/pdf-vor>
- [138] Channa, I. A., Ashfaq, J., Gilani, S. J., Shah, A. A., Chandio, A. D., & Jumah, M. N. (2022). UV Blocking and Oxygen Barrier Coatings Based on Polyvinyl Alcohol and Zinc Oxide Nanoparticles for Packaging Applications. *Coatings*, 12(7), 897.
<https://doi.org/10.3390/coatings12070897>
- [139] Byrne, D., Boeije, G., Croft, I., Hüttmann, G., Luijkx, G., Meier, F., Parulekar, Y., & Stijntjes, G. (2021). Biodegradability of Polyvinyl Alcohol Based Film Used for Liquid Detergent Capsules. *Tenside Surfactants Detergents*, 58(2), 88-96. <https://doi.org/10.1515/tsd-2020-2326>
- [140] Frccs Yao, X., Shamsaei, E., Chen, S., Zhang, Q. H., de Souza, F. B., Sagoe-Crentsil, K., & Duan, W. (2019). Graphene oxide-coated Poly (vinyl alcohol) fibers for enhanced fiber-reinforce cementitious composites. *Composites Part B: Engineering*, 107010.
<https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107010>
- [141] Zhang, X., Zhang, P., Wang, T., Zheng, Y., Qiu, L., & Sun, S. (2022). Compressive strength and anti-chloride ion penetration assessment of geopolymer mortar merging PVA fiber and nano-SiO₂ using RBF–BP composite neural network. *Nanotechnology Reviews*, 11, 1181–1192.
<https://doi.org/10.1515/ntrev-2022-0069>
- [142] Zhang, P., Gao, Z., Wang, J., & Wang, K. (2021). Numerical modeling of rebar-matrix bond behaviors of nano-SiO₂ and PVA fiber reinforced geopolymer composites. *Ceramics International*, 47(2). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.01.012>
- [143] Zhang, P., Gao, Z., Wang, J., Guo, J., & Wang, T. (2022). Influencing factors analysis and optimized prediction model for rheology and flowability of nano-SiO₂ and PVA fiber reinforced

alkali-activated composites. *Journal of Cleaner Production*, 366, 132988.

<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.132988>

[144] Liu, X., Li, Q., & Li, J. (2022). Shrinkage and mechanical properties optimization of spray-based 3D printed concrete by PVA fiber. *Materials Letters*, 319, 132253.

<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.132253>

[145] Hong, X., Zou, L., Zhao, J., Li, C., & Cong, L. (2018). Dry-wet spinning of PVA fiber with high strength and high Young's modulus. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 4 DOI: [10.1016/j.msec.2013.09.015](https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.09.015)

[146] Scaled Agile, Inc. (n.d.). Set-Based Design - Scaled Agile Framework.

<https://scaledagileframework.com/set-based-design/>

[147] Velasco, M. A., Narváez-Tovar, C. A., & Garzón-Alvarado, D. A. (2015). Design, materials, and mechanobiology of biodegradable scaffolds for bone tissue engineering. *BioMed Research International*, 2015, 729076. <https://doi.org/10.1155/2015/729076>

[148] National Center for Biotechnology Information. (2023). PubChem Patent Summary for AT-48447-T, Method for producing polyvinyl alcohol objects with high strength and module.

<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/patent/AT-48447-T>

[149] Ikada, Y., Tomita, N., Nagata, N., Mochizuki, M., & Takagi, K. (1993). Polyvinyl alcohol based surgical suture yarn. Google Patents. <https://patents.google.com/patent/JPH05146500A/en>

[150] Ikada, Y., Tomita, N., Takagi, K., Mochizuki, M., & Nagata, N. (1995). Surgical sutures made from polyvinyl alcohol fibers. European Patent Office.

<https://patentimages.storage.googleapis.com/a5/0c/11/ac8c6ff1128c75/EP0477958B1.pdf>

[151] Hyosung Advanced Materials. (n.d.). Aramid Fiber Technical Data.

<http://www.hyosungadvancedmaterials.com/resources/front/kr/files/aramid.pdf>

[152] Alegret, N., Dominguez-Alfaro, A., & Mecerreyes, D. (2019). Ionic polymers and polymer electrolytes based on polyvinyl alcohol (PVA). *Biomacromolecules*, 20(1), 73-89.

<https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01463>

[153] Zhang, X., Han, L., Liu, M., Wang, K., Tao, L., Wan, Q., & Wei, Y. (2017). Recent progress and advances in redox-responsive polymers as controlled-release systems. *Materials Chemistry Frontiers*, 1(5), 807-822. <https://doi.org/10.1039/C6QM00358A>

[154] Huo, M., Yuan, J., Tao, L., & Wei, Y. (2014). Redox-responsive polymers for drug delivery: from molecular design to applications. *Polymer Chemistry*, 5(5), 1519-1528.

<https://doi.org/10.1039/C3PY01192E>

[155] Alvarado, Y., Muro, C., Illescas, J., & Riera, F. (2019). Polymer nanoparticles for the release of complex molecules. *Materials for Biomedical Engineering*, 135-163.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818433-2.00005-4>

[156] Mandal, M., Sarkar, M., Khan, A., Biswas, M., Masi, A., Rakwal, R., Agrawal, G. K., Srivastava, A., & Sarkar, A. (2022). Reactive oxygen species (ROS) and reactive nitrogen species (RNS) in plants—maintenance of structural individuality and functional blend. *Advances in Redox Research*, 5, 100039. <https://doi.org/10.1016/j.arres.2022.100039>

[157] Roulier, B. (2021). Nouveaux hémiindigoïdes sélectifs ciblant la tyrosinase humaine: détection et suppression de la mélanogenèse (Doctoral dissertation, Université Grenoble Alpes).

CHAPITRE II :

Matériels et méthodes expérimentales

II.1 Initiation redox, matériaux utilisés :

Dans une étude préliminaire, nous avons soumis à des tests d'aptitude à l'amorçage redox une série d'amorceurs à base de peroxyde de benzoyle, de Monoéthanolamine (MEA), Diéthanolamine (DEA), Triéthanolamine (TEA), puis Phényldiéthanolamine (PhDEA) (Tableau II.1).

Tableau II.1 : Structures et identifications de MEA, DEA, TEA, PhDEA, Bz₂O₂

Nom	Nom IUPAC, Smiles	Structure 2D	Structure 3D
MEA	2-aminoéthanol C(CO)N		
DEA	2-(2-hydroxyéthylamino)éthanol C(CO)NCCO		
TEA	2-[bis(2-hydroxyéthyl)amino]éthanol C(CO)N(CCO)CCO		
PhDEA	2,2'-(phénylazanediy)di(éthane-1-ol) OCCN(CCO) c1ccccc1		
Bz ₂ O ₂	Peroxyde de benzoyle O=C(OOC(=O)c1ccccc1)c1ccccc1		

II.2 Optimisation de l'amorçage redox

II.2.1 Critères d'optimisation

L'optimisation sur le choix de l'amorceur redox, Redox Initiator (RIs), va prendre en considération plusieurs facteurs :

II.2.1.1. Nature du peroxyde et de l'amine

Les techniques redox sont plus efficaces dans les milieux aqueux, mais elles peuvent être utilisées dans des solvants organiques ou dans des monomères en masse. Certains systèmes redox impliquent un transfert direct d'électrons entre réducteur et oxydant (transfert entre cation

métallique et oxydant), tandis que d'autres (amine peroxyde) impliquent la formation intermédiaire de complexes réducteur-oxydant. Le type d'initiateur redox optimisé est un système à deux composants, l'un oxydant peroxydique et l'autre réducteur aminé. Lal et Green [1] ont rapporté l'effet de divers accélérateurs aminés dans la polymérisation en masse du méthacrylate de méthyle avec le peroxyde de benzoyle

Simultanément, Imoto et Takemoto [2] ont rapporté la polymérisation en solution de vinyl chloride en présence d'un système redox peroxyde de benzoyle diméthylaniline. Takemoto *et al.* [3] ont également rapporté la polymérisation du styrène en utilisant une solution de peroxyde de benzoyle et divers systèmes redox di-n-alkylaniline. La présence de radicaux libres dans la réaction des amines tertiaires et du peroxyde de benzoyle a été observée par spectroscopie de résonance de spin électronique (ESR). Le remplacement des groupes méthyle dans la diméthylaniline par de l'hydroxyéthyle n'affecte pas de manière significative la réactivité de l'amine pour accélérer la polymérisation. Le peroxyde de benzoyle se décompose très rapidement (en 5 minutes), sous l'effet de tribenzylamine mais aucun polymère n'est obtenu lors de la polymérisation en masse du méthacrylate de méthyle. L'amine peut désactiver le processus de polymérisation, par un mécanisme non encore établi. Les poids moléculaires des polymères obtenus sont de l'ordre de 10 000 à 120 000 dans le cas des trialkyles et de 1 000 000 dans le cas des amines aromatiques [3].

II.2.1.2. Systèmes Bz_2O_2 /MEA, Bz_2O_2 /DEA, Bz_2O_2 /TEA:

La polymérisation redox amine-peroxyde (APRP) est très répandue dans les applications industrielles et médicales depuis les années 1950. Pourtant, le mécanisme d'initiation de ce processus de polymérisation radicalaire est mal compris, de sorte que les innovations dans ce domaine sont en grande partie empiriques puisqu'il n'existe pas d'explication rationnelle à la défaillance de certains types d'amines primaires, secondaires, ou même tertiaires à produire des radicaux initiateurs ou à assurer une conversion optimale du monomère.

Les mécanismes réactionnels des initiateurs redox à base de peroxyde de benzoyle et d'amines n'ont pas encore été étudiés de manière approfondie. N. Casado *et al.* [4] ont attiré l'attention sur l'échec de l'utilisation d'une amine primaire comme la MEA ou secondaire comme DEA en tant qu'accélérateur de la réduction de peroxyde et préconisent l'utilisation d'une amine tertiaire ou mieux d'une amine tertiaire aromatique hydroxylée. Les auteurs qui ont mentionné l'usage des systèmes peroxyde-amine dans les réactions de polymérisation depuis le milieu du 20ème siècle sont très nombreux, des simulations impliquant l'interaction peroxyde-amines ont aussi été engagées pour évaluer les performances de ce type d'amorceurs.

Zhang D. *et al.* [5], Grest GS *et al.* [6], Gong M. *et al.* [7] ; Achilias, D. S. *et al.* [8], Fryauf. K. *et al.* [9], Zoller A *et al.* [10], sont une abondante source de références de simulations sur les interactions peroxyde-amines mais qui n'ont pas relié la défaillance de l'amorçage par les peroxydes-alkylamines aux mécanismes élémentaires de la chimie organique SN1 et SN2.

L'élucidation des mécanismes de la réussite ou de la défaillance des systèmes AMRP ainsi que l'efficacité des RIs a commencé à voir le jour avec les travaux de Kim, Banerjee, Musgrave [11-13] à partir de 2019, qui ont fait appel aux mécanismes SN1 et SN2 pour apporter des éclaircissements concernant les interactions amines-peroxydes de formation du radical initiateur.

La compétitivité SN1 /SN2 a été rapportée par une étude qui a levé le voile sur plusieurs décennies d'incompréhension de l'échec cinétique du processus d'amorçage par les amines primaires et secondaires. D'après l'étude menée par A. Banerjee *et al.* [11], le rôle clé de la liaison nitroso N-C=O est mis en évidence dans le mécanisme organique de l'initiation de Bz₂O₂/Amines. Les auteurs ont noté que la liaison N-O entre en compétition avec la formation d'une liaison amide C-N, une voie de compétition qui désactive le mécanisme organique d'initiation redox dans le cas des amines primaires et secondaires. La conformation stéréochimique de l'amine tertiaire aromatique évite la compétition de la liaison nitroso avec la liaison amide C – N [11].

A l'aide de l'exploration computationnelle du simulateur ACDLabsChem, nous avons également élucidé le mécanisme de cette importante réaction d'oxydoréduction entre les amines et le peroxyde de benzoyle pour la production de radicaux initiateurs. Notre analyse exploratoire montre que APRP donne accès à deux voies d'interaction des alkylamines (MEA, DEA, TEA) sur le peroxyde de benzoyle. Les deux mécanismes SN1 et SN2 d'attaque de l'alkylamine sur Bz₂O₂ sont compétitifs (Figure II.1, Figure II.2).

Mécanisme SN2 :

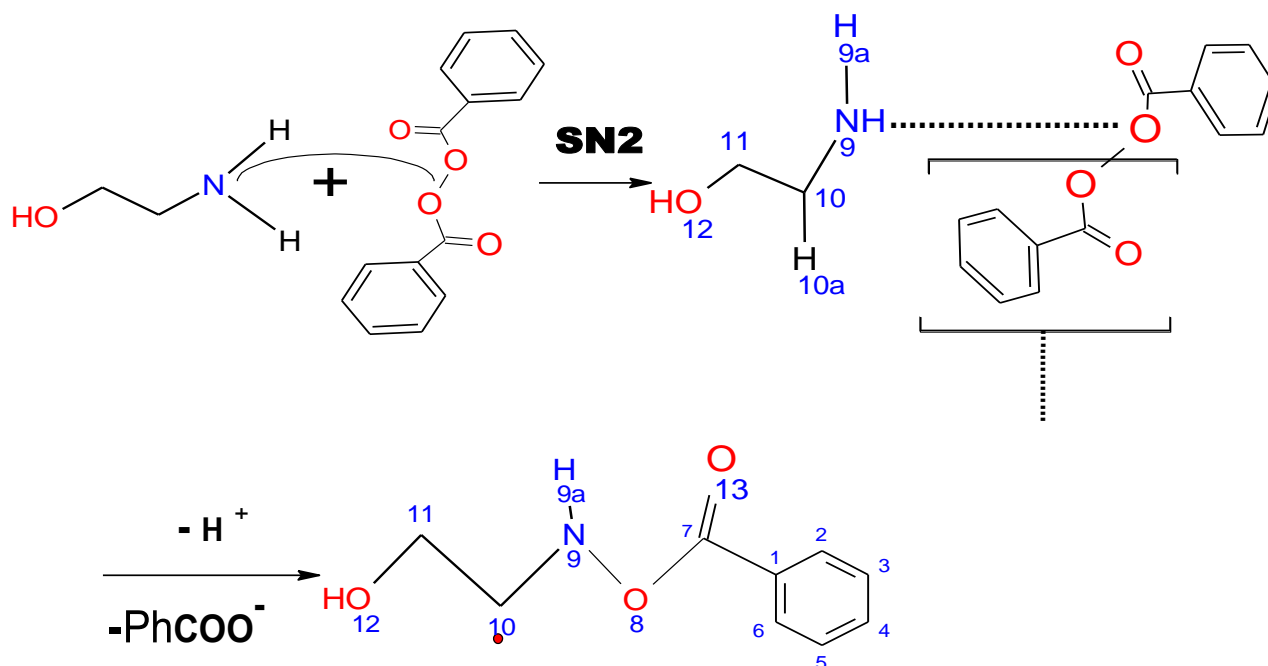


Figure II.1. Mécanisme SN2 de formation du radical initiateur

L'effet de résonance électronique induit par le doublet électronique de l'atome d'azote sur le site peroxyde **O-O** va provoquer la rupture de la liaison **O-O**, suivie de l'élimination de l'ion benzoate PhCOO^- , puis de la déprotonation de $\text{H}_{10\text{a}}$, il s'ensuit la formation d'un complexe radical portant un centre actif sur le carbone 10 (Figure II.1).



L'acide benzoïque se forme comme sous-produit.

Mécanisme SN1 :

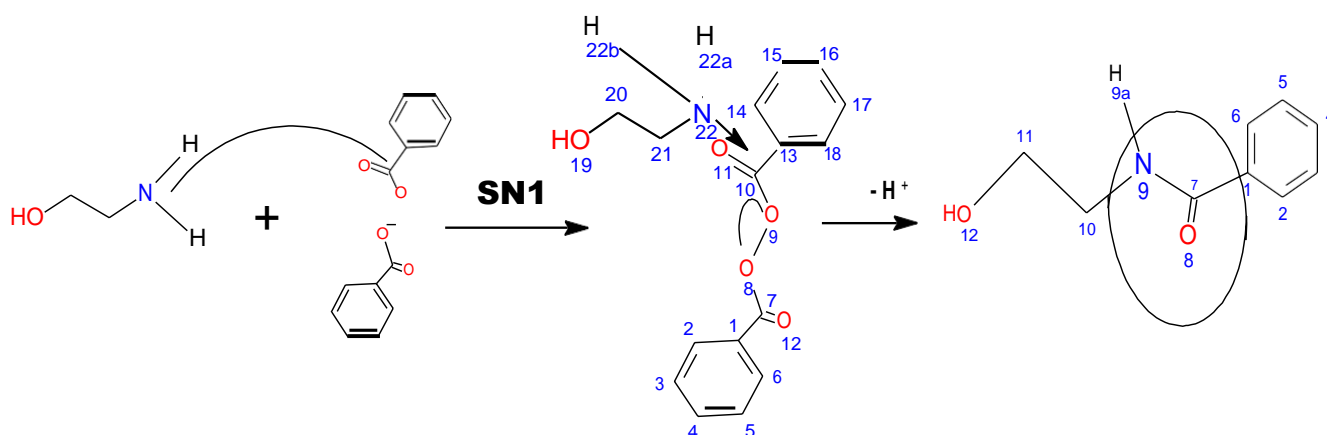


Figure II.2. Mécanisme SN1 de formation de la liaison nitroso

L'attaque se produit sur le site carbonyle de Bz_2O_2 , par ouverture de la double liaison **C=O**,

formation d'un carbocation, puis élimination d'un proton (H22a ou H22b) et formation de la liaison nitroso $-N-C=O$ qui va bloquer l'étape de formation du complexe radical (Figure II.2).

Dans le cas des alkylamines MEA, DEA, TEA, la flexibilité de la chaîne alkyle, et des groupements portés par la chaîne et un niveau réduit d'encombrement stérique n'empêchent pas l'amine de privilégier une attaque sur l'un des deux sites peroxyde ou carbonyle. La compétition entre SN1 et SN2 va provoquer une chute sensible du taux de conversion final par consommation inutile de monomère VAc puisque le mécanisme SN1 aboutit au produit nitroso qui stoppe la formation du centre actif.

Cependant, la configuration particulière de Bz_2O_2 étant sensible à l'encombrement stérique du réactif (les deux noyaux aromatiques sont situés dans deux plans perpendiculaires), les groupes carbonyles sont moins faciles d'accès que le groupe peroxyde. Il s'ensuit que plus l'amine porte de gros substituants plus le mécanisme SN2 est privilégié par rapport au mécanisme SN1. Cela explique la tendance à l'accroissement du taux de conversion lorsque l'on passe d'une amine primaire, à une amine secondaire, et à une amine tertiaire.

II.2.1.3. Système redox Bz_2O_2 / PhDEA :

Simulation et identification du centre actif :

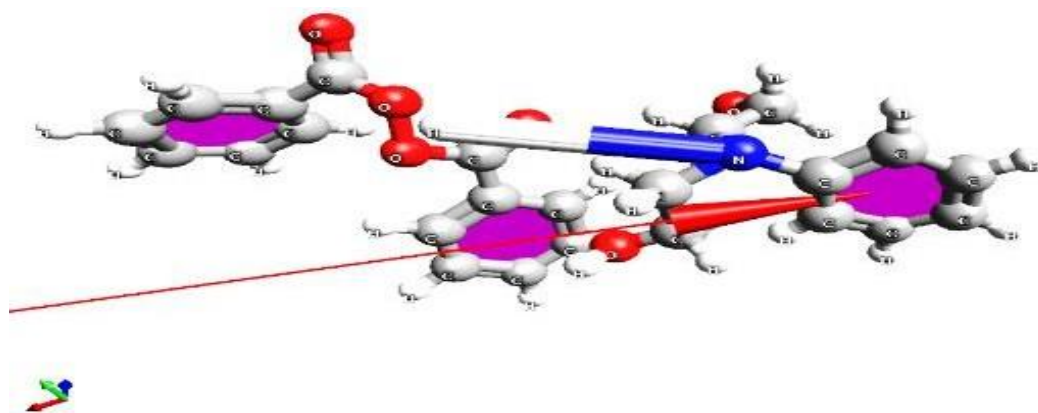


Figure II.3. 3D Dislocation de la liaison O-O par le doublet électronique de N

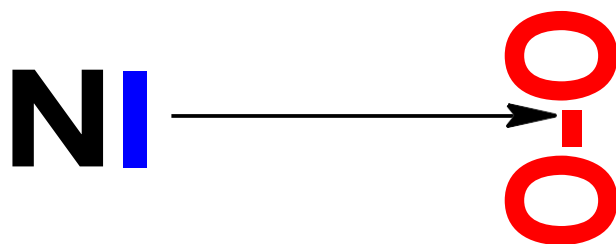
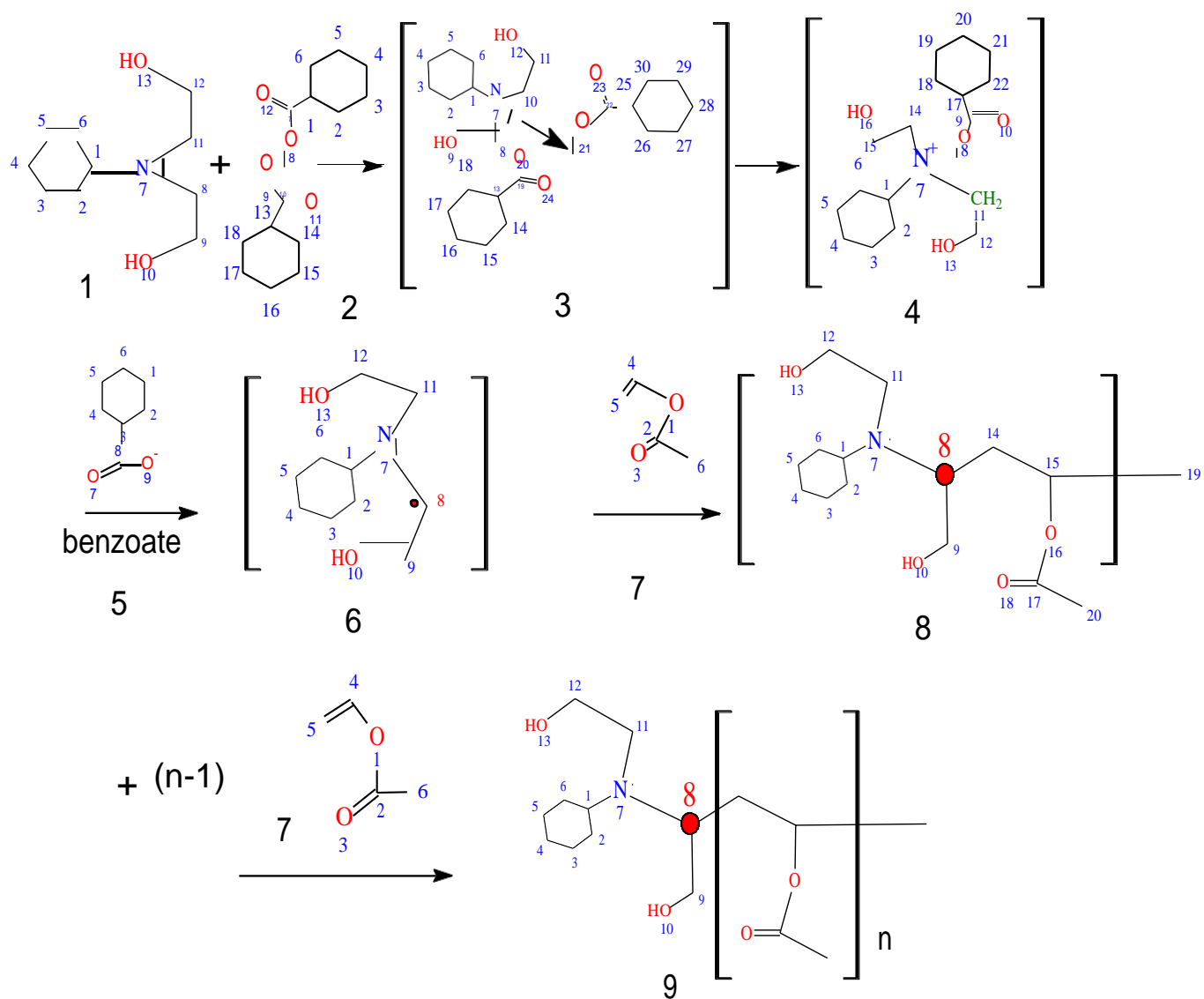


Figure II.4. Dislocation de la liaison O-O par le doublet électronique de N

C'est le puissant doublet non-liant de l'atome d'azote qui va rompre la liaison **O-O** dans le peroxyde de benzoyle (Figures II.3 et II.4), (Tableau II.1). L'attaque de PhDEA sur Bz₂O₂ est régiosélective. Elle ne peut atteindre que le site peroxyde **O-O** compte tenu de l'encombrement stérique généré par le volumineux noyau benzénique porté par l'amine aromatique PhDEA (Figures II.1 et II.2). Énergétiquement, cette attaque est aussi favorisée dans la mesure où la formation d'une liaison N-O sur le site peroxyde O-O exige une énergie E=201 kJ/mol [14] alors que la formation d'une liaison N-C sur le site carbonyle est plus coûteuse énergétiquement, E= 305 kJ/mol [14]. Le mécanisme SN2 n'admet pas de challenge compétitif SN1 dans ce cas d'utilisation du RI Bz₂O₂ /PhDEA. Ce mécanisme aboutit à une seule espèce de centre actif, le radical complexe 2,2'-(phenylazanediy) di (ethan-1-ol) : l'attaque de PhDEA est donc stéréosélective. Notre étude computationnelle (*ACDLabs Chem*) a permis de mettre en évidence le radical amorceur 2,2'-(phenylazanediy)di(ethan-1-ol), avec comme centre actif le carbone 8 (Figure II.5).

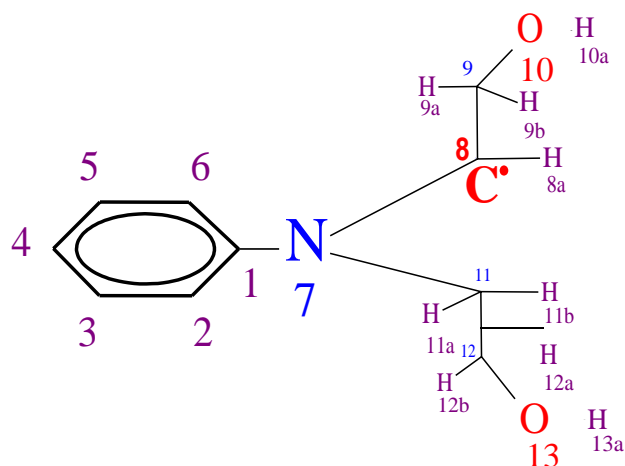
Le mécanisme suivi est SN2 :



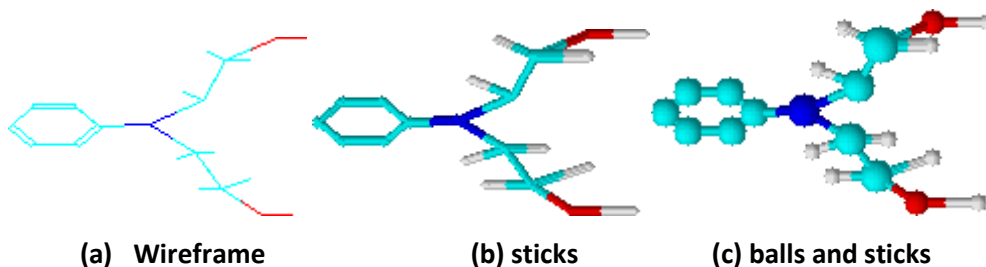
- | | | | |
|---|--|---|------------------|
| 1 | Phenyl diethanolamine | 2 | Benzoyl peroxide |
| 4 | (benzyloxy)[bis(2-hydroxyethyl)]phenylammonium | | |
| 6 | 2,2'-(phenylazanediy)di(ethan-1-ol) | 7 | Vinyl acetate |
| 8 | (2R,4R)-5-hydroxy-4-[(2-hydroxyethyl)(phenyl)amino]pentan-2-yl acetate | | |
| 9 | (3R)-4-hydroxy-3-[(2-hydroxyethyl)(phenyl)amino]butylpolyvinyl acetate | | |

Figure II.5. Simulation de la formation du centre actif

Le centre actif est le carbone 8 du complexe (6) : 2,2'(phenylazanediy)di(ethan-1-ol). Son attaque sur un monomère VAc va générer la polymérisation pour l'obtention du polymère PVAc.



2,2'-(phenylazanediyldi)di(ethan-1-ol)

Figure II.6. Complexe initiateur de VAc (Centre actif Carbone numéro 8)**Figure II.7.** Représentations 3D du Complex Redox initiateur de VAc

Notre exploration computationnelle du mécanisme d'interaction entre Bz_2O_2 et PhDEA, par utilisation du logiciel ACDLabs Chemistry a identifié l'initiateur radical complexe 2,2'-(phénylazanediyldi) di(éthan-1-ol) (Figures II.6 et II.7). La dislocation de la liaison O-O dans Bz_2O_2 est suivie de la formation de la liaison N-O puis d'un complexe qui subit une déprotonation en **C8** donnant un complexe radicalaire portant la liaison caractéristique **N-C'** capable d'initier la polymérisation de VAc (Figures II.6 et II.7). Cinétiquement, l'annulation de la compétition N – O vis-à-vis de C – N et l'évolution du seul mécanisme SN2 élimine le passage à la liaison nitroso C-N=O et consacre le mécanisme SN2 à la formation stéréospécifique de la liaison **N-C'** localisée sur le complexe (6) créant le centre actif du complexe radical initiateur de la polymérisation de VAc.[11-13].

Le Tableau II.2 rassemble les principaux intermédiaires de simulation tels que décrits par la Figure II.5.

Tableau II.2. Identification des intermédiaires de simulation

N	Nom IUPAc /Identifiant	Structure	Structure selon canonical smiles
4	(benzoyloxy)[bis(2-hydroxyethyl)]phenylammonium		
	Canonical Smiles <chem>OCC[N+](OC(=O)c1ccccc1)(CCO)c2ccccc2</chem>		
	Complexe issu de Bz ₂ O ₂ /PhDEA		
6	Nom IUPAC 2,2'-(phenylazanediyl)di(ethan-1-ol)		
	Canonical smiles <chem>OCCN(CCO)c1ccccc1</chem>		
	Radical amorceur de la polymerization redox		
9	(3R)-4-hydroxy-3-[(2-hydroxyethyl)(phenyl)amino]butylpolyvinyl acetate		
	Première étape du processus de propagation Canonical smiles <chem>OCN(C(CC(C)OC(C)=O)CO)c1ccccc1</chem> InChI=1S/C8H6O4.C4H6O2/c9-7[10] 5-3-1-2-4-6[5]8[11]12;1-3-6-4[2]5/h1-4H,[H,9,10][H,1112];3H,1H2,2H3 InChI Key LUJQXGBDWAGQHS-UHFFFAOYSA-N		

Le complexe de transition entre l'oxydant et le réducteur a une grande influence sur le transfert électronique, la cinétique de la polymérisation et sa thermodynamique. C'est la caractéristique d'un initiateur redox efficace qui combine simultanément une initiation lente, une réaction de propagation rapide suivie d'une étape rapide de réaction en chaîne, et de terminaison.

Les radicaux en croissance peuvent également participer au mécanisme réactionnel qui régénère le même type de radicaux en augmentant le degré de conversion.

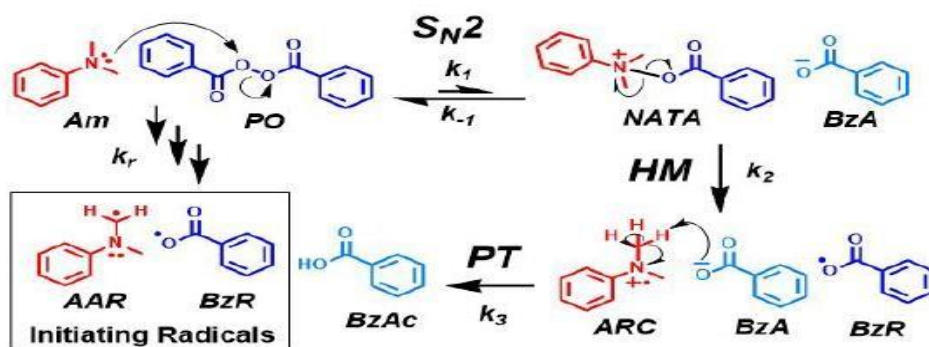
II.2.1.4 Simulation de KIM *et al.*, Musgrave *et al.* Pour la production du centre actif

Figure II.8. Mécanisme S_N2 selon Kim *et al.*, Musgrave *et al.*, de formation des radicaux initiateurs

Kim *et al.* Musgrave *et al.* [12,13] ont proposé un mécanisme d'initiation pour APRP (Figure II.8) utilisant le peroxyde de benzoyle (PO) et la N, N-diméthylaniline (Am). Selon ces deux auteurs PO interagit avec Am en suivant un mécanisme S_N2 , pour produire N-acyloxytrialkylammonium (NATA) et l'anion benzoate (BzA). L'intermédiaire NATA conduit au cation radical amine (ARC) et au radical présenté comme initiateur benzoyloxy (BzR). L'étape suivante serait le transfert d'un proton (PT) de ARC à BzA pour générer un autre radical initiateur, le radical α -aminoalkyle (AAR), et de l'acide benzoïque (BzAc) (Figure II.8). La simulation de Kim et de Musgrave ne mentionne pas l'éventualité d'un mécanisme S_N1 dans ce cas d'interaction peroxyde de benzoyle-amine secondaire (Dimethyl aniline), d'autre part le radical BzR présenté comme radical initiateur ne peut être considéré comme radical initiateur dans la mesure où c'est un radical instable, fugitif, très réactif, qui ne possède pas de constante de stabilité, alors que la condition d'amorçage pour un radical est de disposer d'une constante de stabilité ou de décomposition, condition mentionnée par Otsu *et al.* [15] qui ont identifié l'initiateur par méthode de spin-trapping, un fragment amine est reconnu comme étant le radical initiateur (que nous avons nommé dans notre simulation 2,2'-(phenylazanediy)di(ethan-1-ol)). Ce qui exclut toute éventualité d'amorçage par BzR avancée par Kim *et al.*, Musgrave *et al.*

2-Température de polymérisation

Dans notre cas d'expérimentation, les essais avec le système RIs $Bz_2O_2/PhDEA$ ont donné des résultats concluants pour des températures de polymérisation abaissées jusqu'à 20°C. Cependant, nous avons choisi la température de 30°C pour nos processus expérimentaux [16].

Le second critère des conditions d'optimisation nécessite un contrôle de l'effet Trommsdorff-Norrish (TNE) ou phénomène d'auto-accélération :

TNE est un phénomène-clé qui contrôle la cinétique de polymérisation redox. Les essais menés avec Bz_2O_2 / MEA, Bz_2O_2 /DEA, Bz_2O_2 /TEA, et Bz_2O_2 /PhDEA comme initiateurs de la polymérisation de VAc ont conduit aux résultats suivants (Tableau II.3)

Tableau II.3. Effet TNE

Amorceur	Ratio	T (%)	Mv	Effet de gel
Bz_2O_2 -amines (MEA, DEA,)	1:1	$\leq 70\%$	$< 2.10^5$	Auto-accélération [17,18 ,19]
Bz_2O_2 /TEA [Bz_2O_2] = $2.10^{-3}M$	1:3	$\leq 70\%$	$1,9.10^5$	Auto- accélération [17,18 ,19]
Bz_2O_2 /PhDEA, [Bz_2O_2] = $2.10^{-3}M$	1 :1	70% (E ₅)	$2,97.10^5$	Sans auto- accélération (8) [12]
Bz_2O_2 /PhDEA, [Bz_2O_2]= $2.10^{-3}M$	1 :1	85% (E ₆)	$2,97.10^5$	Sans auto- accélération (8) [12]

Le suivi du taux de conversion en fonction du temps (Figure II.9) a donné les allures de courbes suivantes qui mettent en évidence TNE (Tableau II.3) pour les systèmes Bz_2O_2 /MEA et Bz_2O_2 /DEA (courbe 1), Bz_2O_2 /TEA (courbe2), à l'exception du système Bz_2O_2 /PhDEA qui montre une absence de TNE (courbe 3).

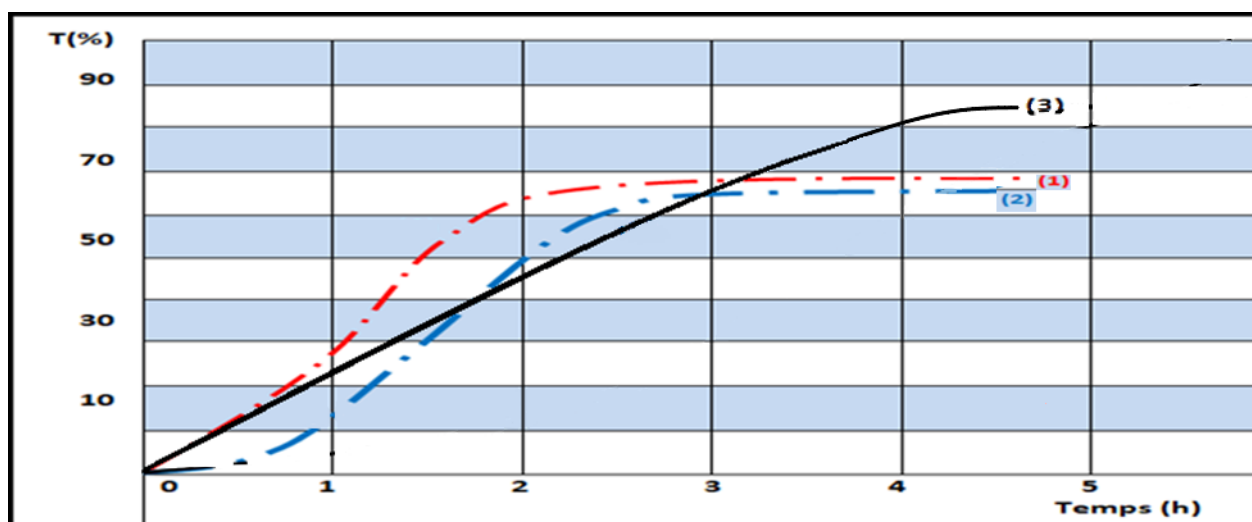


Figure II.9. Effet TNE de la polymerization redox de Vac
1. Bz_2O_2 / TEA 2. Bz_2O_2 /(MEA,DEA) 3. Bz_2O_2 /PhDEA

L'effet TNE est cité dans la plupart des études cinétiques engagées sur les polymérisations de monomères vinyliques ou autres amorcées par les systèmes peroxydes-amines primaires ou secondaires [20-23].

3- Concentration de l'amorceur

Nos essais expérimentaux ont été réalisés à une concentration optimale en amorceur allant de 0,1 à 1 % en poids de monomère utilisé [16,24].

4-Compatibilité de l'amorceur avec la nature du monomère, du solvant utilisé et des autres additifs présents dans le milieu réactionnel

L'expérimentation de la polymérisation de VAc en milieu méthanol, en présence des quantités optimales du système RIs Bz₂O₂/PhDEA a évolué dans des conditions de compatibilité optimale, dans un milieu monophasique incolore avec formation lente de viscosité de milieu.

Les carences liées à l'effet Trommsdorff -Norrish [17-19], observées dans la polymérisation de VAc initiée par MEA, DEA, ou TEA, qui sont une limitation du degré de conversion (jusqu'à 70%) , accompagnée d'un échec pour atteindre HMW , excluent MEA, DEA et TEA de notre optimisation de recherche .PhDEA est unique parmi les amines aliphatiques ou aromatiques dans la mesure où elle est capable de générer un radical complexe qui polymérise VAC même à 0°C, sans auto-accélération (Tableau II.3). L'introduction d'un substituant aryle sur l'amine enregistre un pic d'amélioration de l'activité du système initiateur redox (Bz₂O₂/PhDEA). La grande performance de PhDEA résulte de sa grande capacité à piloter l'effet de dislocation de la liaison **O-O** par le doublet électronique libre de l'atome **N**, comme rapporté par Sideridou, ID *et al.* [25] et représenté dans (Figures II.5, II.6 et II.7) à l'aide du logiciel ACDChem.

II.2. Matériaux de départ

II.2.1 Identification des matériaux de départ :

Les matériaux de départ sont consignés dans les tableaux II.4 et II.5

Tableau II.4. Matériaux de départ

Acronyme	Nom IUPAC , Dénomination commune	Fonction	Formule moléculaire	Pureté
Bz ₂ O ₂	Benzoyl benzenecarboxyperoxyde Peroxyde de benzoyle	Amorceur	C ₁₄ H ₁₀ O ₄	≥ 99%
PhDEA	2,2'-(phenylazanediyldi(ethan-1-ol)) Phenyldiethanolamine		C ₁₀ H ₁₅ NO ₂	≥ 99%
VAc	Ethenyl ethanoate Acétate de vinyle	Monomère	C ₄ H ₆ O ₂	≥ 99%

Tableau II.5. Structure des matériaux de départ

Matériau	Bz ₂ O ₂	PhDEA	VAc
Structure 3D			

II.3 Matériaux ciblés :

Les matériaux ciblés sont PVAc et PVA, PVA étant obtenu de PVAc son précurseur, par saponification alcaline (Tableau II.6)

Tableau II.6. Structure des matériaux ciblés

PVAc	IUPAC name Smiles	Poly(1-acetyloxyethylene) <chem>O([C@@H](C*)*)C(C)=O</chem>	
PVA	IUPAC name Smiles	Ethenol <chem>C=CO</chem>	

II.4. Recristallisation

VAc de marque Sigma-Aldrich, Allemagne, a été purifié comme suit, 200 ml d'acétate de vinyle ont été lavés avec 100 ml d'une solution de potasse KOH à 10% (trois fois). Le monomère a été ensuite lavé deux fois avec 100 ml d'eau, et enfin séché sur MgSO₄ pendant une heure. Après filtration, il est distillé à 72,2°C sous argon (ou atmosphère N₂) à pression atmosphérique, puis immédiatement utilisé. [26-28].

Bz_2O_2 de marque Sigma-Aldrich , Allemagne, a été recristallisé par dissolution des cristaux dans du méthanol chaud, suivie d'une filtration, puis précipité, étape par étape, à l'aide de chloroforme froid [26-28].

PhDEA de marque Sigma-Aldrich, Allemagne, a été recristallisé par dissolution des cristaux dans de l'éthanol chaud, suivi d'une filtration, puis d'une précipitation, étape par étape, en utilisant de l'eau froide. Les cristaux de PhDEA formés sont séchés à $60^\circ C$ sous vide en présence de pentoxyde de phosphore P_2O_5 [26-28].

PVA matériau préparé sous forme granulaire d'un poids moléculaire moyen de 140 000 et d'un degré de saponification (DS) de 99 %, a été recristallisé deux fois dans le méthanol (MeOH) avant utilisation.

II.5. Processus de polymérisation en solution de VAc:

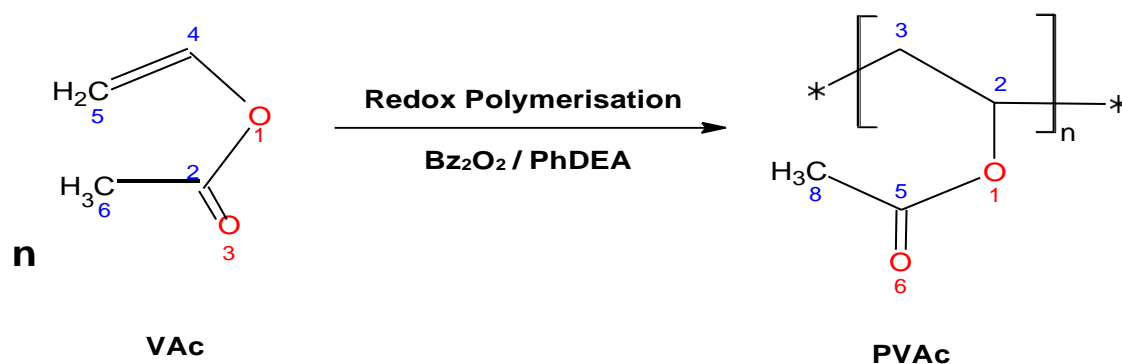


Figure II.10. Polymérisation de VAc

Où n est le degré de polymérisation de PVAc (Figure II.10).

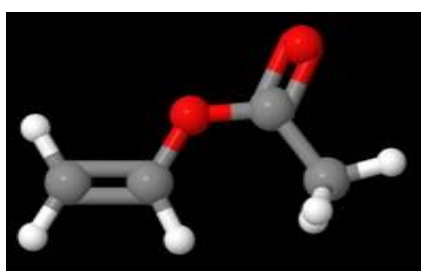


Figure II.11. VAc 3D

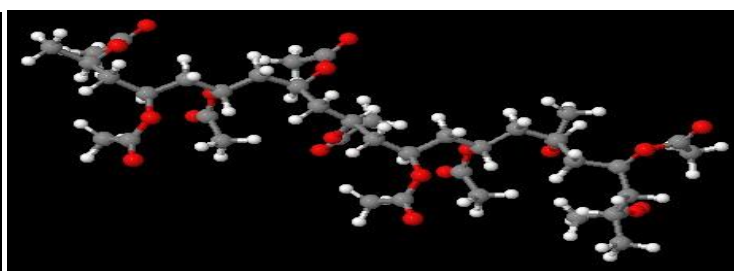


Figure II.12. PVAc 3D

VAc a été polymérisé à $30^\circ C$ (Figures II.10, II.11 et II.12), dans le réacteur décrit par la Figure II.13.

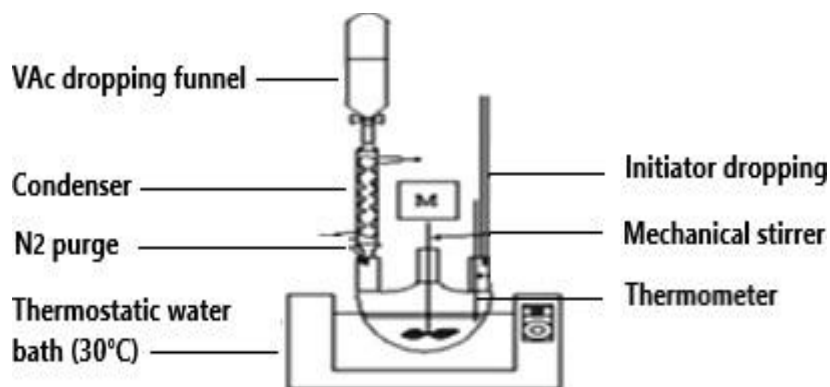


Figure II.13. Réacteur de polymérisation VAc

Le processus a été réalisé en absence d'oxygène (Figure II.13) en ajoutant le monomère purifié dans un ballon tricol d'une contenance d'un litre à fond rond équipé d'un agitateur en verre, d'un thermomètre et de tubes d'entrée et de sortie pour l'azote gazeux [29].

Le solvant méthanol a été ajouté à VAc, puis l'initiateur redox $Bz_2O_2/PhDEA$ a été introduit dans le milieu. Le mélange réactionnel agité a été porté à $5^\circ C$ par un bain thermostaté, alors qu'un courant d'azote circulait à travers le ballon pendant 15 minutes. A la fin de cette période, la température à l'intérieur du ballon s'est stabilisée à $30^\circ C$. La polymérisation a duré 04h32 mn. A la fin, la solution PVAc a été obtenue avec un degré de conversion de 85 % [30].

II.6. Processus de saponification de PVAc

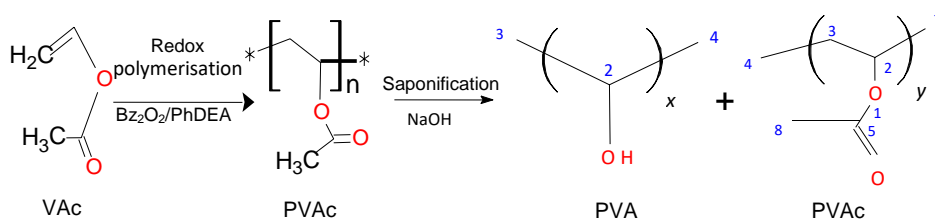


Figure II.14. Polymérisation de VAc et saponification de PVAc

Le polymère PVAc obtenu, séché et conservé à température ambiante a ensuite été soumis à la saponification (hydrolyse) pour la préparation de PVA 99% saponifié (Figure II.15).

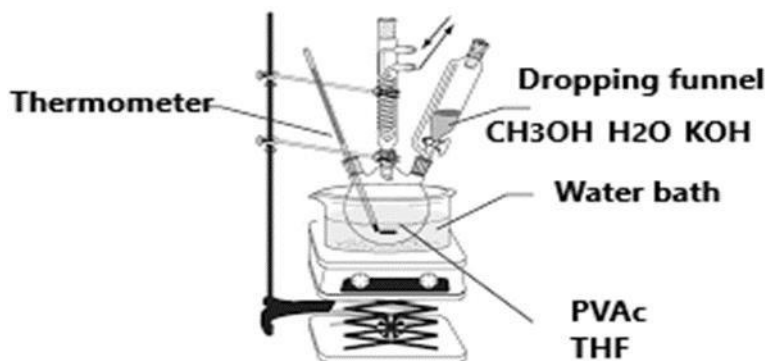


Figure II.15. Equipement de saponification de PVAc

En milieu basique, la saponification suit le mécanisme suivant :

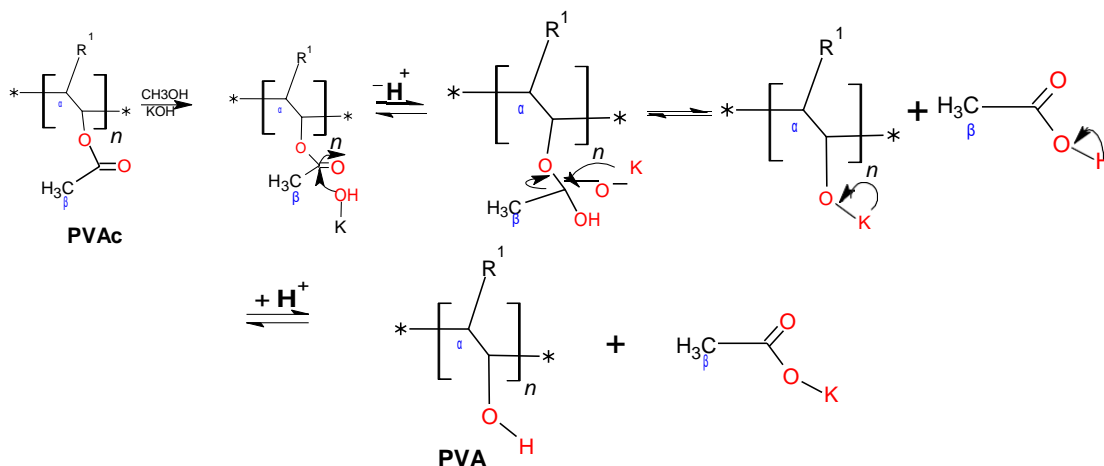


Figure II.16. Mécanisme PVAc de la réaction de saponification

La saponification de PVAc en PVA et son mécanisme sont respectivement schématisés (Figure II.14, où x est le degré de saponification, et $n = x+y$ est le degré de polymérisation de PVAc) , et par les Figures II.15 et II.16 .

L'effet de la variation des conditions de saponification, notamment la température, la durée et la concentration de la solution alcaline, sur la morphologie des fibres de PVA saponifiées, a été confirmée par différents auteurs par le biais d'études de microscopie électronique à balayage à émission de champ, entre autres. À 25 °C, les fibres de PVA saponifiées présentent une large distribution de diamètre [31,32].

A de nombreuses fins, il est souhaitable de produire PVA sous la forme d'un matériau granulaire finement divisé, offrant une densité apparente élevée et une résistance mécanique élevée.

La forme granulaire du PVA se dissout plus facilement dans l'eau que le PVA sous d'autres formes physiques ayant le même degré d'hydrolyse. Le processus de saponification (Figure II.15) a été réalisé dans un ballon équipé d'un réfrigérant à reflux, d'un thermomètre, d'une ampoule à brome et d'un barreau d'agitation magnétique. La proportion 45/5/v/v a été ajustée pour le milieu de saponification THF/KOH/méthanol/eau. A 5 g de PVAc dissous dans 500 ml de THF, ont été ajoutés 55,5 ml de KOH, 11,1 ml de méthanol et 11,1 ml d'eau distillée. Tout d'abord, du méthanol et de l'eau ont été ajoutés à une solution de PVAc dans du THF, via l'ampoule à brome, et ont été rincés à l'azote. La solution alcaline a ensuite été ajoutée à une solution (PVAc, THF, méthanol, eau), agitée à 55°C. Le mélange de PVAc et de catalyseur de saponification a été vigoureusement mélangé pendant 3 à 60 secondes en déplaçant la surface rotative par rapport à la surface stationnaire généralement à une vitesse d'environ 1 000 à 2 000 tr/min, de sorte que la température dans la zone de mélange s'élève d'environ 15 °C. Après la réaction, le produit solide de saponification a été filtré et lavé trois fois avec du méthanol. Ensuite, il a été séché dans une étuve sous vide à 60°C pendant une nuit. Cette technique produit du PVA sous forme granulaire, qui constitue la meilleure qualité pour d'autres applications. , complètement hydrolysé car il se dissout dans l'eau à une température allant jusqu'à 120°C, présentant la meilleure qualité pour d'autres applications (Figures II.17, II.18 et II.19) [33]. Lors de la préparation de la solution PVA, le PVA granulaire est dissous dans l'eau tout en chauffant progressivement la solution et en remuant intensément le mélange à une vitesse élevée et à une température allant jusqu'à 120 °C pendant deux heures. Le résultat est une solution PVA claire et transparente. La réaction d'hydrolyse s'est déroulée en deux phases. Une première phase homogène marquée par un degré d'hydrolyse allant jusqu'à 65-70 %, accompagné d'une vitesse de réaction élevée. Une deuxième phase de gel hétérogène a eu lieu dans le système après 70 % d'hydrolyse. A tout moment du procédé, il aurait été possible d'arrêter la réaction de saponification à un degré donné à condition d'avoir introduit dans le milieu réactionnel de départ une quantité contrôlée de l'eau, de sorte que le catalyseur disparaisse du système lorsqu'il atteint le degré de saponification requis. Dans tous les cas, la saponification continuera d'elle-même jusqu'à la limite de 99%, au-delà seul le procédé Kuraray KII (extrusion double vis) conduira à la totale saponification (100 % hydrolyse) [34-40].

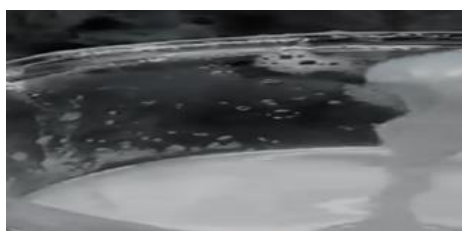


Figure II.17. PVA gel



Figure II.18. PVA après saponification avant séchage

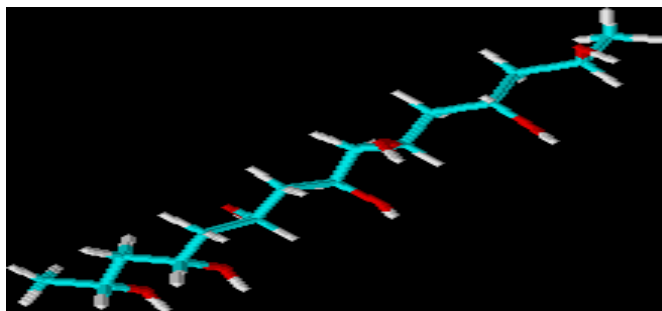


Figure II.19. PVA 3D

II.8. Préparation du film PVA

Nous avons effectué des tests de solubilité de PVA dans quatre solvants différents : eau (H_2O), DMSO, éthanol (C_2H_6O) et méthanol (CH_3OH). En mélangeant 0,10 g de PVA dans 2 ml de solvant nous avons mis en évidence la forte solubilité du PVA dans H_2O et une très faible solubilité, voire aucune, dans le méthanol et l'éthanol, même sous agitation. DMSO présente une capacité partielle à dissoudre PVA. Le choix optimal s'est donc porté sur l'utilisation de H_2O comme solvant pour PVA. Ensuite, le film PVA a été préparé comme suit : l'eau distillée est placée à l'intérieur d'un ballon en verre équipé de réfrigérant à reflux et portée à ébullition par immersion dans un bain d'huile thermostaté à $130^{\circ}C$. Une fois la température de $100^{\circ}C$ atteinte, 1g de granulés de PVA sont ajoutés progressivement. Après totale dissolution des granulés dans l'eau, la température est diminuée en dessous de $100^{\circ}C$, puis la solution est laissée sous agitation magnétique pendant environ 1 heure, jusqu'à obtention d'une solution limpide. La solution a été retirée du bain, versée dans une boîte de Pétri et laissée évaporer pendant environ 24 heures à température ambiante (environ $20^{\circ}C$). Cette procédure a été répétée plusieurs fois avec différents ratios PVA/eau. Les meilleurs résultats en termes d'épaisseur (environ $250\ \mu m$) et d'uniformité du film ont été obtenus pour une solution aqueuse de PVA à 1% en poids (PVA = 1g, H_2O = 100ml) (**Figure II.20**). Le film de PVA a été utilisé pour obtenir le spectre ATR FTIR de PVA hydrolysé à 99 %. La technique suivie est une compression entre enclume et cristal de diamant d'un film mince de PVA [41-43].



Figure II.20. Film de PVA déposé dans un cristalliseur

II.9. Caractérisation ATR-FTIR



Figure II.21. Appareil de spectroscopie ATR-FTIR Nicolet 380

Le spectre PVAc ATR- FTIR a été enregistré à l'aide d'un accessoire Nicolet 380 Quest ATR P/N GS10801-Bb (**Figure II.21**). Un mince film de PVAc (obtenu par dissolution et séchage à 40°C) a été introduit entre l'enclume et le cristal de diamant de l'unité ATR pour subir une compression. Le processus de séchage s'est déroulé à 40°C sous vide afin d'éliminer les traces d'humidité. Le spectromètre a été calibré pour fonctionner de 500 à 4000 cm^{-1} . Le protocole d'optimisation actuel fixe les conditions de nombre de balayages et de résolution à quatre balayages et 4 cm^{-1} [44,45]. La même analyse de protocole a été mise en œuvre pour PVA.

II.10. Viscosimétrie

La viscosité des solutions de PVAc et de PVA a été étudiée par de nombreux chercheurs en raison de sa grande utilité dans les applications biomédicales et industrielles [46]. La viscosité spécifique a été utilisée pour déterminer la viscosité réduite pour chaque échantillon à température expérimentale. La viscosité réduite est calculée selon l'équation donnée dans le tableau II.7 [47].

Tableau II.7. Equations-types de viscosités

Type de viscosité	Équation	Type de viscosité	Équation
Viscosité relative (1)	$\eta_r = \frac{t}{t_0}$	Viscosité réduite (3)	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$
Viscosité spécifique (2)	$\eta_{sp} = \frac{t - t_0}{t_0}$	Viscosité intrinsèque (4)	$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$

II.10.2. Calcul de M_v

L'équation de Mark – Houwink – Sakurada (MHS) (équation II.1, tableau II.8) [48] donne une relation entre la viscosité intrinsèque $[\eta]$ et la moyenne viscosimétrique M_v . K et a (paramètres d'interaction polymère-solvant), calibrent l'équation pour chaque type de polymère, dans des conditions spécifiques de solvant et de température [49,50]. Le temps d'écoulement du solvant (t_0) et le temps d'écoulement de l'échantillon (t) ont été utilisés pour calculer la viscosité intrinsèque $[\eta]$ en traçant $\eta_{red} = f(c)$, où (c) est la concentration de la solution de polymère en (g/dl).

$$M_v = ([\eta] / K)^{\frac{1}{a}} \quad (\text{II.1})$$

Tableau II.8. Conditions viscosimétriques expérimentales

Matériel	Solvant	T (°C)	Temps d'écoulement t_0 (s)	K	a
PVAc	Acétone	20 ± 0,1	20.32	1.74.10 ⁻⁴	0,7
PVA	H ₂ O distillée	30 ± 0,1	60.06	6.66.10 ⁻⁵	0,64

Pour PVAc et PVA, $[\eta]$ est déduit par extrapolation du tracé de η_{red} en fonction de la concentration. t_0 (s) est le temps d'écoulement du solvant pur [51].

La viscosité intrinsèque est étroitement dépendante de l'effet TNE qui produit une auto-accélération de la vitesse de polymérisation et génère de multiples défauts dans les propriétés rhéologiques du polymère. La température d'initiation T_0 affecte principalement le taux de conversion de la polymérisation et a donc un impact sur le nombre de particules, ainsi que sur les propriétés du produit résultant, telles que le poids moléculaire et sa distribution. Dans le cas d'une initiation radicalaire conventionnelle les effets de la concentration du monomère, du temps et de l'initiateur sur le pourcentage de greffage ainsi que le rôle de l'initiateur dans la formation du gel lors du greffage sont rapportés. Une augmentation supplémentaire de la concentration en initiateur conduit à la formation d'une plus grande quantité de gel, confirmant que la formation du gel dépend du rapport initiateur/monomère. Par contre, l'utilisation de l'initiateur redox peroxyde arylamine Bz₂O₂/PhDEA n'a pas provoqué d'effet de gel, même à la concentration la plus élevée testée. Selon Liu *et al.* (2010), Tang *et al.* (2022), des concentrations de réticulation suffisamment élevées peuvent conduire à la formation d'un réseau infini appelé gel dans lequel les réseaux de chaînes sont d'une étendue illimitée, de sorte que toutes les chaînes se regroupent en une seule macromolécule [52,53].

II.11. Chromatographie par perméation sur gel (GPC)

La chromatographie d'exclusion stérique est appelée chromatographie par perméation de gel (GPC) [54] lorsqu'elle est réalisée dans des solvants organiques, et elle est appelée filtration sur gel lorsqu'elle est réalisée avec des solvants aqueux, c'est une méthode où la séparation de différents composés se produit en fonction de leur taille (volume hydrodynamique) mesurée par les pores de la phase stationnaire [55-58]. Le principal domaine d'application de la GPC est l'analyse des polymères [59].



Figure II.22. Appareil GPC Waters Millipore 150 C

La caractérisation des échantillons de PVAc a été effectuée sur GPC Waters Millipore (Figure II.22) selon les conditions techniques (Tableau II.9) [60]. La GPC est une technique chromatographique qui fournit des informations précieuses sur la distribution de la masse moléculaire d'un polymère. Les colonnes utilisées pour la GPC ont été définies en termes de limite d'exclusion du poids moléculaire et étaient normalement des gels souples, semi-rigides ou rigides avec une porosité variable [61-63].

La distribution du poids molaire (MWD) des échantillons a été analysée à 30 °C en utilisant le tétrahydrofurane (THF) comme éluant avec un débit de 0,3 ml.min⁻¹. Les échantillons de PVAc MWD ont été estimés en utilisant le principe de l'étalonnage universel par rapport à un étalonnage de polystyrène établi en utilisant des étalons de masse molaire étroite dans la gamme [1000 - 1.500.000] Da [64-71].

Tableau II.9. Conditions expérimentales de GPC

Scale factor 40	N° of Inj 1	Max press 200	ColumnTemp 30°C	Run Time 00.25
Equil Delay 00.05	Pump Temp 30°C	Sample n° 1	Inj Temp 30°C	Solvent THF
Sensitivity -0.64	DegasTemp Off	Inj Remain 0		

Six échantillons PVAc ($E_2, E_3, E_4, E_5, E_6, E_f$) ont été soumis à l'analyse GPC, cinq ont été prélevés du milieu réactionnel à différents degrés de conversion (E_2, E_3, E_4, E_5, E_6). Le sixième échantillon est un mélange des cinq échantillons E_2 - E_6 en proportions égales. Les degrés de conversion des différents échantillons E_2 - E_6 ont été calculés par méthode gravimétrique. Les résultats de l'analyse GPC pour les échantillons $E_2, E_3, E_4, E_5, E_6, E_f$ ont été tracés par le logiciel Statistica. et présentés en 3D [72].

II.12. Propriétés rhéologiques et linéarité :

Hobbs, et al. [73], Burnett et al. [74], ont étudié les conditions d'obtention de chaînes linéaires de PVA. Les températures mises en jeu au cours de la polymérisation étaient très basses (entre -15°C et -38°C). Les réactions de transfert de chaîne sont intimement liées à la cinétique de polymérisation, et par conséquent à la température de polymérisation. Cependant Matsumoto, et al. [75] ont constaté que la linéarité n'était pas forcément dépendante de la température, mais que la condition primordiale se rattache à la limite du taux de conversion qui ne doit pas atteindre un niveau maximum.

Deux attaques sont possibles par réaction de transfert sur la chaîne macromoléculaire (Figure II.23 et II.24) :

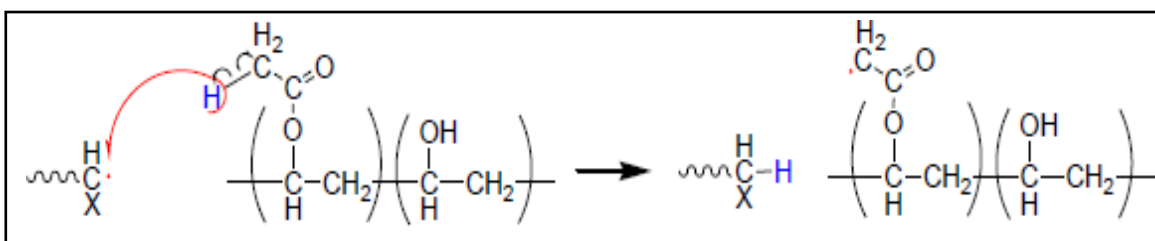


Figure II.23. Transfert au site acetate

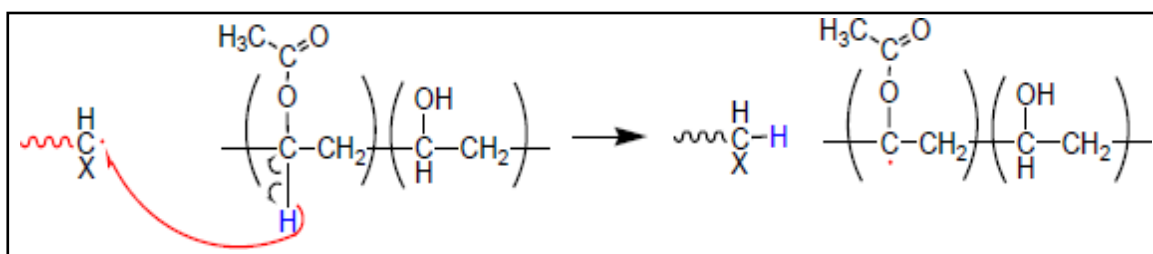


Figure II.24. Transfert au site vinylique

Les réactions de transfert de chaîne impliquent l'abstraction d'un hydrogène d'une chaîne macromoléculaire formant un radical polymère, qui sera le site de départ d'une structure à branches.

Un grand nombre d'auteurs ont rapporté des études sur les réactions de transfert et de branchement sur les chaînes macromoléculaires de PVAc et de PVA. T. Okaya et al [76] ont mis au point des équations cinétiques pour le calcul de la constante de transfert de chaîne et pour le calcul du taux de branchement sur la chaîne PVAc. B. H. Zimm et W. H. Stockmayer [77], I. Sakurada et T. Okaya [78] ont décrit les phénomènes relatifs au transfert de chaîne et au branchement. Y. Morishima, W. Kim [79] ont également apporté leur part à l'étude de ce phénomène, ainsi que S. Imoto et al. [80] qui ont indiqué que l'abstraction d'hydrogène par les radicaux PVAc se produit principalement au niveau de l'hydrogène méthylé sur le site acétate, plutôt que sur l'hydrogène du site vinylique de PVAc, ils estiment que le rapport du taux de branchement entre le site acétate et le site vinylique est de 40 : 1 ou plus. Asempour et al. ont procédé à une investigation sur le branchement de PVA, à moyenne masse moléculaire [81].

Des divergences opposent les différents auteurs sur le type de ramification qui prédomine dans le PVA. Noro [82] rapporte que les ramifications hydrolysables sont 40 fois plus fréquentes que les ramifications non hydrolysables. Markley [83] soutient que le transfert sur le site acétate représente 90% du total des ramifications dans PVA. Hamielec [64] propose que la majorité des ramifications sont hydrolysables.

Une question d'envergure est de localiser le principal site de transfert de chaîne sur PVAc. La majorité des études ont conclu que le principal site de transfert de chaîne était les atomes d'hydrogène du groupe acétyle [80,82-87]. Sur la base d'une analyse cinétique utilisant des échantillons de trideutéroacétate de polyvinyle M.H Litt et KHS Chang [88] parviennent à la conclusion que le transfert de chaîne se fait principalement sur les hydrogènes vinyliques, que le site acétate est ciblé à 6 % par le transfert de chaîne alors que le site vinylique est ciblé par 94% du transfert de chaîne, un résultat contraire aux conclusions de la plupart des auteurs.

II.8. Technique de filage de gel sec et humide (Dry Wet Gel Spinning) et vues optiques

Le processus de polymérisation mis en œuvre au cours de cette étude consiste à mettre en pratique la basse température, où la cinétique de transfert de chaîne diminue par rapport à la cinétique de polymérisation. Les propriétés de PVA sont fortement influencées par la méthode de synthèse employée. Le degré de polymérisation, les conditions d'hydrolyse et l'étape de séchage affectent les propriétés finales du produit. Les propriétés physiques et chimiques de PVA dépendent en premier lieu du poids moléculaire et en second lieu de la teneur en groupes acétyles ou du degré d'hydrolyse. Plus le poids moléculaire est élevé, plus le polymère est insoluble dans l'eau. Le polymère entièrement hydrolysé est insoluble dans l'eau à température ambiante. La présence de

groupes hydroxyle augmente les interactions par pont d'hydrogène, tant intramoléculaires qu'intermoléculaires, diminuant la solubilité dans l'eau, tandis que la présence résiduelle de groupes acétyle diminue les interactions par pont d'hydrogène [89, 90]. En règle générale, la différence entre le degré de polymérisation de PVAc et de PVA est principalement due aux structures ramifiées qui peuvent être décomposées lors de la saponification. Plus le degré d'hydroxylation et de polymérisation est élevé, plus la solubilité dans l'eau est faible et plus la cristallisation est difficile. Étant donné que l'ensemble du processus de filage (Figures II.25 et II.26) est réalisé dans un système fermé, tous les solvants organiques utilisés peuvent être entièrement recyclés et utilisés sans polluer l'environnement. Cette technologie est donc également une technologie de filage écologique.

PVA sec et humide Le filage sur gel est divisé en méthode sèche, méthode humide et méthode sèche et humide. L'éjecteur joue un rôle décisif dans la distinction du sec humide du simple sec ou du simple humide. Il peut, en réalisant un niveau de puissance élevé, améliorer l'étirage avec une vitesse de filage élevée, plus efficace pour la préparation de fibres High Strength (HS) haute résistance) et HM (High Modulus) (fibre à haut module de Young). La concentration de la solution de dopage et la température d'étirage et de séchage jouent un rôle clé dans l'obtention des meilleures performances de la fibre PVA. Le PVA possède des groupes fonctionnels à la fois hydrophiles et hydrophobes. Il existe une relation étroite entre l'enchevêtrement de la chaîne et les propriétés mécaniques de PVA (contrainte de traction, déformation en traction). La solution de dopage de PVA/DMSO/H₂O se comporte comme un gel qui enchevêtre les chaînes de PVA en plusieurs points en raison des fortes liaisons intermoléculaires OH [91] (Figure II.28).

Avec l'accroissement de l'hydrolyse, le nombre de liaisons hydrogène entre les chaînes augmente également. Une liaison plus forte signifie une plus grande cristallinité, une température de fusion plus élevée et une plus grande résistance mécanique. Les chaînes cristallines de l'alcool polyvinylique (PVA) sont principalement disposées en conformation cyclique dans le cas de poids moléculaire (M_w) élevé pour les raisons suivantes :

-Obstacle stérique : les groupes hydroxyle volumineux sur le squelette PVA peuvent entraver stériquement la formation de conformations à chaîne étendue. Ceci est plus prononcé dans les PVA à haut poids moléculaire, où les chaînes sont plus longues et contiennent plus de groupes hydroxyle.

-Liaison hydrogène : les groupes hydroxyle du squelette PVA peuvent former des liaisons hydrogène les uns avec les autres. Cela peut stabiliser la conformation de l'anneau en maintenant la chaîne dans une structure compacte et pliée.

-Enchevêtrement des chaînes : les chaînes PVA à M_w élevé peuvent s'emmêler les unes dans les autres, ce qui peut également entraver la formation de conformations de chaîne étendues.

Tous ces facteurs favorisent la formation de conformations annulaires (en stries) dans PVA à haut M_w . En revanche, PVA de faible poids moléculaire peut former des conformations à chaîne étendue car les chaînes sont plus courtes et moins gênées par les groupes hydroxyle.

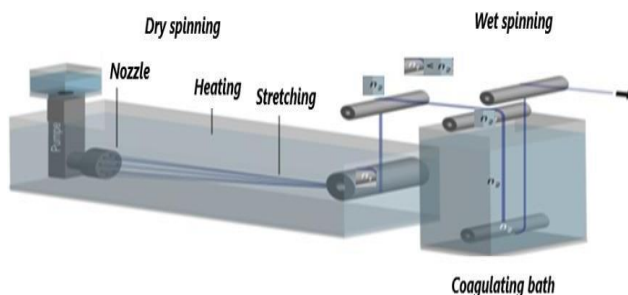


Figure II.25. Équipement de filage de gel sec et humide

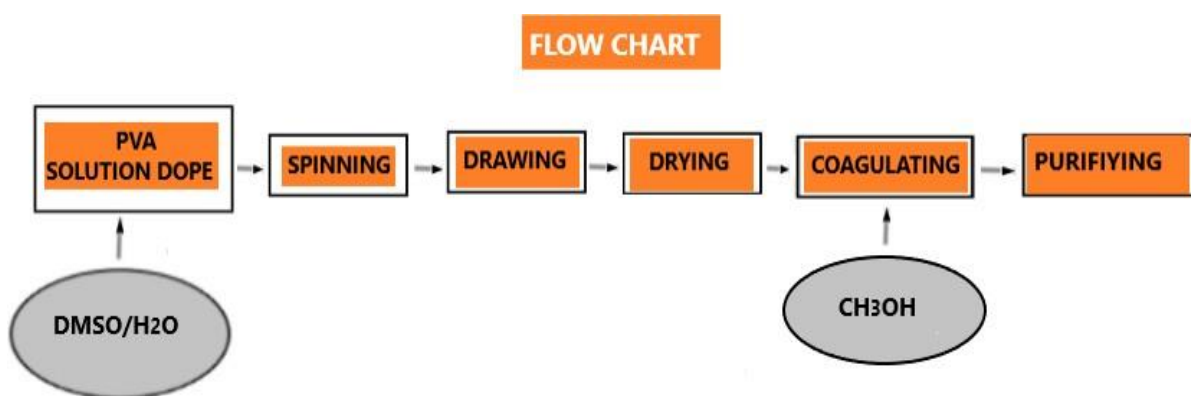


Figure II.26. Flow chart pour fibre PVA

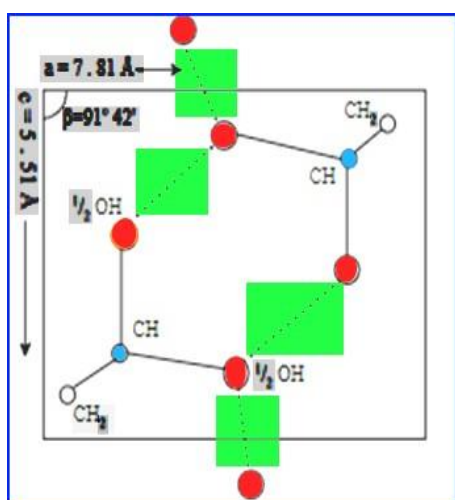


Figure II.27. Structure cristalline PVA 3D

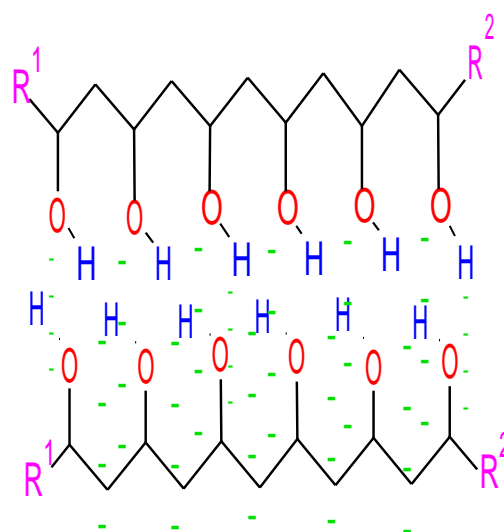


Figure II.28. Réseau plan PVA 3D

Bunn est un pionnier dans l'étude de la structure cristalline de PVA [92] (Figures II.27). Il a suggéré que le réseau cristallin du PVA est monoclinique et donc conforme à la convention cristallographique, de même qu'il a décrit deux directions de liaison hydrogène intermoléculaire, bien que les résultats de la modélisation moléculaire mentionnés dans l'étude d'Assende [93]. (Figure II.28) aient montré qu'en plus de la liaison intermoléculaire, des liaisons hydrogène intramoléculaires sont également susceptibles d'exister.

II.9. Caractérisation contrainte-déformation de PVA

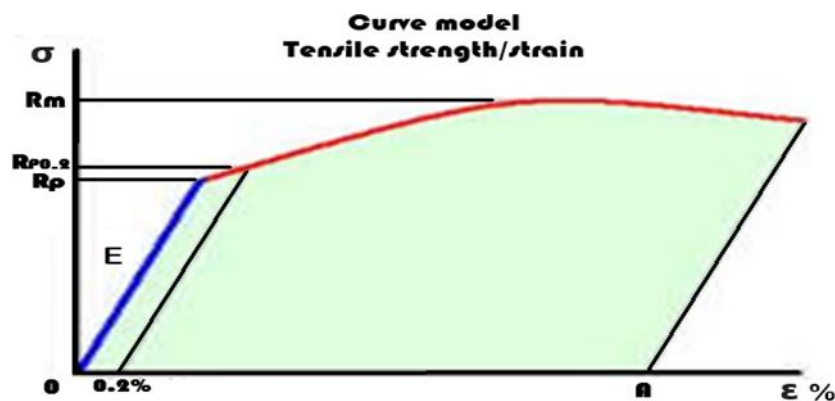


Figure II.29. Diagramme contrainte-déformation

La résistance à la traction et les propriétés de déformation de notre échantillon de fibre PVA ont été enregistrées à l'aide d'une machine Zwick pilotée par le logiciel TestXPert. La résistance à la traction ou R_m , la contrainte ultime, représente la contrainte maximale que la fibre endure avant de se rompre. La fabrication des biofibres nécessite généralement une résistance à la traction de 0,3-1,2 GPa et un module de Young E de 3-40 GPa (Figure II.29) [94-96]. R_p est la contrainte de la limite de proportionnalité, la région de la courbe contrainte-déformation qui obéit à la constante de proportionnalité de la loi de Hooke, connue sous le nom de module de Young. $R_{p0,2}$ est la limite d'élasticité, mesurée à un allongement de 0,2 %, et constitue le point de départ de la déformation permanente ou la fin du comportement élastique et le début du comportement plastique. R_m est la résistance à la traction. Le module de Young est défini comme étant la pente de la partie rectiligne d'une courbe contrainte-déformation. En se concentrant sur la région élastique, si la pente est prise entre deux points de contrainte-déformation, le module de Young E est la variation de la contrainte divisée par la variation de la déformation (équation II.2).

$$E = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\epsilon_2 - \epsilon_1} \quad (\text{II.2})$$

Le diagramme contrainte-déformation de la fibre d'alcool polyvinylique (PVA) est généralement caractérisé par une région élastique linéaire initiale suivie d'une phase de déformation plastique. Le diagramme généralisé (figure II.29) représente le comportement de la fibre PVA : la partie initiale du diagramme, jusqu'à la limite d'élasticité, représente la région de déformation élastique. Dans cette région, la fibre se comporte de manière élastique, ce qui signifie qu'elle peut se déformer sous l'effet d'une contrainte appliquée, mais reprend sa forme originale une fois la contrainte supprimée. La pente de cette région représente le module élastique E , qui indique la rigidité du matériau. Au-delà de la limite d'élasticité, le diagramme montre une région de déformation plastique. Dans cette phase, la fibre continue à se déformer même après réduction de la contrainte appliquée. Le matériau devient plus résistant à mesure qu'il se déforme davantage. Ce comportement est dû à l'alignement et au réarrangement des chaînes polymères au sein de la structure de la fibre. Le point de contrainte ultime représente la contrainte maximale que la fibre peut supporter avant de se rompre, tandis que la déformation à la rupture indique la quantité maximale de déformation que la fibre peut subir avant de se rompre. Le comportement réel contrainte-déformation de la fibre PVA peut varier en fonction de facteurs tels que la morphologie de la fibre, les conditions de traitement et des considérations spécifiques à l'application. . De plus, le diagramme peut être influencé par des facteurs tels que la température, la vitesse de déformation et la préparation de l'échantillon.

Dans le diagramme contrainte-déformation de l'alcool polyvinylique (PVA), la région hookéenne et la région non hookéenne (plastique) peuvent être identifiées comme suit (equation II.3) [97] :

- Région de Hooke : La région de Hooke fait référence à la partie élastique linéaire initiale de la courbe contrainte-déformation, Dans cette région, la contrainte est directement proportionnelle à la déformation appliquée au matériau. PVA présente une relation linéaire entre contrainte et déformation jusqu'à ce qu'il atteigne la limite d'élasticité. Le comportement Hookeen s'appelle aussi élasticité linéaire.

$$F = Ex \quad (II.3)$$

Où :

F : Force de traction appliquée sur la fibre

x : Elongation linéaire

E : Module de Young

-Région non Hookéenne (plastique) : une fois que le matériau dépasse la limite d'élasticité, il entre dans la région non hookéenne ou plastique. Dans cette région, le matériau subit une déformation

permanente et la relation contrainte-déformation devient non linéaire. La déformation plastique se produit lorsque des réarrangements moléculaires et des glissements se produisent dans le matériau. Dans cette région, le matériau subit une augmentation de rigidité et la courbe contrainte-déformation devient plus raide. La région non hookéenne commence généralement à la limite d'élasticité et se poursuit jusqu'à la résistance à la traction ultime ou au point de rupture. Il s'agit généralement de la région du diagramme présentant des valeurs de déformation les plus élevées [98]. La fibre PVA a une résistance et un module d'élasticité élevés par rapport à d'autres fibres synthétiques (Tableau II.10), [99,100].

Tableau II.10. Paramètres mécaniques de différentes fibres [100].

Fibre	Force de rupture (MPa)	Module de Young (GPa)	Elongation(%)	Densité
PVA	880 ~ 1600	25 ~ 40	6 ~ 10	1.30
PP	600	5	25	0.91
Nylon	750 ~ 900	3.4 ~ 4.9	13 ~ 25	1.10
PE	250 ~ 700	1.4 ~ 2.2	10 ~ 15	0.95
HighPerform PE	2700	120	5	0.97
Acier	1200	200	3 ~ 4	7.85
AR fibre de verre	2200	80	0 ~ 4	2.78
Amiante	620	160	-	2.55

Comme l'acier et la fibre de verre, les fibres PVA ont un module d'élasticité, c'est-à-dire une résistance à l'étirement, élevée.

Références bibliographiques

- [1] Lal, J., & Green, R. A. (1955). Effect of amine accelerators on the polymerization of methyl methacrylate with benzoyl peroxide. *Journal of Polymer Science*, 17, 403-409.
<https://doi.org/10.1002/POL.1955.120178508>
- [2] Imoto, M., Otsu, T., & Kimura, K. (1955). Vinyl polymerization. IV. Influence of dimethylaniline on solution polymerization of vinyl chloride catalyzed by benzoyl peroxide. *Journal of Polymer Science*, 15(80), 475-484. <https://doi.org/10.1002/pol.1955.120158014>
- [3] Takemoto, K., Nishio, A., Iikubo, Y., & Imoto, M. (1960). Polymerization of styrene in the presence of benzoyl peroxide and di-n-alkylaniline. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 42(1), 97-107.
<https://doi.org/10.1002/macp.1960.020420110>
- [4] Casado, N., & Mecerreyes, D. (2020). Introduction to Redox Polymers: Classification, Characterization Methods and Main Applications. *Redox Polymers for Energy and Nanomedicine*, 1-26. <https://doi.org/10.1039/9781788019743-00001>
- [5] Zhang, D., Zhu, Z., Yang, S., et al. (2010). Bulk polymerization model and simulation of methyl methacrylate. *Chemical Production Technology*, 17(4), 28–32.
- [6] Grest, G. S., & Kremer, K. (1986). Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath. *Physical Review A*, 33(5), 3628-3631. <https://doi.org/10.1103/physreva.33.3628>
- [7] Gong, M., Zhang, D., Zhang, J., Li, J., & Chen, X. (2022). Optimization of initiator contents in room temperature polymerization of methyl methacrylate. *Polymers and Polymer Composites*, 30. <https://doi.org/10.1177/09673911221143201>
- [8] Achilias, D. S. (2007). A review of modeling of diffusion controlled polymerization reactions. *Macromolecular Theory and Simulations*, 16(4), 319-347.
- [9] Fryauf, K., Strehmel, V., & Fedtke, M. (1993). Curing of glycidyl ethers with aromatic amines: model studies on the effects of tertiary amines as accelerators. *Polymer*, 34(2), 323-327.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90084-N](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90084-N)
- [10] Zoller, A., Didier, G., & Johann, G. (2015). Simulation of radical polymerization of methyl methacrylate at room temperature using a tertiary amine/bpo initiating system. *Polymer Chemistry*, 31, 1–3.

- [11] Banerjee, A., & Yamamoto, H. (2019). Direct N–O bond formation via oxidation of amines with benzoyl peroxide. *Chemical Science*, 10, 2124-2129. <https://doi.org/10.1039/C8SC04996C>
- [12] Kim, K., Singstock, N. R., Childress, K. K., Sinha, J., Salazar, A. M., Whitfield, S. N., Holder, A. M., Stansbury, J. W., & Musgrave, C. B. (2019). Rational Design of Efficient Amine Reductant Initiators for Amine–Peroxide Redox Polymerization. *Journal of the American Chemical Society*, 141(15), 6279-6291. <https://doi.org/10.1021/jacs.8b13679>
- [13] Musgrave, C. B., Kim, K., Singstock, N. R., Salazar, A. M., Stansbury, J. W., & Musgrave, C. B. (2020). Computational and Experimental Evaluation of Peroxide Oxidants for Amine-Peroxide Redox Polymerization. *Macromolecules*, 53(22), 9736-9746. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02069>
- [14] Huheey, J. E., Keiter, E. A., Keiter, R. L., & Medhi, O. K. (2006). *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*. Pearson Education.
- [15] Sato, T., Kita, S., & Otsu, T. (1975). A study on initiation of vinyl polymerization with diacyl peroxide-tertiary amine systems by spin trapping technique. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 176(3), 561-571.
- [16] Lemarquand, J., & Triolet, J. (n.d.). *Les peroxydes et leur utilisation*. Département Risques chimiques et biologiques, INRS, Paris.
- [17] Verros, G. D., & Achilias, D. S. (2008). Modeling Gel Effect in Branched Polymer Systems: Free-Radical Solution Homopolymerization of Vinyl Acetate. *Journal of Applied Polymer Science*. <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.29252>
- [18] Taylor, P. A. (1963). *Some Kinetic Studies of the Aqueous Solution Polymerisation of Vinyl Acetate*. The University of Manchester (United Kingdom).
- [19] Burnett, G. M. (1950). Rate constants in radical polymerisation reactions. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 4(3), 292-326.
- [20] Taylor, P. A. (1963). *Some Kinetic Studies of the Aqueous Solution Polymerisation of Vinyl Acetate*. The University of Manchester (United Kingdom).
- [21] Ferguson, J. (1961). *Kinetic studies on vinyl polymerisation* (Doctoral dissertation, University of Glasgow, United Kingdom).

- [22] Suzuki, Y., Shinagawa, Y., Kato, E., Mishima, R., Fukao, K., & Matsumoto, A. (2021). Polymerization-induced vitrification and kinetic heterogenization at the onset of the Trommsdorff effect. *Macromolecules*, 54(7), 3293-3303.
- [23] Zhang, T., Xu, G., & Blum, F. D. (2023). Eco-Friendly Room-Temperature Polymerization in Emulsions and Beyond. *Polymer Reviews*, 1-14.
- [24] Davies, S. P., & Thompson, M. W. (1986). U.S. Patent No. 4,587,290. Washington, DC: U.S. Patent and Trademark Office.
- [25] Sideridou, I. D., Achilias, D. S., & Karava, O. (2006). Reactivity of Benzoyl Peroxide/Amine System as an Initiator for the Free Radical Polymerization of Dental and Orthopaedic Dimethacrylate Monomers: Effect of the Amine and Monomer Chemical Structure. *Macromolecules*, 39(6), 2072-2080.
- [26] Sideridou, I. D., Achilias, D. S., & Karava, O. (2006). Reactivity of benzoyl peroxide/amine system as an initiator for the free radical polymerization of dental and orthopaedic dimethacrylate monomers: effect of the amine and monomer chemical structure. *Macromolecules*, 39(6), 2072-2080.
- [27] Destarac, M., Pees, B., & Boutevin, B. (2000). Radical telomerization of vinyl acetate with chloroform. Application to the synthesis of poly (vinyl acetate)-block-polystyrene copolymers by consecutive telomerization and atom transfer radical polymerization. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 201(11), 1189-1199.
- [28] Beilstein Handbook of Organic Chemistry, Fourth Edition. (n.d.). Springer.
<https://www.springer.com/series/52>
- [29] Sandler, S. R., & Karo, W. (1980). Polymerization of Vinyl Acetate and Other Vinyl Esters. In *Organic Chemistry: A Series of Monographs* (Vol. 29, pp. 178-247). Academic Press.
- [30] Lyoo, W. S., Kwak, J. W., Choi, K. H., & Noh, S. K. (2004). Preparation of high molecular weight poly (vinyl alcohol) with high yield by emulsion polymerization of vinyl acetate using 2,20-azobis (2-MPamidinopropane) dihydrochloride. *Journal of Applied Polymer Science*, 94(5), 2356-2362.
- [31] Brocken, L., & Baxendale, I. R. (2019). Radical Polymerisation under Flow Conditions. In *Flow Chemistry: Integrated Approaches for Practical Applications* (pp. 217-256). The Royal Society of Chemistry.
- [32] <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1591/aba148>

- [33] Yang, S. B., Kim, J. W., & Yeum, J. H. (2016). Effect of saponification conditions on the morphology and diameter of electrospun poly(vinyl acetate) nanofibers for the fabrication of poly(vinyl alcohol) nanofiber mats. *Polymers*, 8(10), 376.
- [34] Krumova, M., Lopez, D., Benavente, R., Mijangos, C., & Perena, J. M. (2000). Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol). *Polymer*, 41(26), 9265-9272.
- [35] Lyoo, W. S., & Lee, H. W. (2002). Synthesis of high-molecular-weight poly (vinyl alcohol) with high yield by novel one-batch suspension polymerization of vinyl acetate and saponification. *Colloid and Polymer Science*, 280(9), 835-840.
- [36] Lyoo, W. S., & Ha, W. S. (1996). Structure and properties of poly (vinyl alcohol) microfibrillated fibers prepared by shear-induced saponification of poly (vinyl pivalate) polymer. *Polymer*, 37(15), 3121-3129.
- [37] Lyoo, W. S., & Ha, W. S. (1999). In-situ fibrillation of poly (vinyl alcohol) during saponification of poly (vinyl ester) (1). Chemo-rheological and morphological investigations of in-situ fibrillation. *Polymer*, 40(3), 497-505.
- [38] Yang, S. B., Lee, H. J., Sabina, Y., Kim, J. W., & Yeum, J. H. (2016). Novel poly (vinyl alcohol) nanofibers prepared by heterogeneous saponification of electrospun poly (vinyl acetate) colloids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 497, 265-270.
- [39] Chana, J., Forbes, B., & Jones, S. A. (2008). The synthesis of high molecular weight partially hydrolysed poly (vinyl alcohol) grades suitable for nanoparticle fabrication. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8(11), 5739-5747.
- [40] Produktion von hochfesten und hochmoduligen Polyvinylalkohol-Objekten. (2023). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/patent/AT-48447-T>
- [41] Schellekens, R. M., Lemstra, P., & Rutten, H. J. (n.d.). Procédé de préparation d'articles en alcool polyvinylique de haute résistance et module. <https://data.epo.org/publication-server/pdf-document?pn=0212757&ki=A1&cc=EP>
- [42] Lang, K., Sourirajan, S., Matsuura, T., & Chowdhury, G. (1996). A study on the preparation of polyvinyl alcohol thin-film composite membranes and reverse osmosis testing. *Desalination*, 104(3), 185-196.
- [43] Famili, A., Lennart, F., & Nangeroni, J. F. (1994). Water soluble multilayered film for packaging alkaline materials (U.S. Patent No. 5,362,532).

- [44] Lykke, K. (2000). Multilayered packaging material, in particular for flexible packaging (U.S. Patent No. 6,165,571).
- [45] Franca, T., Goncalves, D., & Cena, C. (2022). ATR-FTIR spectroscopy combined with machine learning for classification of PVA/PVP blends in low concentration. *Vibrational Spectroscopy*, 120, 103378.
- [46] Anaya Mancipe, J. M., Lopes Dias, M., & Moreira Thiré, R. M. D. S. (2022). Type I collagen–poly (vinyl alcohol) electrospun nanofibers: FTIR study of the collagen helical structure preservation. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 61(8), 846-860.
- [47] Petras, D., Slobodian, P., Pavlínek, V., Sába, P., & Kimmer, D. (2011). In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 1375, No. 1, pp. 312-319).
- [48] Hiemenz, P. C., & Lodge, T. P. (2007). *Polymer chemistry* (2nd ed.). CRC Press.
- [49] Gupta, P., Elkins, C., Long, T. E., & Wilkes, G. L. (2005). Electrospinning of linear homopolymers of poly (methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. *Polymer*, 46(13), 4799-4810.
- [50] Masuelli, M. A. (2014). Mark-Houwink parameters for aqueous-soluble polymers and biopolymers at various temperatures. *Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry*, 2(2), 37-43. <https://doi.org/10.12691/jpbpc-2-2-2>
- [51] Halabalová, V., Šimek, L., Dostál, J., & Bohdanecký, M. (2004). Note on the relation between the parameters of the Mark-Houwink-Kuhn-Sakurada equation. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 9(1-3), 65-75. <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10236660490890484>
- [52] Parisi, D., D'Amico, C. D., Han, A., Lindberg, S., Hamersky, M. W., & Colby, R. H. (2022). Rheological investigation on the associative properties of poly (vinyl alcohol) solutions. *Journal of Rheology*, 66(6), 1141-1150.
- [53] Liu, Y., Geever, L. M., Kennedy, J. E., Higginbotham, C. L., Cahill, P. A., & McGuinness, G. B. (2010). Thermal behavior and mechanical properties of physically crosslinked PVA/Gelatin hydrogels. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 3(2), 203-209. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2009.07.001>
- [54] Tang, Y., Yu, Z., Tam, L., Zhou, A., & Li, D. M. (2022). Behaviors of water molecules in polyvinyl alcohol gel amid stretch and temperature changes: A molecular dynamics study. *Materials Today Communications*, 33, 104834. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.104834>

- [55] Waters. (n.d.). Gel Permeation Chromatography (GPC).
<https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720004331en.pdf>
- [56] Janča, J., & Kolínský, M. (1977). Gel permeation chromatography in the study of the molecular weight distribution of the copolymer vinyl chloride–vinyl acetate. *Journal of Applied Polymer Science*, 21(1), 83-90.
- [57] Monyatsi, O. (2015). Free Radical Polymerization studies of vinyl ester monomers using Pulsed-Lased Polymerization with Size Exclusion Chromatography (PLP-SEC).
<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:99845518>
- [58] Hong, P., Koza, S., & Bouvier, E. S. (2012). A review size-exclusion chromatography for the analysis of protein biotherapeutics and their aggregates. *Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies*, 35(20), 2923-2950.
- [59] Schure, M. R., & Moran, R. E. (2017). Size exclusion chromatography with superficially porous particles. *Journal of Chromatography A*, 1480, 11-19.
- [60] Telekes, A., & Vékey, K. (2008). Ethical, legal, safety, and scientific aspects of medical research. In *Medical Applications of Mass Spectrometry* (pp. 19-34). Elsevier.
- [61] Grcev, S., Schoenmakers, P., & Iedema, P. (2004). Determination of molecular weight and size distribution and branching characteristics of PVAc by means of size exclusion chromatography/multi-angle laser light scattering (SEC/MALLS). *Polymer*, 45(1).
- [62] Sawant, S. B., Mestry, S. U., Mohanty, J. D., Mhaske, S. T., & Gadekar, P. T. (2023). Polyvinyl acetate and polyurethane-vinyl acetate hybrid emulsion: synthesis, characterization and properties. *Iranian Polymer Journal*, 32, 1421-1432.
- [63] Agilent. (2015). Analysis of polymers by GPC/SEC pharmaceutical applications.
https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-2519EN_GPCpharma.pdf
- [64] Kuo, C., Provder, T., & Koehler, M. E. (n.d.). GPC - Viscometry Study in THF, DMF and DMAC. <https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/990890.pdf>
- [65] Waters. (n.d.). Gel Permeation Chromatography (GPC).
<https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/720004331en.pdf>
- [66] Zhang, N., Wang, S., Gibril, M. E., & Kong, F. (2020). The copolymer of polyvinyl acetate containing lignin-vinyl acetate monomer: Synthesis and characterization. *European Polymer Journal*, 123, 109411.

- [67] Wang, H., He, J., Zou, L., Wang, C., & Wang, Y. (2021). Synthesis of syndiotacticity-rich high polymerization degree PVA polymers with VAc and VP_a, fabrication of PVA fibers with superior mechanical properties by wet spinning. *Journal of Polymer Research*, 28, 1-11.
- [68] Foster, G. N., Mac Rury, T. B., & Hamielec, A. E. (2020). Characterization of polymers with long chain branching-development of the molecular weight and branching distribution (MWBD) method. In *Liquid Chromatography of Polymers and Related Materials, II* (pp. 143-171). CRC Press.
- [69] Shi, H., Cheng, H., Han, C., Yu, Y., Yu, M., & Zhang, Y. (2023). Uniaxial stretching and properties of miscible poly (L-lactide)/poly (vinyl acetate) blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 1-14.
- [70] Manoj, A., Miriyala, S. S., & Mitra, K. (2023). Multi-objective optimization through a novel Bayesian approach for industrial manufacturing of Polyvinyl Acetate. *Materials and Manufacturing Processes*, 1-9.
- [71] Agilent. (2015). Analysis of polymers by GPC/SEC pharmaceutical applications. https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-2519EN_GPCpharma.pdf
- [72] TIBCO. (n.d.). TIBCO data science. <https://www.tibco.com/fr/products/data-science>
- [73] Hobbs, et al. (1956). *Journal of Polymer Science*, Vol. XXII, pp. 123-135, 124.
- [74] Burnett, et al. (1955). *Journal of Polymer Science*, Vol. XVI, pp. 31-44, 39.
- [75] Matsumoto, et al. (1960). *Journal of Polymer Science*, Vol. XLVI, pp. 520-523.
- [76] Okaya, T., Fujita, H., Suzuki, A., & Kikuchi, K. (2004). Study on chain transfer reaction of poly(vinyl acetate) radical with poly(vinyl alcohol) in a homogeneous system. *Designed Monomers and Polymers*, 7(3), 269-276. <https://doi.org/10.1163/156855504774076280>
- [77] Zimm, B. H., & Stockmayer, W. H. (1949). *J. Chem. Phys.*, 17, 1301.
- [78] Sakurada, I., & Okaya, T. (1998). Vinyl fibers. In M. Lewin & E. M. Pearce (Eds.), *Handbook of Fiber Chemistry* (p. 279). Marcel Dekker.
- [79] Morishima, Y., Kim, W., & Nozakura, S. (1976). *Polym. J.*, 8, 196.
- [80] Imoto, S., Ukida, J., & Kominami, T. (1957). *Kobunshi. Kagaku*, 14,101.
- [81] Soltani, S., Pour, H., & Jamshidi, H. (2007). Investigation of reaction conditions for preparation of medium molecular weight poly (vinyl alcohol) as emulsifier.
- [82] Noro, K. (1970). Emulsion polymerisation of vinyl acetate in relation to the chemical structure of polyvinyl alcohol. *British Polymer Journal*, 2(2), 128-134.

- [83] Markley, T. J., Pinschmidt, R. K., Jr., & Vanderhoff, J. W. (1996). Grafting reactions of vinyl acetate onto poly[(vinyl alcohol)-co-(vinyl acetate)]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 34, 2581-2594.
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(19960930\)34:13<2581::AID-POLA4>3.0.CO;2-V](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(19960930)34:13<2581::AID-POLA4>3.0.CO;2-V)
- [84] Hamielec, A. E. (1981). Synthesis kinetics and characterization of poly (vinyl acetate) — molecular weight and long chain branching development. In *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate* (pp. 49-61). Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-009-8114-0_4
- [85] Lazar, M., Paulinec, I., & Manasek, Z. (1961). *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 26, 1380.
- [86] Wheeler, O. L., Lavin, E., & Crozier, R. N. (1952). *Journal of Polymer Science*, 9, 157.
- [87] Howard, R. O. (1952). PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass.
- [88] Chang, K. H. S., Litt, M. H., & Nomura, M. (1981). In *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate*, Chapter 6.
- [89] Wang, Y., & Chen, Q. (2024). Preparation and characterization of polyvinyl alcohol/secondary collagen fiber gel membrane with excellent mechanical property. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 30(1), 130-141.
- [90] Shen, Y., Qiao, J., Wu, H., & Yao, Y. (2023). The influence of the substitution degree and length of alkyl chains on the sizing properties of alkylation starches. *Textile Research Journal*, 00405175231173724.
- [91] Kanaya, T., Takahashi, N., Takeshita, H., Ohkura, M., Nishida, K., & Kaji, K. (2012). Structure and dynamics of poly(vinyl alcohol) gels in mixtures of dimethylsulfoxide and water. *Polymer Journal*, 44, 83–94. <https://doi.org/10.1038/pj.2011.88>
- [92] Bunn, C. W. (1948). Crystal structure of polyvinyl alcohol. *Nature (London, U. K.)*, 161, 929-930.
- [93] Assender, H. E., & Windle, A. H. (1998). Crystallinity in poly(vinyl alcohol). 1. An X-ray diffraction study of atactic PVOH. *Polymer*, 39, 4295-4302.
- [94] Anhui Elite Industrial Co., Ltd. (n.d.). Polyvinyl alcohol (PVA) Fiber - Buy Pva concrete fiber, durable pva fiber for concrete, Crack-fighting pva fiber Product.
<https://www.ahelite.com/Polyvinyl-alcohol-PVA-Fiber-pd279524.html>
- [95] Zhang, Q., Ranade, R., & Li, V. C. (2014). Feasibility study on fire-resistive engineered cementitious composites. *ACI Materials Journal*, 111(6), 651-660.
- [96] Li, L., Wang, H., Wu, J., Li, S., & Wu, W. (2021). Experimental Investigation on Dynamic Tensile Behaviors of Engineered Cementitious Composites Reinforced with Steel Grid and Fibers. *Materials*, 14(22), 7042. <https://doi.org/10.3390/ma14227042>

- [97] Means, W.D. (1976). Hookean Behavior. In *Stress and Strain* (pp. 240-253). Springer, New York, NY. https://doi.org/10.1007/978-1-4613-9371-9_25
- [98] Britannica. (n.d.). Hooke's law. In *Encyclopædia Britannica*. Retrieved from <https://www.britannica.com/science/Hookes-law>
- [99] Karimi, A., & Navidbakhsh, M. (2014). Mechanical properties of PVA material for tissue engineering applications. *Materials Technology*, 29, 90–100.
doi:10.1179/1753555713Y.00000000130
- [100] Anhui Elite Industrial Co., Ltd. (2024). Polyvinyl alcohol (PVA) Fiber - Buy Pva concrete fiber, durable pva fiber for concrete, Crack-fighting pva fiber Product. Retrieved from <https://www.ahelite.com/Polyvinyl-alcohol-PVA-Fiber-pd279524.html>

CHAPITRE III :
Résultats et discussion

III.1. Analyse ATR-FTIR de PVAc et PVA

La spectroscopie infrarouge est plus sensible pour l'identification des bandes caractéristiques et des profils spectraux de petites molécules polaires et de composés chimiques à liaisons simples telles que C-C, C-O et C-H. PVAc est principalement caractérisé par ses deux plus larges pics C=O de bandes d'absorption vibrationnelle par étirement symétrique à 1728 cm^{-1} et 1222 cm^{-1} (groupement acétate C(=O)-O) [1,2]. A 1116 et 1017 cm^{-1} , les bandes d'absorption vibrationnelle par étirement symétrique correspondent à la liaison C-O dans le groupe ester. (Figure III.1, Table III. 1) [3-5].

PVAc présente une bande d'absorption méthylène d'étirement asymétrique CH-H à 2926 cm^{-1} et une bande d'absorption d'étirement alkyle C-H à 2859 cm^{-1} . A 1432 cm^{-1} et 1370 cm^{-1} , des vibrations C-H couplées à la flexion se manifestent. Le rapport d'absorbance de l'étirement asymétrique du méthylène C-H (à 2926 cm^{-1}) à l'étirement du groupe carbonyle (C=O) (à environ 1728 cm^{-1}) fournit des informations sur le degré d'hydrolyse de PVAc, plus le rapport augmente et plus le degré d'hydrolyse augmente (Figure III.2) [6].

Les spectres PVAc et PVA ATR-FTIR ont été enregistrés comme le montrent les figures III.1 et III.2, en mode de transmission (T%) par rapport au nombre d'onde (ν).

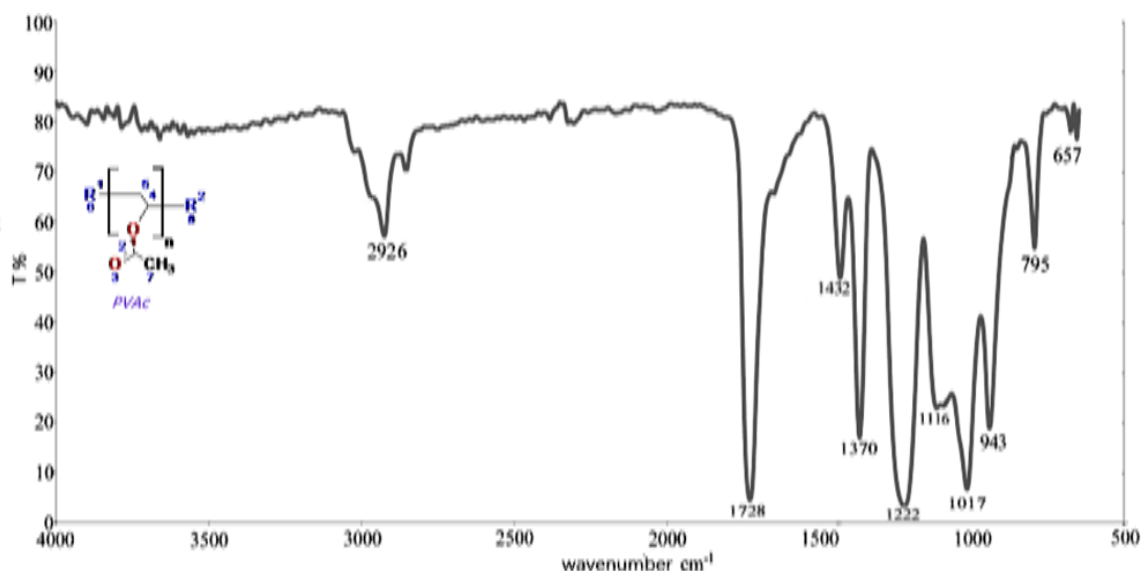
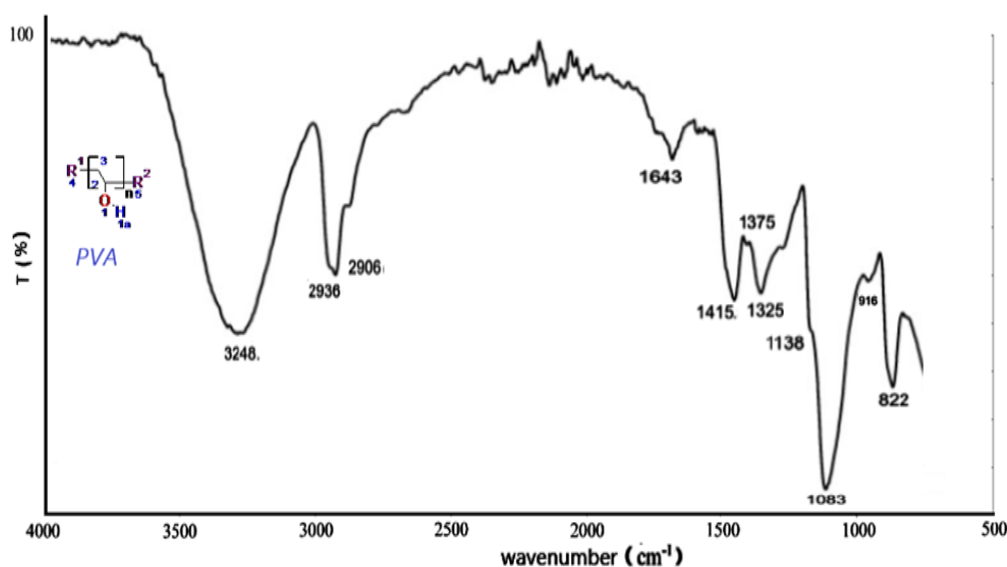


Figure III.1. PVAc ATR-FTIR

PVAc est principalement caractérisé par ses deux bandes d'absorption les plus fortes à 1728 cm^{-1} (-C=O stretching) et 1222 cm^{-1} (C-C- stretching) (Figure III.1) et (Tableau III.1).

Tableau III.1. Affectation des pics PVAc ATR-FTIR

ν (cm ⁻¹)	Affectation du pic	ν (cm ⁻¹)	Affectation du pic
2926	-CH ₂ - étirement asymétrique (groupe alkyle)	943,1017, 1116, 1222	-C-O- and -C-C- étirement
1728	-C=O très fort étirement		
1432	-CH ₂ déformation en flexion	795	-C-H- déformation en torsion

I.2. Analyse PVA ATR-FTIR :**Figure III.2.** PVA ATR FTIR

Le spectre PVA (Figure III.2) montre une large bande d'étirement 'hydroxyle (OH) à 3248 cm⁻¹. Deux bandes à 2906 cm⁻¹ et 2936 cm⁻¹, liées à l'étirement de -CH₂ et l'étirement de -CH sont également observées. Les bandes à 1325 cm⁻¹ et 1415 cm⁻¹ font référence respectivement à la flexion -CH et à la vibration de déformation -CH₂. De plus, le spectre PVA ne présentait pas la bande spécifique à 1710-1730 cm⁻¹ (bande C=O), ni l'autre bande particulière à 1220-1260 cm⁻¹ (étirement C-O-C). L'absence de ces deux bandes d'absorption particulières a confirmé la pleine saponification du PVA (Tableau III.2) [7-10].

Les bandes principales de PVA sont observées à 3292, 2912, 1718, 1421, 1255, 1085 et 839 cm⁻¹, et sont attribuées à la vibration d'étirement O-H du groupe hydroxyle, à la vibration

d'étirement asymétrique CH₂, à l'étirement du groupe carbonyle groupe C = O, la vibration de flexion C – H du groupe CH₂, la vibration de flexion C – H, l'étirement C – O des groupes acétyle et la vibration d'étirement C – C, respectivement [11].

PVA ATR-FTIR (Tableau III.2) peut être ajusté dans deux plages de pics spécifiques : la première relative aux bandes d'absorption IR du PVA dans la région [450-1500] cm⁻¹ · la seconde plage dans la région 1500-4000 cm⁻¹ .Si la première plage décrit les principales bandes d'absorption du squelette PVA et ses propriétés physiques (cristallinité, élasticité, plasticité), la deuxième plage, en particulier les bandes d'absorption à 2906-2936 cm⁻¹ quantifiera la présence de –CH₂ dans et sur le squelette. La bande d'absorption à 3248 cm⁻¹ quantifie la quantité de groupements hydroxyles -OH présents dans le PVA [12 ; 13].

Tableau III.2. Affectation des pics PVA ATR-FTIR

ν (cm ⁻¹)	Affectation des pics	ν (cm ⁻¹)	Affectation des pics
650-1000	-OH flexion	2936	-Étirement asymétrique CH ₂ (groupe alkyle)
1325	-CH ₂ deformation -OH flexion	2906	-CH étirement symétrique (groupe alkyle)
1325-1375	-CH deformation	3248	-OH étirement (le plus fort)
1415	-CH ₂ vibration de deformation	822	-Étirement C-C
916	-CH ₂ vibration de deformation	1083	-OH flexion -CO-étirement (alcool secondaire CH-OH)
1643	Bande de flexion (H ₂ O) absorbé		

III.2. Viscosimétrie PVAc, PVA

La viscosité intrinsèque est étroitement dépendante de l'effet Trommsdorf ou gel qui produit une auto-accélération de la vitesse de polymérisation et génère de multiples défauts dans les propriétés rhéologiques du polymère [14 ; 15].

III.2.1 Courbes viscométriques de PVAc et de PVA :

L'étude viscométrique des solutions de PVAc et de PVA a été réalisée dans un viscosimètre Ubbelohde. $[\eta]_{PVAc}$ et $[\eta]_{PVA}$ ont été déduits des courbes (Figure III.3 et III.4) par extrapolation [16-20].

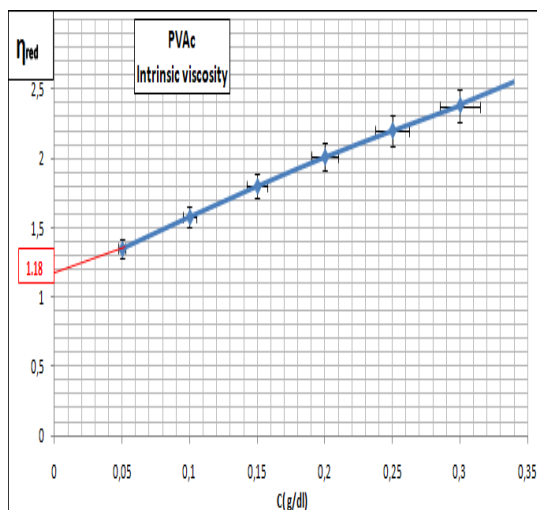


Figure III.3. Viscosité intrinsèque de PVAc

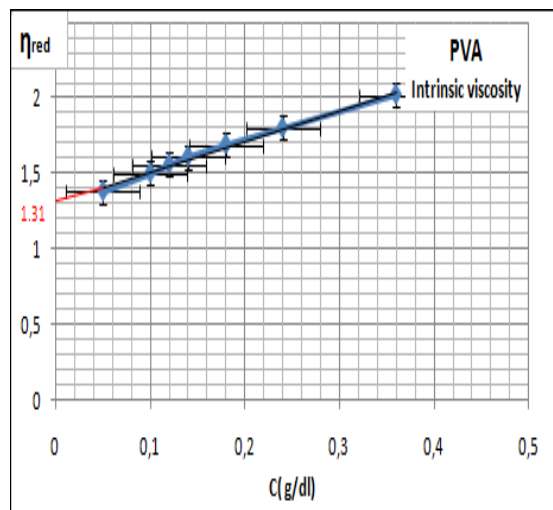


Figure III.4. Viscosité intrinsèque de PVA

Calcul de M_v pour PVAc et PVA :

À l'aide de l'équation MHS, nous avons calculé $M_{v, PVAc}$ et $M_{v, PVA}$. Les résultats sont consignés dans le Tableau III.3.

Tableau III.3. Moyennes viscosimétriques de PVAc et PVA

Matériaux	PVAc	PVA
Paramètres		
$[\eta]$	1.18	1.31
M_v	$2.97 \cdot 10^5$	$1.40 \cdot 10^5$

III.3. Analyse GPC

Six échantillons E_2 , E_3 , E_4 , E_5 , E_6 , E_f prélevés dans le milieu à différents degrés de conversion de polymérisation ont été soumis à une analyse GPC [21-25]. E_f est l'échantillon mixte de E_2 , E_3 , E_4 , E_5 , E_6 en proportions égales. Ci-dessous, nous présentons les chromatogrammes de deux analyses GPC particulières, E_2 GPC et E_6 GPC. Tous les échantillons [E_2 - E_f] présentaient la même MWD, seulement avec une légère différence dans les surfaces (ou concentrations) des espèces éluées correspondantes. E_f représente par ses paramètres de viscosité et de masse l'échantillon PVAc représentatif pour tous les échantillons soumis à l'analyse GPC. Sur les figures III.5 et III.6, nous présentons l'analyse des chromatogrammes GPC pour les échantillons E_2 et E_6 [26-28].

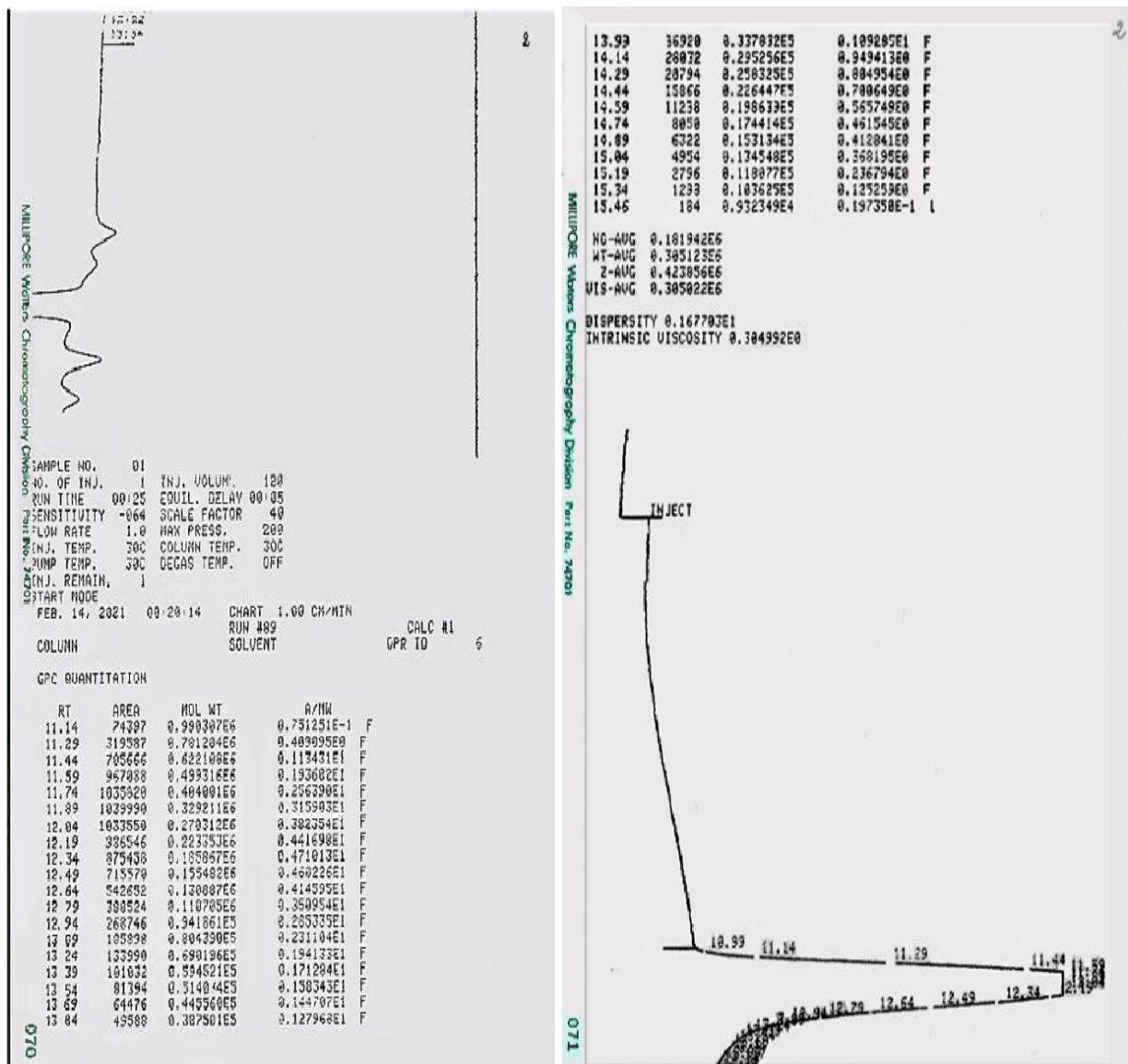


Figure III.5. E2 GPC quantitation

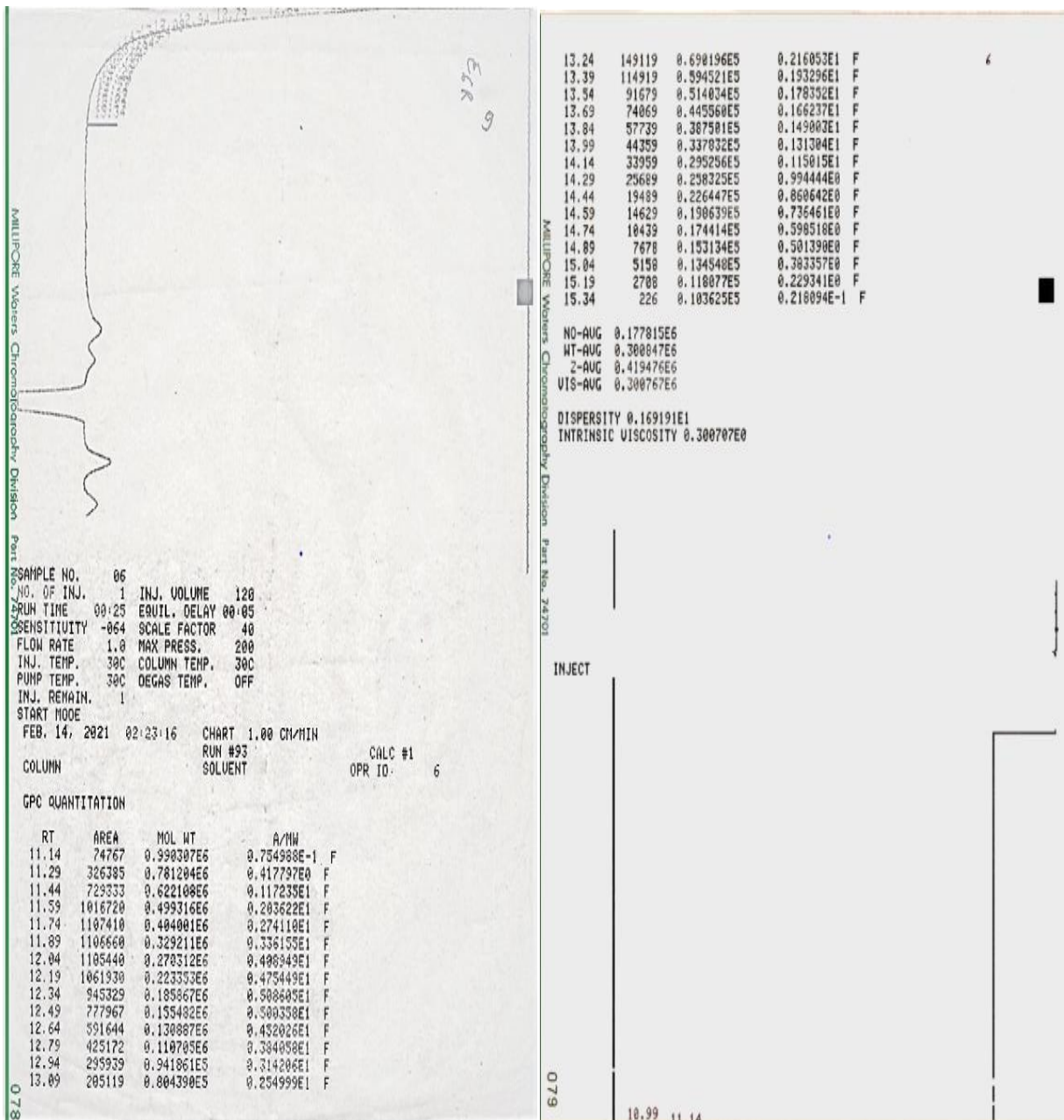


Figure III.6. E6 GPC quantitation

Les résultats GPC des échantillons 2 et 6 en ce qui concerne MolWt (Mv) et les surfaces sont rassemblés dans le **Tableau III.4**.

Table III.4. MolWt (Mv) et surfaces E2 - E6

RT (mn)	E ₁ Area	E ₁ MolWt	E ₆ Area	E ₆ MolWt	RT (mn)	E ₁ Area	E ₁ MolWt	E ₆ Area	E ₆ MolWt
11.14	74397	990307	74767	990307	13.39	101832	59452.1	114919	59452.1
11.29	319587	781204	326385	781204	13.54	81394	51403.4	91679	51403.4
11.44	705666	622108	729333	622108	13.69	64476	44556	74069	44556
11.59	967088	499316	1016720	499316	13.84	49588	38750.1	57739	38750.1
11.74	1035820	404001	1107410	404001	13.99	36920	33783.2	44359	33783.2
11.89	1039990	329211	1106660	329211	14.14	28032	29525.6	33959	29525.6
12.04	1033550	270312	1105440	270312	14.29	20794	25832.5	25689	25832.5
12.19	986546	223353	1061930	223353	14.44	15866	22644.7	19489	22644.7
12.34	875458	185867	945329	185867	14.59	11238	19863.9	14629	19863.9
12.49	715570	155482	777967	155482	14.74	8050	17441.4	10439	17441.4
12.64	342652	130887	591644	130887	14.89	6322	15313.4	7678	15313.4
12.79	388524	110705	425172	110705	15.04	4954	13454.8	5158	13454.8
12.94	268746	94186.1	295939	94186.1	15.19	2796	11807.7	2708	11807.7
13.09	165898	80439	205119	80439	15.34	1298	10362.5	226	10362.5
13.24	13390	69019.6	149119	69019.6	15.46	184	9323.49	-	9323.49

Trente espèces macromoléculaires ont été éluées en 04h32mn. Le même mécanisme d'éluion a été répété pour tous les échantillons (E2-E6, E_f). Seules les zones (concentrations des échantillons) ont observé une légère modification avec l'avancement du degré de conversion.

Table III.5. Résultats PVAc GPC pour E₂-E_f

Echantillons	E ₂	E ₃	E ₄	E ₅	E ₆	E _f
% conversion	06.5	17.5	35.8	72.4	85.1	-
M _v	305022	303229	301369	303775	300767	298743
M _n	181942	174601	176656	182127	177815	176587
M _w	305123	303310	301413	303812	300847	298820

E_f est l'échantillon mixte : M_v, E_f, GPC = M_v, PVAc, GPC = 298743 (Tableau III.5).

La comparaison entre la moyenne viscométrique PVAc (GPC) et la moyenne viscométrique PVAc (Ubbelohde) (Tableau III.3) est rapportée dans le tableau III.6.

Les résultats indiquent que le grade de PVAc synthétisé est de 3499 (DP_{PVAc} ~3400, degré d'hydrolyse = 99 %).

Table III.6. Moyennes viscometriques de PVAc (GPC et Ubbelohde)

Sample	$M_{v,Ef, GPC}$	$M_{v,PVAc, Ubbelhode}$
PVAc	298743	297000

La valeur de $M_{v,PVAc, Ubbelhode}$ obtenue par viscosimétrie est très proche de celle fournie par l'analyse GPC.

III.4. Analyse GPC illustrée par Statistica computing

Tous les résultats d'analyse GPC pour les échantillons (E_2 - E_6 , E_f) ont été représentés en 3D vu par le logiciel Statistica (Figures III. 7, III.8 et III.9) [29] :

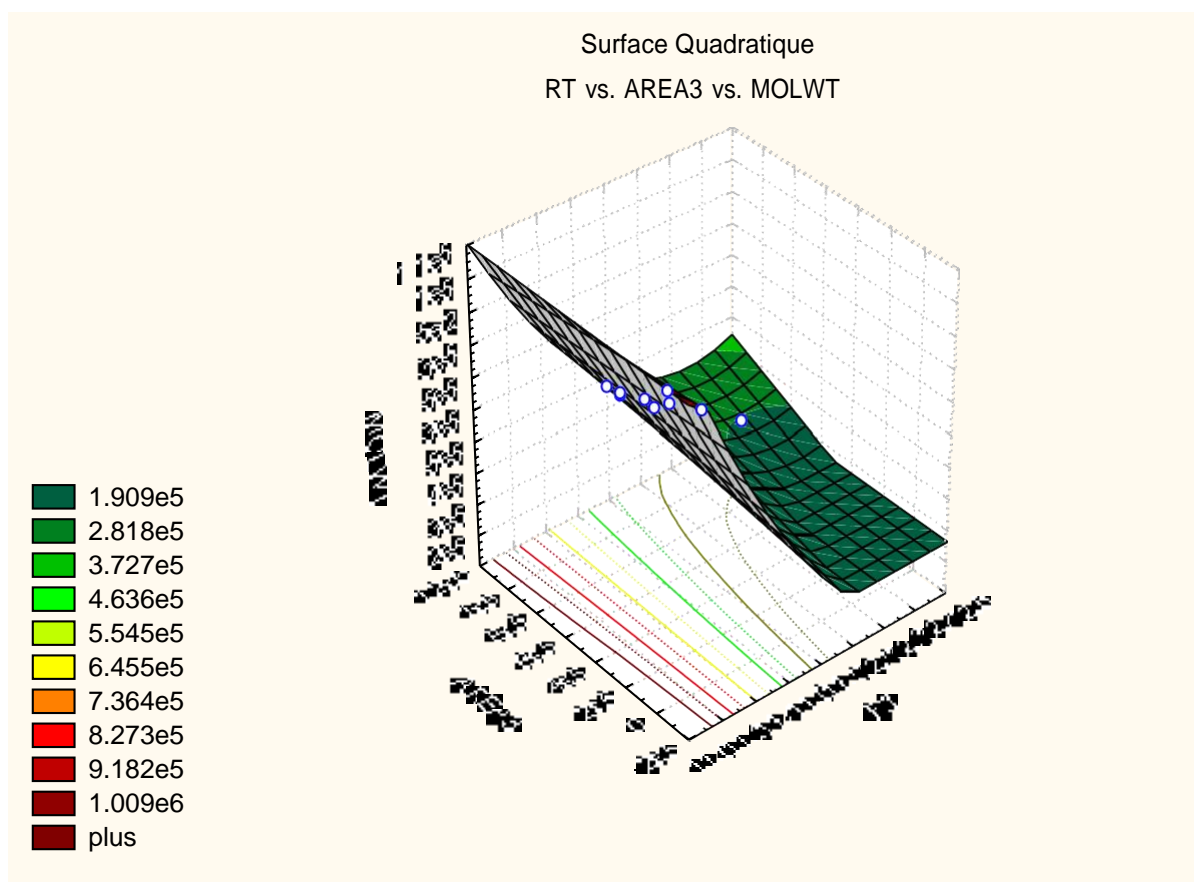


Figure III.7. Résultats GPC illustrés en 3D view (MolWT versus Areas, versus RT)

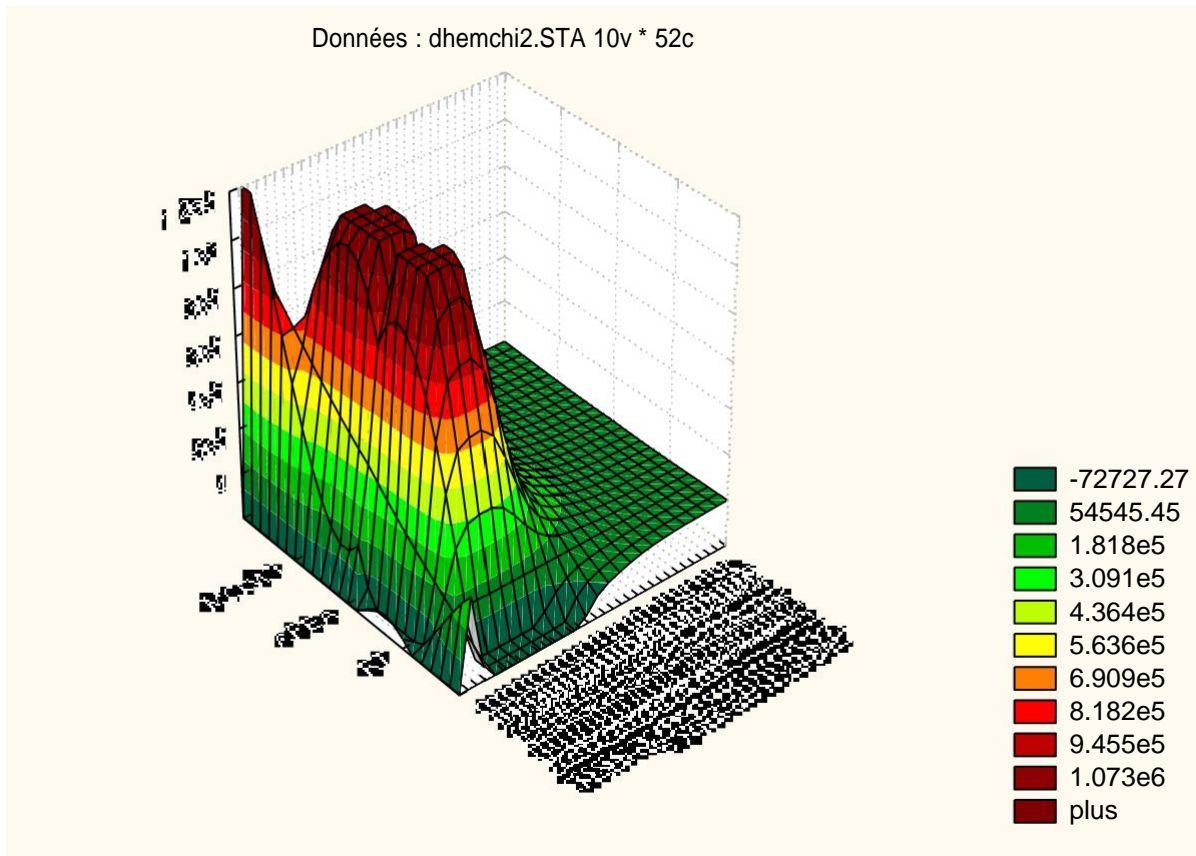


Figure III.8. Résultats GPC illustrés en 3D view (MolWT versus Areas, versus RT)

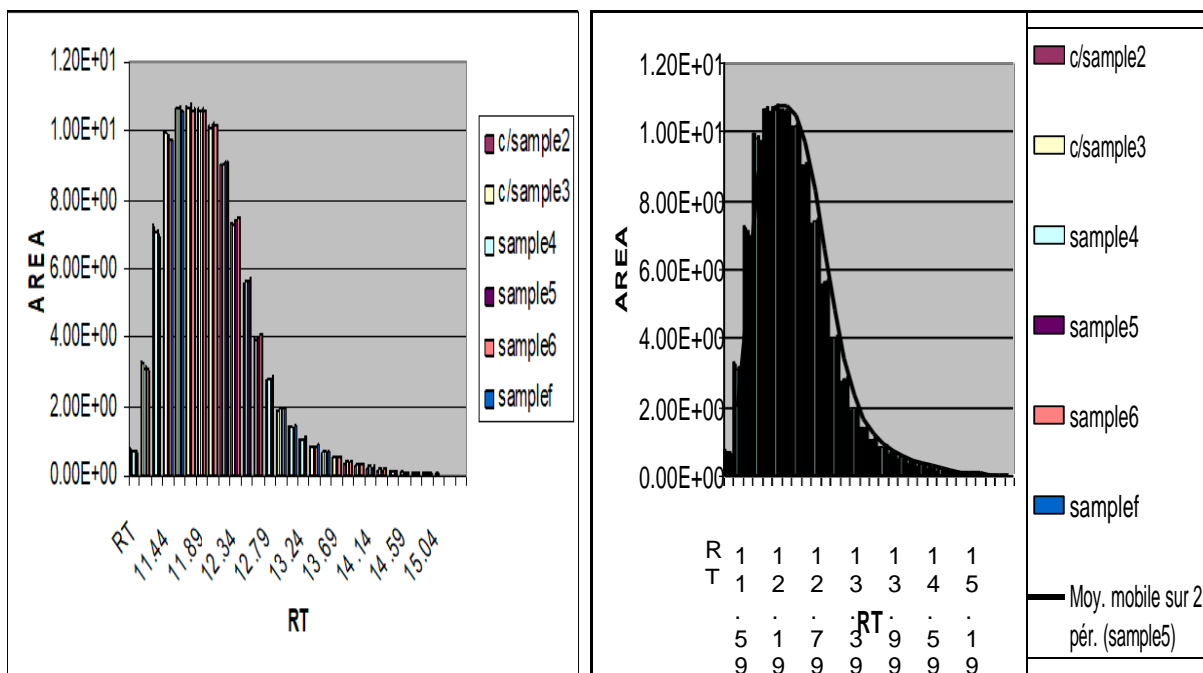









Figure III.9. Surfaces/RT pour six échantillons E2-E6, Ef

La classification est divisée en poids moléculaire élevé (HMW), poids moléculaire moyen (MMW) et faible poids moléculaire (LMW). La polyvalence du PVAc couvre les domaines de l'ultra élevé, élevé, très élevé, moyen élevé, moyen, élevé bas, faible, et des poids moléculaires très faibles, comme le montre le Tableau III.7.

Tableau III.7. Classification du poids moléculaire / taille

Type	Taille	M _v
HMW	 Ultra élevée	$990307 \geq M_v \geq 622108$
	 Très élevée	$499316 \geq M_v \geq 404.001$
MMW	 Moyen élevée	$404.001 \geq M_v \geq 329.211$
	 Moyen	$329.211 \geq M_v \geq 270312$
LMW	 Elevée bas	$185867 \geq M_v \geq 51403.4$
	 Bas	$51403.4 \geq M_v \geq 10362.5$
	 Très faible	$M_v \leq 10.362.5$

Cette étude fournit un ensemble de paramètres basés sur la viscosité, le poids moléculaire et les surfaces (ou concentrations) pour six échantillons accessibles via la polymérisation redox de VAc, initiée par Bz₂O₂/PhDEA, via la viscosimétrie et un puissant outil d'analyse GPC capable de contrôler les structures, les tailles, et les propriétés physicochimiques des matériaux [30]. MWD affecte les propriétés physiques et chimiques du PVAc, telles que sa solubilité, sa viscosité, sa transition vitreuse, sa stabilité thermique, sa résistance mécanique et sa biodégradabilité. PVAc HMW et MWD sont des ensembles de données qui alimentent le ML pour la conception de biomatériaux. Les paramètres de distribution MWD sont aussi hautement appréciés dans la programmation caractéristique des pores et propriétés des membranes [31,32].

III.4.1. Calcul du degré de ramification

L'initiateur et la température d'initiation affectent principalement le taux de conversion de la polymérisation [33], le nombre de particules, ainsi que les propriétés du produit résultant, telles que le poids moléculaire et sa distribution. Selon Lovell et Schork [34], A.S Sarac [35], la réduction de la température d'initiation réduit également le taux de transfert de chaîne dans le polymère, car

l'énergie d'activation est supérieure à l'énergie de propagation, réduisant ainsi la possibilité de réactions en chaîne latérale.

La moyenne viscométrique, la moyenne en poids, et la moyenne en nombre mesurés par GPC Waters sont consignés dans le tableau III.8.

Table III.8. Poids moyens de PVAc obtenus par GPC Waters

Moyenne viscométrique $M_{V, GPC}=298743$	Moyenne en poids $M_{W, GPC}=298820$	Moyenne en nombre $M_{n, GPC}=176587$
--	---	--

Les résultats obtenus selon la méthode de Zimm-Stockmayer sont présentés dans le tableau III.9. [36-39] :

Table III.9. Calcul du taux de branchement BD

MolWt	DP	BD
$M_{VAc}=86g$	$DP_{PVAc}=M_{V,PVAc}/M_{VAc}$	$BD=(DP_{PVAc}/DP_{PVA})-1$ $BD=0.08=8\%$
$M_{PVA}=44g$	$DP_{PVA}=M_{V,PVA}/M_{PVA}$	

Généralement, les ramifications sur les chaînes PVAc se produisent sur les positions (α , β). Litt et Chang [40] ont calculé que 94 % de la chaîne de transfert se produit sur le site α . Notre résultat $BD=8\%$ (Tableau III.9) est en accord avec celui de Litt et Chang, le site acétate, ou site β , subit moins de ramifications. Cette valeur $BD = 0,08$ reflète un très faible degré de ramification ou un haut degré de linéarité des chaînes macromoléculaires PVAc et PVA, préparées dans le cadre de ce travail (Figure III.10).

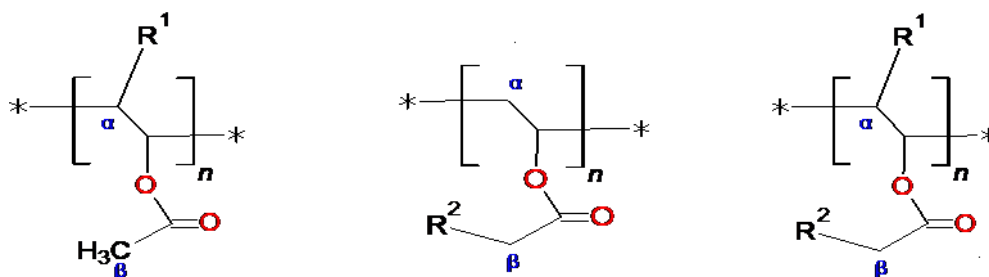


Figure III.10. (α , β) sites de branchement sur la chaîne PVAc

III.5. PROCESSUS DE FILAGE DE GEL SEC ET HUMIDE ET VUES OPTIQUES

(Dry Wet Gel Spinning) :

Notre objectif est axé sur la préparation de fibres PVA HMW, à haute résistance et à module de Young élevé, en utilisant un processus concerté de polymérisation redox, de filage de gel sec et humide, d'étirage à chaud, dans une solution PVA/DMSO/H₂O.



Figure III.11. Structure de DMSO

PVA a été dissous à 95°C dans DMSO (Figure III.11) mélangé à un petit pourcentage d'eau (5%), jusqu'à atteindre une concentration filable, pendant une période de temps suffisante pour former une structure de gel cristallin. Cette période de temps dépend d'un certain nombre de variables, notamment la concentration et le poids moléculaire du polymère, la vitesse à laquelle la solution est refroidie et la vitesse à laquelle le gel résultant est ramené à la température ambiante [41-46]. En tenant compte de toutes ces variables, après 10 heures de dissolution, la pâte à filer a été filtrée et laissée dé mousser. La hauteur de l'entrefer a été fixée à 8 cm. Premièrement, les fibres ont été éjectées d'une buse et ont subi un flux chauffant, avant d'être appliquées à 3 fois une extension de chaleur sèche à 160°C. Deuxièmement, les fibres PVA ont accédé à l'étape humide en passant dans un bain de coagulation de méthanol (-10°C), où elles ont précipité, tandis que le méthanol était balayé par un flux d'air chaud à 150 °C et complètement retiré du bain de coagulation. On sait que les fibres de gel ont tendance à développer une structure cristalline et à augmenter leur orientation en fonction de l'enchevêtrement de la chaîne dans le PVA (Figures III.12 et III.13), qui en retour définira la valeur moyenne du taux d'étirage [47]. La stabilité morphologique de la fibre en fonction de la température de traitement thermique lors de la fabrication a atteint ses meilleures valeurs à 20 fois le taux d'étirage. Le processus d'étirage et la température de traitement thermique optimaux, meilleures sont les propriétés mécaniques et la stabilité de la fibre [48]. Les vues optiques de sections de fibre PVA ont été obtenues, en utilisant un microscope Carl Zeiss Vision GmbH, Allemagne.

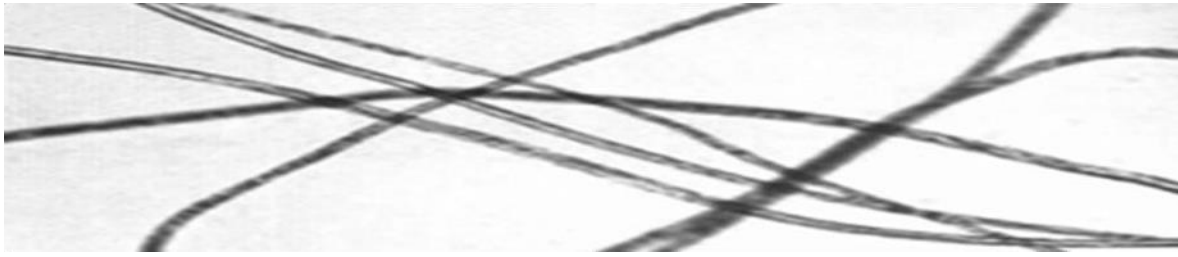


Figure III.12. Vue optique de la fibre PVA

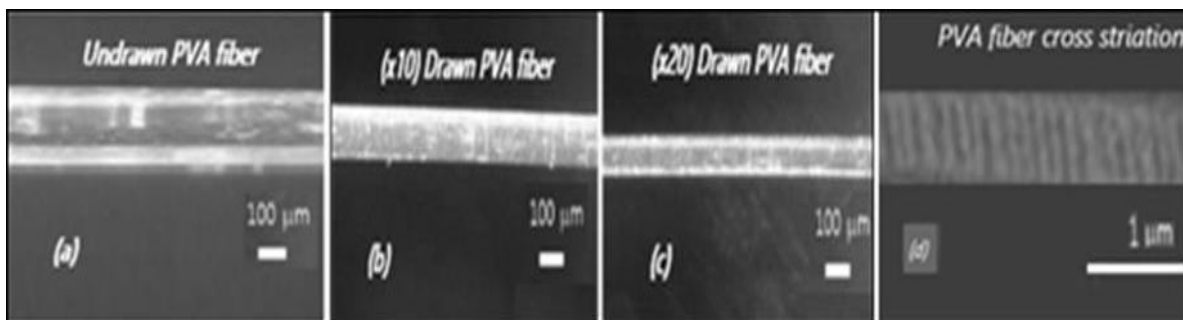


Figure III.13. Fibres PVA (a) non étirées, (b) (x 10) étirées, (c) (x 20) étirées, (d) Stries transversales

D'après les observations des figures III.13 a, b, c et d respectivement, nous remarquons ce qui suit :

- (a) Phase amorphe longitudinale, dispersion de la phase cristalline ;
- (b) Retrait en phase amorphe, apparition de stries croisées ;
- (c) Plus de stries croisées et d'alignement de la phase cristalline ;
- (d) Agrégat de phase cristalline : striation croisée après étirage thermique.

Plus les stries transversales sont nombreuses, plus la résistance à la rupture et le module initial de la fibre sont élevés. La formation de cristallites et l'accroissement du nombre de stries transversales sont cités par Jun Peng et par Peppas [49, 50].

Lors du filage sec et humide, l'étirage et le chauffage agissent simultanément pour produire un démêlage en réduisant la liaison H intermoléculaire. Parallèlement, cet effet est à l'origine de la reconfiguration des phases amorphes et cristallines, d'où l'apparition de stries croisées sur les fibres PVA [50]. Le démêlage de la chaîne est généré par un flux de chaleur qui balaie rapidement, en quelques secondes, la fibre dès sa sortie de l'orifice. La fibre sera ensuite soumise à un taux d'étirage optimal qui offre des performances maximales en haute résistance et haut module de la

fibre PVA. La formation de cristallites entraîne l'apparition de zones cristallines sous forme de stries transversales qui vont progressivement s'aligner sous l'effet des conditions optimales de chaleur et d'étirement (drawing) [51-56].

III.6. RÉSULTATS DU TEST MACHINE ZWICK/ROELL

III.6.1 *Influence des conditions de filage :*

L'optimisation des conditions de filage du gel (drawing) PVA améliore les propriétés rhéologiques des fibres de PVA. L'intérêt de l'utilisation de fibres PVA dans le renforcement des matrices composites est que les fibres PVA ont tendance à développer une très forte liaison chimique avec la matrice en raison de la présence des groupes hydroxyles dans ses chaînes macromoléculaires [57].

DMSO est principalement utilisé comme solvant, MeOH comme agent précipitant, la température de filage dans le bain coagulant est de -10°C , afin de faciliter la séparation et l'extraction des fibres de PVA. Dans notre processus, nous avons ajouté un certain pourcentage de H_2O au DMSO (5 %), du fait des propriétés plastifiantes positives de l'eau versus le comportement rhéologique de PVA. Selon les résultats de l'expérience, le taux d'étirage le plus élevé et la résistance à la traction des fibres PVA, augmentent avec la baisse de la température de coagulation [58-61].

Post-filage, les fibres PVA ont été traitées à la vapeur de méthanol pendant 10h, opération qui vise à se prémunir de l'effet de détérioration provoqué par le contact de la fibre PVA avec l'eau. L'action de la vapeur de méthanol permet de remplacer la liaison hydrogène PVA-eau par une liaison hydrogène inter macromoléculaire entraînant une cristallisation plus poussée et une augmentation de la résistance à la traction de la fibre [62-65].

III.6.2. *Conditions opératoires :*

Pour compenser l'impact négatif de la température et de l'humidité sur l'essai contrainte-déformation des fibres, les échantillons ont été stockés à 30°C et 50 % d'humidité relative pendant trois jours avant l'essai de traction uniaxiale sur machine Zwick Roell. Les essais de traction ont été réalisés sur une machine d'essai Zwick/Roell à température ambiante, selon la norme ASTM D 638. La vitesse de la traverse supérieure est de 20 mm/min. Tous les paramètres sont définis à l'aide du programme original testXpert. Les paramètres et les résultats des tractions contrainte-déformation sont reportés dans le tableau III.10. La courbe contrainte-déformation représentative est tracée par le logiciel TestXPert (Figure III.14), qui montre les valeurs de résistance à la traction et de déformation à la rupture.

Tableau III.10. Paramètres et résultats de tractions contrainte-déformation

Zwick / Roell

13.05.2022

Parameters table :

Customer	Chemistry department	Force sensor	Zwick/Roell
Operator	Mechanics department	Position sensor	Zwick/Roell
Standards ASTM	D 638	Grips	Zwick/Roell
Item number	03	Materials	PVA fiber
Preload	1N/mm ²	Preload speed	250mm/min
Testing software	TestXpert / Windows	Test speed	250mm/min

Results :

Nr	LO mm	SO mm ²	Rp 0.2 N/mm ²	E-Modulus kN/mm ²	ReH N/mm ²	Tensile strength N/mm ²	% εFmax.	% Elongation
1	110.0	130.1	925.54	34.36	-	1110.95	4.95	4.95
2	110.0	131.3	916.56	33.73	-	1110.11	4.91	4.91

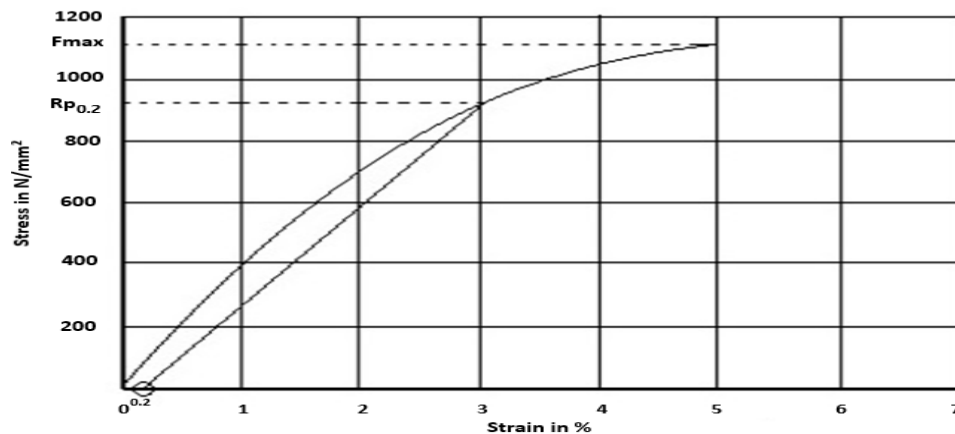
Series graph :

Figure III.14. Courbe contrainte-déformation expérimentale de PVA

Résultats du test Zwick TesXPert :

La résistance à la traction et le module de traction maximaux de la fibre étirée optimale ont été atteints respectivement à 1,1 GPa et 34 GPa. L'allongement des fibres qui est l'une des principales exigences dans la fabrication des fibres, a atteint près de 5%, une valeur tout à fait en accord avec les normes (% d'allongement < 7%). Ces résultats sont conformes aux exigences actuelles de la pratique du secteur biomédical (une force de rupture de 1000 MPa et un degré d'allongement de la fibre inférieur à 7%) [66 -75].

III. CONCLUSION

PVA est un matériau-clé en ingénierie tissulaire en raison de son excellente biocompatibilité, biodégradabilité, stabilité chimio-thermique, performances mécaniques et, surtout, en raison de sa capacité à être dissous dans des solutions aqueuses [76]. Les recherches actuelles ont confirmé les performances des matrices en PVA qui offrent une stabilité mécanique, une flexibilité et une cinétique de dégradation lente par rapport aux matrices de polymères naturels [77, 78]. Les propriétés des fibres de PVA alignées uniaxialement manifestent une plus grande efficacité pour guider la migration cellulaire que les fibres d'autres matériaux organisées de manière aléatoire [79,80].

Cette étude a été principalement axée sur la préparation de fibres PVA HMW, à haute résistance et à haut module de Young en utilisant des processus concertés de polymérisation redox, de filage de gel sec et humide, d'étirage à chaud, dans un mélange PVA/DMSO/H₂O. La résistance maximale à la traction et le module de traction de la fibre étirée optimale ont été atteints respectivement à 1,1 GPa et 34 GPa. L'allongement de la fibre, qui est l'une des principales exigences dans la fabrication des fibres, a atteint près de 5%, une valeur qui est tout à fait conforme aux normes (% d'allongement < 7%). L'optimisation des conditions de filage du gel de PVA doit prendre en compte les propriétés rhéologiques des solutions de PVA, par la polymérisation redox de VAc, la saponification complète de PVAc sous forme granulaire décrite précédemment (99%) et la concentration optimale de PVA qui a été choisie à 12 % en poids, afin d'initier le processus de filage du gel sec et humide. D'après les résultats obtenus, le rapport d'étirage le plus élevé et la résistance à la traction des fibres PVA augmentent avec la baisse de la température de coagulation. DMSO est principalement utilisé comme agent solvant, le méthanol comme agent précipitant, la température de filage dans le bain de coagulation est de -10°C, afin de faciliter la séparation et l'extraction des fibres PVA. Dans notre procédé, nous avons ajouté un certain pourcentage de H₂O à DMSO (5%), en raison des propriétés plastifiantes positives de l'eau par rapport au comportement rhéologique

de

P

Conclusion générale

Cette thèse a été principalement axée sur l'utilisation de données fournies par l'analyse GPC pour optimiser la préparation de fibres PVA HMW, à haute résistance et à haut module de Young en utilisant des processus concertés de polymérisation redox, de filage de gel sec et humide, d'étirage à chaud, dans un mélange PVA/DMSO/H₂O. L'optimisation des conditions de filage du gel de PVA a pris en compte les propriétés rhéologiques de la solution de PVA, la saponification complète de PVAc sous forme granulaire obtenue expérimentalement (99%), et la concentration optimale (12 % en poids) de PVA, afin d'initier le processus de filage du gel sec et humide. Le rapport d'étirage le plus élevé et la résistance à la traction des fibres PVA augmentent avec la baisse de la température de coagulation. DMSO a été utilisé comme agent solvant, le méthanol comme agent précipitant, la température de filage dans le bain de coagulation a été de (-10°C), afin de faciliter la séparation et l'extraction des fibres PVA. Dans notre procédé, nous avons ajouté un certain pourcentage de H₂O au DMSO (5%), en raison des propriétés plastifiantes positives de l'eau par rapport au comportement rhéologique de PVA.

La résistance maximale à la traction et le module de traction de la fibre étirée optimale ont été atteints respectivement à 1,1 GPa et 34 GPa. L'allongement de la fibre, qui est l'une des principales exigences dans la fabrication des fibres, a atteint près de 5%, conformément aux normes (% d'allongement < 7%).

Les résultats obtenus, nous offrent la perspective d'entreprendre un large éventail d'explorations expérimentales sur une grande variété de monomères, par la mise en pratique de la polymérisation redox, dont les performances étendues ont contribué à élargir son domaine d'intérêt et son impact. En particulier, la polymérisation redox en émulsion a attiré une attention considérable dans les applications industrielles, car elle offre des avantages tels que la capacité d'effectuer une polymérisation à basses températures, en plus d'un niveau réduit d'émissions résiduelles Volatile Organic Compounds (VOC) et d'odeur.

Perspectives

- ✓ La poursuite d'autres axes de recherche, sur la base des données GPC obtenues par la mise en pratique de la polymérisation redox de VAc grâce à l'initiateur $Bz_2O_2/PhDEA$, peut engager une investigation de modélisation d'équations cinétiques propres au cas de polymérisation redox mise en œuvre. Des équations cinétiques peuvent être ajustées aux données expérimentales pour déterminer les constantes cinétiques de la réaction et les valider.

L'utilisation des algorithmes et des techniques de Machine Learning, facilite l'exploitation de la base de données GPC pour l'étude et la conception de divers matériaux, tels que les biomatériaux poreux, les latex, les peintures et les adhésifs.

Plusieurs algorithmes et programmes de Machine Learning peuvent être exploités pour établir des équations cinétiques de la polymérisation redox à partir d'une base de données GPC du polyacétate de vinyle (PVAc). Notamment :

Programmes :

- ✓ **Régression linéaire**
- ✓ **Réseaux de neurones artificiels**
- ✓ **Support Vector Machines (SVM)**
- ✓ **Random Forest : Les forêts aléatoires,**
- ✓ **Méthodes de clustering**
- ✓ **PolymèreGPC:** Ce programme open-source développé par l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (INSA Lyon) permet d'analyser les données GPC de différents types de polymères, y compris le PVAc. Il offre une variété d'outils pour la visualisation des données, le calcul des paramètres de distribution de la masse molaire et l'ajustement des courbes GPC à différents modèles.
- ✓ **GPCEXplorer:** Ce logiciel commercial proposé par Malvern Panalytical est un outil complet pour l'analyse des données GPC. Il offre des fonctionnalités avancées pour la quantification des populations de polymères, la déconvolution des chromatogrammes et l'étude de la structure des polymères.
- ✓ **OriginPro:** Ce logiciel de traitement de données scientifiques est largement utilisé pour l'analyse des données GPC. Il offre des outils pour la visualisation des données, le lissage des courbes, l'ajustement des courbes et l'exportation des données vers d'autres logiciels.

Algorithmes:

- ✓ **Méthode des moments:** Cette méthode utilise les moments de la distribution de la masse molaire pour calculer des paramètres tels que la masse molaire moyenne, la masse molaire moyenne en nombre et la polydispersité.
- ✓ **Méthode d'étalonnage:** Cette méthode utilise une série de standards de polymères de masses molaires connues pour construire une courbe d'étalonnage. La courbe d'étalonnage est ensuite utilisée pour déterminer la masse molaire des échantillons inconnus.
- ✓ **Méthodes d'inversion de Laplace :** Ces méthodes permettent de déconvoluer le chromatogramme GPC en une distribution de temps de rétention. Cette dernière peut ensuite être utilisée pour obtenir des informations sur la structure des polymères, telles que la ramification et la composition.

Ces thèmes de recherche s'associent à des perspectives qui s'offrent pour de prochaines investigations qui auront l'intérêt de combiner la polymérisation redox aux ambitieux algorithmes et programmes de Machine Learning.

Références bibliographiques

- [1] D'Amelia, R. P., Gentile, S., Nirode, W. F., & Huang, L. (2016). A review of the properties and applications of poly (vinyl alcohol) (PVA). *World Journal of Chemical Education*, 4(2), 25-31.
- [2] Holland, B. J., & Hay, J. N. (2002). The thermal degradation of poly (vinyl alcohol). *Polymer*, 43(8), 2207-2211.
- [3] Acik, G., Cansoy, C. E., & Kamaci, M. (2019). Effect of flow rate on wetting and optical properties of electrospun poly (vinyl acetate) micro-fibers. *Colloid and Polymer Science*, 297, 77-83.
- [4] Hennemann, K. K., & Lenz, D. M. (2019). Structural methacrylate/epoxy based adhesives for aluminium joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 89, 11-18.
- [5] Liu, Y., Xu, H., Zhou, L., & Zhang, J. (2023). Highly efficient grafting of polyvinyl acetate onto cellulose nanocrystals in the aqueous phase. *Green Chemistry*, 25(8), 3027-3033.
- [6] Whitehead, K. A., Amin, M., Deisenroth, T., Liauw, C. M., & Verran, J. (2022). Interfacial Surface Properties of Compression Moulded Hydrolysed Polyvinyl Acetate (PVAc) Using Different Release Materials. *Symmetry*, 14(10), 2063.
- [7] Han, Z., Jin, J., Wang, Y., Zhang, Z., Gu, J., Ou, M., & Xu, X. (2018). Encapsulating TiO₂ into Polyvinyl Alcohol Coated Polyacrylonitrile Composite Beads for the Effective Removal of Methylene Blue. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 00(00), 1-13.
- [8] Tsiopstias, C., Fardis, D., Ntampou, X., Tsivintzelis, I., & Panayiotou, C. (2023). Thermal Behavior of Poly (vinyl alcohol) in the Form of Physically Crosslinked Film. *Polymers*, 15(8), 1843.
- [9] Pandey, K., & Dwivedi, M. M. (2023). Spectroscopic Study of Poly Vinyl Alcohol Film Prepared in Different Polar Solvents. *Macromolecular Symposia*, 407(1), 2100440.
- [10] Liu, F., Zhang, X., Xiao, X., Duan, Q., Bai, H., Cao, Y., & Yu, L. (2023). Improved hydrophobicity, antibacterial and mechanical properties of polyvinyl alcohol/quaternary chitosan composite films for antibacterial packaging. *Carbohydrate Polymers*, 312, 120755.
- [11] Gherman, S. P., Biliuță, G., Bele, A., Ipate, A. M., Baron, R. I., Ochiuz, L., Șpac, A. F., & Zavastin, D. E. (2023). Biomaterials Based on Chitosan and Polyvinyl Alcohol as a Drug Delivery System with Wound-Healing Effects. *Gels*, 9, 122.
- [12] Fu, Z. Z., Yao, Y. H., Guo, S. J., Wang, K., Zhang, Q., & Fu, Q. (2023). Effect of Plasticization on Stretching Stability of Poly (Vinyl Alcohol) Films: A Case Study Using Glycerol and Water. *Macromolecular Rapid Communications*, 44(1), 2200296.

- [13] Murugan, D., Sruthi, A., Gopan, G., Mani, M., & Kannan, S. (2023). Design and fabrication of dysprosium impregnated polyvinyl alcohol hydrogels. *Physiochemical, mechanical, bioimaging and in vitro evaluation. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 229, 113470.
- [14] Mamza, P. A. A. P., & Folaranmi, F. M. (1996). Compatibility studies on solution of polystyrene and polyvinyl acetate blend by density and viscometric methods. *European Polymer Journal*, 32(7), 909-912. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(95\)00202-2](https://doi.org/10.1016/0014-3057(95)00202-2)
- [15] Tromsdorff, E., & Schildknecht, C. E. (1956). *Polymer Processes*. In C. E. Schildknecht (Ed.), Interscience Publishers, Inc., New York (pp. 105–109).
- [16] Rouse Jr., P. E. (1953). A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 21(7), 1272-1280.
- [17] Maron, S. H., & Reznik, R. B. (1969). A new method for determination of intrinsic viscosity. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 7(2), 309-324.
- [18] Huggins, M. L. (1942). *Journal of the American Chemical Society*, 64, 2716.
- [19] Paul, C. H., & Lodge, P. T. (2007). *Polymer Chemistry* (2nd ed.). CRC Press, Boca Raton, pp. 336, 338-339.
- [20] "Gel Permeation Chromatography." California Polytechnic State University, 11 Dec. 2007.
- [21] Dehmchi, F., Hamel, A., Abderrahmane, S., Dehmchi, D.-A., Maalem, B., Moussaoui, K., & Ukaogo, P. O. (2023). Redox Solution Polymerization of Vinyl Acetate in Mild Conditions and Gel Permeation Chromatography Analysis. *Tobacco Regulatory Science (TRS)*, 435-454.
- [22] Agilent. (2015). Analysis of polymers by GPC/SEC pharmaceutical applications. https://www.agilent.com/cs/library/applications/5991-2519EN_GPCpharma.pdf
- [23] Kuo, C., Provder, T., & Koehler, M. E. (n.d.). GPC - Viscometry Study in THF, DMF and DMAC . <https://www.waters.com/webassets/cms/library/docs/990890.pdf>
- [24] Grcev, S., Schoenmakers, P., & Iedema, P. (2004). Determination of molecular weight and size distribution and branching characteristics of PVAc by means of size exclusion chromatography/multi-angle laser light scattering (SEC/MALLS). *Polymer*, 45(1), 39-48.
- [25] Mothe, S. R., Ang, P., Lau, H. H., Oh, A. B. Y., & Thoniyot, P. (2023). Investigating the potential of degradable poly (vinyl acetate) copolymer microparticles for encapsulation and in vitro release studies. *Next Materials*, 1(4), 100055.
- [26] Acik, G., Cansoy, C. E., & Kamaci, M. (2019). Effect of flow rate on wetting and optical properties of electrospun poly(vinyl acetate) micro-fibers. *Colloid and Polymer Science*, 297, 77-83.
- [27] Hennemann, K. K., & Lenz, D. M. (2019). Structural methacrylate/epoxy based adhesives for aluminium joints. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 89, 11-18.

- [28] Whitehead, K. A., Amin, M., Deisenroth, T., Liauw, C. M., & Verran, J. (2022). Interfacial surface properties of compression moulded hydrolysed Polyvinyl Acetate (PVAc) using different release materials. *Symmetry*, 14(10), 2063.
- [29] Silva, C. N., Cruz, M. V., Fernandes, K. F., & Batista, K. A. (2023). Production of anti-inflammatory films based on cashew gum polysaccharide and polyvinyl alcohol for wound dressing applications. *3 Biotech*, 13(9), 299.
- [30] Matsumoto, M., & Ohyanagi, Y. (1960). Viscosity–molecular weight relationship for polyvinyl acetate. *Journal of Polymer Science*, 46(148), 441-454.
- [31] Bohr, S. J., Wang, F., Metze, M., Vukušić, J. L., Sapalidis, A., Ulbricht, M., & Barbe, S. (2023). State-of-the-art review of porous polymer membrane formation characterization numerical and experimental approaches dovetails to drive innovation. *Frontiers in Sustainability*, 4, 1093911.
- [32] Mondal, S., Griffiths, I. M., and Ramon, G. Z. (2019). Forefronts in structure-performance models of separation membranes. *Journal of Membrane Science*, 588, 117166.
- [33] Jacob, L. I., Pauer, W., & Schroeter, B. (2022). Influence of redox initiator component ratios on the emulsion copolymerisation of vinyl acetate and neodecanoic acid vinyl ester. *RSC Advances*, 12(22), 14197-14208.
- [34] Lovell, P. A., & Schork, F. J. (2020). History and current status of the IUPAC work on macromolecular architecture: the quest for a comprehensive terminology. *Biomacromolecules*, 21(11), 4396-4441.
- [35] Sarac, A. S. (1999). Redox polymerization. *Progress in Polymer Science*, 24(8), 1149-1204.
- [36] Zimm, B. H., & Stockmayer, W. H. (1949). The dimensions of chain molecules containing branches and rings. *The Journal of Chemical Physics*, 17(12), 1301-1314.
- [37] Long, V. C. (1958). The Effect of Branching On the Dilute Solution and Bulk Properties of Polyvinyl Acetate (Doctoral dissertation, University of Michigan).
- [38] Hadjichristidis, N., Xenidou, M., Iatrou, H., Pitsikalis, M., Stylianou, G., Lohse, D. J., ... & Wright, P. J. (2000). Well-defined, model long chain branched polyethylene. 1. Synthesis and characterization. *Macromolecules*, 33(7), 2424-2436.
- [39] Nilasaroya, A. (2010). Poly (vinyl alcohol) and heparin hydrogels: Synthesis, structure and presentation of signalling molecules for growth factor activation (Doctoral dissertation, University of New South Wales).
- [40] Litt, M. H., & Chang, K. H. S. (1981). The Reinvestigation of Vinyl Acetate Emulsion Polymerization (III)--Isotope Effect. In *Emulsion Polymerization of Vinyl Acetate* (pp. 159-170). Applied Science Publishers Ltd.
- [41] Pritchard, J. (1970). *Poly (vinyl alcohol)*. Macdonald Technical & Scientific, London.
- [42] Sakurada, I. (1985). Polyvinyl alcohol fibres. In M. Lewin (Ed.), *Marcel Dekker*.

- [43] Masuda, M. (1991). Polyvinyl Alcohol-Developments. In C. A. Finch (Ed.), John Wiley and Sons.
- [44] Lee, S. J., Kwak, J. W., Kim, H. D., Jeon, H. Y., Kim, J. H., Yoon, W. S., & Lyoo, W. S. (2004). Rheological properties of high molecular weight poly (vinyl alcohol)/dimethyl sulfoxide/water concentrated solutions. *Polymers and Polymer Composites*, 12(7), 561-567.
<https://doi.org/10.1177/096739110401200703>
- [45] De Vasconcelos, C. L., Martins, R. R., Ferreira, M. O., Pereira, M. R., & Fonseca, J. L. C. (2002). *Polym. Inter.*, 51, 69. <https://doi.org/10.1002/pi.844>
- [46] Zhang, H., Zhu, Y., Wang, X., Zhou, D., & Yan, X. (2015). Manufacture of bead-on-string-like fibers of PVA by post-treatment of as-spun fibers in DMSO solution. *Materials Letters*, 156, 248-250.
- [47] Zhu, Y., Wu, C., Zhang, Y., et al. (2015). Study on the chain entanglement of polyvinyl alcohol fiber during the dry-jet wet spinning process. *Fibers Polym* 16, 345–353.
<https://doi.org/10.1007/s12221-015-0345-x>
- [48] Jia, E. P., Wang, C. Q., Su, L., Liu, P. Q., & Xu, J. J. (2015). *J. Polym. Res.*, 22, 69.
- [49] Peng, J., Srithep, Y., Sabo, R., Pilla, S., Peng, X. F., Turng, L. S., & Clemons, C. (2013). Fabrication and characterization of polyvinyl alcohol (PVA)/nanofibrillated cellulose (NFC) filaments. In *Proceedings of the ANTEC 2013 Conference*.
- [50] Hassan, C. M., & Peppas, N. A. (2000). Structure and Applications of Poly(vinyl alcohol) Hydrogels Produced by Conventional Crosslinking or by Freezing/Thawing Methods. In *Biopolymers · PVA Hydrogels, Anionic Polymerisation Nanocomposites (Vol. 153)*. Springer.
https://doi.org/10.1007/3-540-46414-X_2
- [51] Jorfi, M., Voirin, G., Foster, E. J., & Weder, C. (2014). Physiologically responsive, mechanically adaptive polymer optical fibers for optogenetics. *Opt Lett.*, 39(10), 2872-2875.
<https://doi.org/10.1364/OL.39.002872>
- [52] Ajallouei, F., Tavanai, H., Hilborn, J., Donzel-Gargand, O., Leifer, K., Wickham, A., & Arpanaei, A. (2014). Emulsion electrospinning as an approach to fabricate PLGA/chitosan nanofibers for biomedical applications. *Biomed Res Int*, 2014, 475280.
<https://doi.org/10.1155/2014/475280>
- [53] Xu, W., Jambhulkar, S., Verma, R., Franklin, R., Ravichandran, D., & Song, K. (2019). In situ alignment of graphene nanoplatelets in poly(vinyl alcohol) nanocomposite fibers with controlled stepwise interfacial exfoliation. *Nanoscale Advances*, 1(7), 2510-2517.
<https://doi.org/10.1039/c9na00191c>

- [54] Mitchenko, Y. I., D'yachkov, A. N., & Rudneva, L. D. (2011). Production of high-strength polyvinyl alcohol fibers of high molecular weight by gel technology. *Fiber Chemistry*, 43(1), 41-46. <https://doi.org/10.1007/s10692-011-9306-3>
- [55] Jiang, Y., Wang, C., Zeng, J., Zhu, Y., Li, M., & Chen, X. (2019). Shape-memory nanofiber-based composites from poly(vinyl alcohol) reinforced by cellulose nanocrystals. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 124, 105482.
- [56] Peng, C., Li, Q., Zhou, Q., & Lu, C. (2017). Preparation and characterization of poly(vinyl alcohol)/chitosan composite nanofiber membranes by electrospinning. *Journal of Applied Polymer Science*, 134(21), 44844.
- [57] Li, V. C., Wu, C., Wang, S., Ogawa, A., & Saito, T. (2002). Interface tailoring for strain-hardening PVA-ECC. *ACI Materials Journal*, 99(5), 463-472.
- [58] Hong, X., He, J., Zou, L., Wang, Y., & Li, Y. V. (2021). Preparation and characterization of high strength and high modulus PVA fiber via dry-wet spinning with cross-linking of boric acid. *Journal of Applied Polymer Science*, 138(47), 51394.
- [59] Hong, X., Zou, L., Zhao, J., Li, C., & Cong, L. (2018). Dry-wet spinning of PVA fiber with high strength and high Young's modulus. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 439(4), 042011.
- [60] Nuruddin, M. F., Khan, S. U., Shafiq, N., & Ayub, T. (2014). Strength development of high-strength ductile concrete incorporating metakaolin and PVA fibers. *The Scientific World Journal*, 2014, 387259. <https://doi.org/10.1155/2014/387259>
- [61] Ding, C., Guo, L., & Chen, B. (2020). An optimum polyvinyl alcohol fiber length for reinforced high ductility cementitious composites based on theoretical and experimental analyses. *Construction and Building Materials*, 263, 119824. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.119824>
- [62] Mirafteb, M., Saifullah, A., & Cay, A. (2015). Physical stabilisation of electrospun poly(vinyl alcohol) nanofibres: comparative study on methanol and heat-based crosslinking. *Journal of Materials Science*, 50(6), 2603-2609.
- [63] Wang, Z., Zuo, J., Liu, C., Zhang, Z., & Han, Y. (2019). Stress-Strain Properties and Gas Permeability Evolution of Hybrid Fiber Engineered Cementitious Composites in the Process of Compression. *Materials*, 12(9), 1382 . <https://doi.org/10.3390/ma12091382>
- [64] Sun, M., Chen, Y., Zhu, J., Sun, T., Shui, Z., Ling, G., & Zhong, H. (2018). Effect of Modified Polyvinyl Alcohol Fibers on the Mechanical Behavior of Engineered Cementitious Composites. *Materials (Basel)*, 12(1), 37 . <https://doi.org/10.3390/ma12010037>

- [65] Rao, L., Wang, L., & Zheng, Y. (2022). Experimental Research on Mechanical Properties and Compression Constitutive Relationship of PVA Fiber-Reinforced Coral Concrete. *Materials* (Basel), 15(5), 1762 . <https://doi.org/10.3390/ma15051762>
- [66] Tosun-Felekoğlu, K., Felekoğlu, B., Ranade, R., Lee, B. Y., & Li, V. C. (2014). The role of flaw size and fiber distribution on tensile ductility of PVA-ECC. *Composites Part B: Engineering*, 56, 536-545.
- [67] Georgiou, A. V., & Pantazopoulou, S. J. (2016). Effect of fiber length and surface characteristics on the mechanical properties of cementitious composites. *Construction and Building Materials*, 125, 1216-1228.
- [68] Zhang, Q., Ranade, R., & Li, V. C. (2014). Feasibility study on fire-resistive engineered cementitious composites. *ACI Materials Journal*, 111(6), 651-660.
- [69] Scaled Agile, Inc. (n.d.). Set-Based Design - Scaled Agile Framework. <https://www.scaledagileframework.com/set-based-design/>
- [70] Velasco, M. A., Narváez-Tovar, C. A., & Garzón-Alvarado, D. A. (2015). Design, Materials, and Mechanobiology of Biodegradable Scaffolds for Bone Tissue Engineering. *BioMed Research International*, 2015, 729076 . <https://doi.org/10.1155/2015/729076>
- [71] National Center for Biotechnology Information. (2023). PubChem Patent Summary for AT-48447-T, Method for producing polyvinyl alcohol objects with high strength and module. Retrieved July 1, 2023 from <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/patent/AT-48447-T>
- [72] Ikada, Y., Tomita, N., Nagata, N., Mochizuki, M., & Takagi, K. (1993). Polyvinyl alcohol based surgical suture yarn. <https://patents.google.com/patent/JPH05146500A/en>
- [73] Ikada, Y., Tomita, N., Takagi, K., Mochizuki, M., & Nagata, N. (1995). Surgical sutures made from polyvinyl alcohol fibers. (European Patent Office Publication of Application, EP0477958B1) c/o Unitika Ltd. <https://patentimages.storage.googleapis.com/a5/0c/11/ac8c6ff1128c75/EP0477958B1.pdf>
- [74] Hyosung Advanced Materials. (n.d.). <http://www.hyosungadvancedmaterials.com/resources/front/kr/files/aramid.pdf>
- [75] Alegret, N., Dominguez-Alfaro, A., & Mecerreyes, D. (2019). Ionic Liquids as Modern Plasticizers for Polyvinyl Alcohol-Based Biomaterials. *Biomacromolecules*, 20(1), 73-89. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.8b01218>
- [76] Liang, D., Hsiao, B. S., & Chu, B. (2007). Functional electrospun nanofibrous scaffolds for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 59(14), 1392-1412. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2007.04.021>

- [77] Kumar, A., & Han, S. S. (2017). PVA-based hydrogels for tissue engineering: A review. *International Journal of Polymer Materials and Polymer Biomaterials*, 66(4), 159-182. <https://doi.org/10.1080/00914037.2016.1190930>
- [78] Coelho, D., Sampaio, A., Silva, C. J., Felgueiras, H. P., Amorim, M. T. P., & Zille, A. (2017). Antibacterial Electrospun Poly(vinyl Alcohol)/Enzymatic Synthesized Poly(catechol) Nanofibrous Midlayer Membrane for Ultrafiltration. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(39), 33107-33118. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b10161>
- [79] Peng, S., Jin, G., Li, L., Li, K., Srinivasan, M., Ramakrishna, S., & Chen, J. (2016). Multi-functional electrospun nanofibers for advances in tissue regeneration, energy conversion & storage, and water treatment. *Chemical Society Reviews*, 45(5), 1225-1241. <https://doi.org/10.1039/C5CS00777A>
- [80] Liu, W., Lipner, J., Moran, C. H., Feng, L., Li, X., Thomopoulos, S., & Xia, Y. (2015). Generation of Electrospun Nanofibers with Controllable Degrees of Crimping Through a Simple, Plasticizer-Based Treatment. *Advanced Materials*, 27(16), 2583-2588. <https://doi.org/10.1002/adma.201500329>