

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université ABOU-BEKR BELKAID Tlemcen

Faculté des Sciences

Département de Physique



MASTER

Option : Polymères

***Etude du copolymère HBMA/EHA
dans les solvants isotropes***

***Optimisation du procédé par la technique
du plan d'expériences***

Présentée par :

Melle BENHADJI Khadidja

Encadreur : Dr. Boumédiène DALI YOUDEF

Président : Pr. Abdelhak BOUSSAID

Examineur : Pr. Mohammed HAMOUNI

Année universitaire : 2016/2017

Remerciements

Le fruit de mon travail, c'est grâce à Dieu le tout puissant qui m'a accordé la grande volonté et la patience nécessaire pour réaliser ce modeste mémoire.

J'ai l'honneur et le privilège d'avoir été encadrée par le Dr. B. Dali Youcef.

Un grand remerciement pour votre orientation, votre aide, votre générosité et vos précieux conseils.

Je remercie aussi Mr Mellal Tayeb pour son énorme aide tout au long de ce travail.

Je remercie les membres du Jury qui ont accepté de lire et d'évaluer ce mémoire.

Je présente également mes remerciements à Sidi Ahmed, Ingénieur de laboratoire de recherche sur les macromolécules (LRM), pour sa disponibilité et son aide précieuse.

Enfin, je remercie mes professeurs qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui.



Dédicaces

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

Ma mère, qui a œuvrée pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, reçois à travers ce travail aussi modeste soit-il, l'expression de mes sentiments et de mon éternelle gratitude.

Mon père, qui peut être fière et trouve ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit. Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

A mes sœurs Souad , Sara , Hadjer et mon frère Meroune

A mes oncles, tantes, cousins et cousines

A tous les membres de ma promotion

Aux bijoux de la famille Adam, Wail et Yesmine

A tous mes professeurs

A mes meilleures amies Khadidja et Zakia en souvenir des plus beaux instants que nous avons passés ensemble.

BENHADJI khadidja

Sommaire

Sommaire

Sommaire	1
Introduction générale	4
Chapitre 1 : Etude bibliographique	9
1.1 Polymères	10
1.1.1. Définition	10
1.1.2. Classification	10
1.1.2.1. Polymères linéaires	10
1.1.2.2. Polymères ramifiés	11
1.1.2.3. Polymères réticulés	11
1.1.3. Synthèse des polymères	11
1.1.3.1. Polymérisation en chaîne	12
1.1.3.2. Polymérisation radicalaire	13
1.1.4. Types de polymères	14
1.1.4.1. Homopolymères	14
1.1.4.2. Copolymères	14
1.2. Réseaux de polymères	16
1.2.1 Réticulation	16
1.2.2. Taux de réticulation	16
1.2.3. Réseaux de polymères	16
1.3. Généralités sur les hydrogels	17
1.3.1. Définition	17
1.3.2. Propriétés des hydrogels	17
1.3.2.1. Propriétés	17
1.3.2.2. Applications	17
1.3.3. Synthèse et caractérisation des polymères	18
1.3.3.1. Synthèse des polymères	18
1.3.3.2. Caractérisation des polymères	19
Références bibliographiques	20
	23
Chapitre 2 : Synthèse des réseaux de copolymères	
2.1. Introduction	24
2.2. Matériaux utilisés	24
2.2.1. Monomères	24
2.2.2. Photo amorceur	25
2.2.3. Solvants organiques utilisés	25
2.3. Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de l'étude	25
2.3.1. Chambre de polymérisation (ou chambre réactionnelle)	25
2.3.2. source lumineuse (ou source UV) utilisée	26
2.4. Synthèse des réseaux de copolymères HBMA/EHA	26
2.4.1. Formulations des solutions photo réactives	26

2.4.2. Préparation des échantillons	27
2.5. Analyse spectroscopique à transformée de Fourier	28
2.5.1. Définition	28
2.5.2. Principe	29
2.6. Suivi de cinétique de polymérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	30
2.6.1. Suivi de la cinétique de polymérisation	30
2.6.1.1. Cas de système poly(BMA/EHA/1%HDDA)	30
2.6.1.2. Cas de système poly(BMA/EHA/2%HDDA)	33
2.6.1.3. Cas de système poly(HBMA/EHA/3%HDDA)	35
2.6.1.4. Cas de système poly(HBMA/EHA/1%TPGDA)	36
2.6.1.5. Cas de système poly(BMA/EHA/2%TPGDA)	38
2.6.1.6. Cas de système poly(HBMA/EHA/3%TPGDA)	39
Conclusions	40
Références bibliographiques	41
	43
Chapitre 3 : Cinétique de gonflement	
3.1. Introduction	44
3.2. Présentation du mode opératoire	44
3.2.1. Dispositif utilisé	44
3.2.2. Technique utilisée	45
3.3 Résultats et discussions	45
3.3.1. Protocole expérimental	45
3.3.2. Mesure du taux de gonflement	45
3.3.3. Etude de l'influence de la nature du solvant sur la cinétique de gonflement	46
3.3.4. Etude de l'influence de la concentration sur la cinétique de gonflement	53
3.3.5. Etude de l'influence de la nature de l'agent réticulant sur la cinétique de gonflement	56
3.4. Caractérisation thermo-physique par analyse calorimétrique différentielle	60
3.4.1. Introduction	60
3.4.2. Principe de la DSC	61
3.4.3. Etude de l'influence de la nature du l'agent réticulant sur la température vitreuse	61
3.5. Conclusions :	
Références bibliographiques	65
Chapitre 4 : Optimisation du taux de gonflement du système HBMA/EHA/solvant	67
4.1. Introduction	68
4.2. Eléments de méthodologie et de terminologie	69

4.2.1. Variable	69
4.2.2. Facteurs quantitatifs et qualitatifs – niveaux (modalités)	69
4.2.3. Domaine expérimental réel ou domaine d'étude	70
4.3. Modélisation et interprétation	71
4.3.1. Modélisation	71
4.3.2. Modèle polynomial	72
4.4. Plans factoriels complets	72
4.4.1. Plan factoriel à deux facteurs et à deux niveaux	73
4.4.2. Présentation des résultats	73
4.5. Application du plan d'expériences à l'étude de gonflement	75
4.6. Conclusions	77
Références	79
Conclusions et perspectives	81

Introduction Générale

Le travail de ce mémoire s'inscrit dans la thématique « gonflement de réseaux de polymères dans des solvants isotropes et anisotropes » [1-7]. Un gel chimique est constitué d'un polymère réticulé immergé dans un solvant de faible masse moléculaire. L'élasticité du réseau et son incapacité à se dissoudre dans le solvant, du fait des points de réticulation, confèrent à ce type de système des propriétés spécifiques remarquables, tels que le gonflement et l'élasticité caoutchoutique. Il est bien connu que le taux de gonflement d'un gel dépend fortement de plusieurs paramètres comme la nature du solvant, la température ou l'architecture du réseau. D'autre part, le comportement des réseaux de polymères et de solvants est un domaine de recherche très intéressant pour plusieurs raisons [8-11]. D'un point de vue fondamental, la question qui se pose concerne de la miscibilité dans les mélanges à plusieurs constituants possédant des propriétés très différentes [12-14]. D'un point de vue pratique et des applications, ces systèmes sont potentiellement utiles dans de nombreux domaines [15-19], comme les muscles artificiels, les médicaments à libération contrôlée, les écrans d'affichage, les capteurs, etc...

Le travail que nous avons entreprendre s'articule autour de deux partie : la première concerne la synthèse et la caractérisation des réseaux de poly(HBMA/EHA) par gonflement dans des solvants isotropes, tandis que la seconde consiste à optimiser le taux de gonflement, par la méthode du plan d'expériences factoriel 2^k .

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique du sujet. En premier lieu, nous allons présenter une étude bibliographique sur le thème général des polymères, des réseaux de polymères, des gels chimiques et des hydrogels. Ensuite, on passe en revue la synthèse et la caractérisation des polymères à base d'hydrogels. On termine ce chapitre par présenter la caractérisation chimique, physique et physico-chimique des polymères.

Dans le second chapitre, nous allons décrire la synthèse de réseaux de copolymère de type isotrope par une technique de photo polymérisation à partir des matériaux précurseurs employés. Une attention particulière est également portée sur la conversion des monomères à l'état liquide en un réseau solide par une analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier.

Dans le troisième chapitre, nous étudierons la caractérisation physique par masse des réseaux de copolymères isotropes élaborés. Une étude cinétique de gonflement de ces réseaux est analysée en fonction de la nature du solvant, de la composition initiale du mélange précurseur et de la concentration en agent réticulant.

Le quatrième chapitre est destiné au choix d'une méthode d'optimisation qui consiste à déterminer les facteurs qui influent sur le gonflement du système de poly(HBMA/EHA)/solvant et la réponse quand ses facteurs varient. Ce travail permet de cibler les facteurs qui influent sur le taux de gonflement et permet par la suite d'optimiser le résultat attendu. La méthode utilisée est le plan d'expériences factoriel 2^k .

Ce travail s'achève une conclusion générale qui récapitule succinctement les différents travaux entrepris dans ce mémoire. Elle mettra en valeur les principaux résultats obtenus.

Références bibliographiques

- [1] W. Broslow, « On Swelling of Natural Rubber in Organic Solvents », *Macromolecules*, 4, 742-747 (1971).
- [2] B. Erman, J. E. Mark, « Structure and Properties of Rubber Like Networks », Oxford University Press, New York, 1997.
- [3] M. Ilavsky, K. Bonchal, K. Dusek, « Effect of dilution during network formation on the sol fraction and elasticity of polyurethane networks », *Macromol. Chem.*, 190, 883-891 (1989).
- [4] C. Wang, Z. Hu, Y. Chen, T. Li, « Swelling Behavior of Polymer Gels with Built-In Anisotropy near the Volume-Phase Transition Point », *Macromolecules*, 32, 1822-1827 (1999).
- [5] K. Urayama, Z.-h Luo, T. Kawamura, S. Kohjiya, « Phase behavior of a nematic liquid crystal in polybutadiene networks », *Chem. Phys. Lett.*, 287, 342-346 (1998).
- [6] N. R. Kenkare, C. K. Hall, S. A. Khan, « Theory and simulation of the swelling of polymer gels », *J. Chem. Phys.*, 113, 404-418 (2000).
- [7] H. Orendi, M. Ballauff, « Swelling of isotropic networks in nematic solvents », *Macromol.*, 24, 5874-5878 (1991).
- [8] D. J. Buckley, M. Berger, « The swelling of polymer systems in solvents. II. Mathematics of diffusion », *J. Polym. Sci.*, 56, 175-188 (1962).
- [9] H. Omidian, S. A. Hashemi, P. G. Sammes, I. Meldrum, « A model for the swelling of superabsorbent polymers », *Polymer*, 39, 6697-6704 (1998).
- [10] Z. Seden Akdemir, N. Kayaman-Apohan, « Investigation of swelling, drug release and diffusion behaviors of poly(*N*-isopropylacrylamide)/poly(*N*-vinylpyrrolidone) full-IPN hydrogels », *Poly. Adv. Techn.*, 18, 932-939 (2007).
- [11] J. Jovanovic, B. Adnadjevic, « The effect of primary structural parameters of poly(methacrylic acid) xerogels on the kinetics of swelling », *J. Appl. Polym.*, 127, 3550-3559 (2013).
- [12] T. Tanaka, L. O. Hocker, Benedek, G. B., *J. Chem. Phys.*, 59, 5151 (1973).
- [13] T. Tanaka, D. J. Fillmore, « Kinetics of swelling of gels », *J. Chem. Phys.*, 70, 1214-1218 (1979).
- [14] Y. Li, T. Tanaka, « Kinetics of swelling and shrinking of gels », *J. Chem. Phys.*, 92, 1365 (1990).
- [15] M. Doi, T. Yamaue, *Phys. Rev. E*, 71, 041404 (2005).
- [16] M. Shibayama, T. Tanaka, *Adv. Polym. Sci.*, 109, 1-62 (1993).

- [17] A. Onuki, *Adv. Polym. Sci.*, 109, (1993), 97.
- [18] T. Yamaue, M. Doi, « The stress diffusion coupling in the swelling dynamics of cylindrical gels », *J. Chem. Phys.*, 122, 084703 (2005).
- [19] M. Quesada-Pérez, J. A. Maroto-Centeno, J. Forcada, R. Hidalgo-Alvarez, « Gels swelling theories: the classical formalism and recent approaches », *Soft Matter*, 7, 10536 (2011).

Chapitre 1

Etude bibliographique

Chapitre 1

Etude bibliographique

Avant-propos : Dans ce chapitre nous allons présenter une étude bibliographique sur le thème général des polymères, des réseaux de polymères, des gels chimiques et des hydrogels. Ensuite, on passe en revue la synthèse et la caractérisation des polymères à base d'hydrogels. On termine ce chapitre par présenter la caractérisation chimique, physique et physico-chimique des polymères.

1.1. Polymères :

1.1.1. Définition :

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères), reliées par des liaisons covalentes. Un monomère est un composé constitué de molécules simples, pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère [1]. Les polymères peuvent être d'origine biologique (comme par exemple, la cellulose, les protéines, l'ADN et l'ARN), ou d'origine synthétique (comme par exemple, le polystyrène, le polyéthylène, le nylon, et le polyester) [2-4].



Figure 1.1: L'ADN (à gauche) et le polyester (à droite)

1.1.2. Classification des polymères:

1.1.2.1. Polymères linéaires :

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces dernières sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement d'un solide. La figure 1.1 donne différents exemples de polymères linéaires [3].

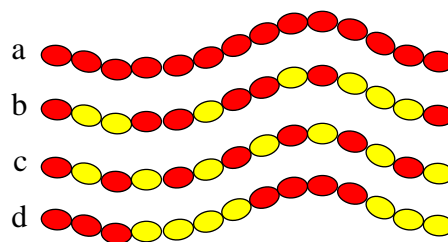


Figure 1.2 : Polymères linéaires (a : homopolymère, b : copolymère statistique, c : copolymère alterné, d : copolymère séquencé)

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères.

1.1.2.2. Polymères ramifiés :

Le squelette d'une molécule linéaire peut comporter des branches latérales (figure 1.3), c'est-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur le squelette de la chaîne principale, ce sont les ramifications. Celles-ci sont caractérisées par leurs nombres et leurs tailles. Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires [3].

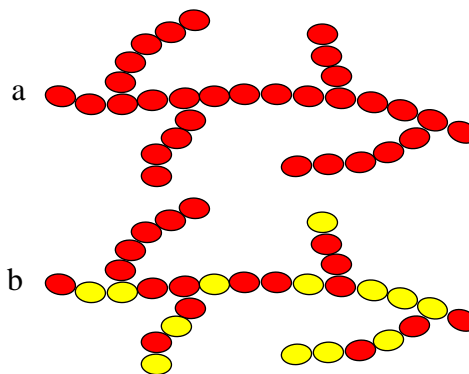


Figure 1.3 : Polymères ramifiés (a : Homopolymère ramifié, b : Copolymère ramifié)

1.1.2.3. Polymères réticulés :

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau (figure 1.4) [5].

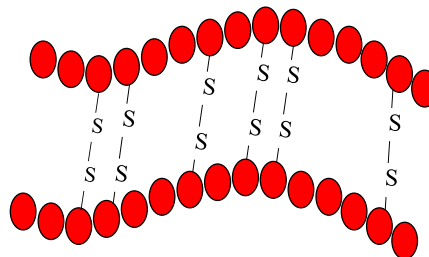


Figure 1.4 : Polymère réticulé avec des ponts de disulfure reliant deux chaînes.

1.1.3. Synthèse des polymères:

On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères :

- La polymérisation en chaîne, pour produire par exemple le polyéthylène, le polystyrène, le polypropylène.
- La polycondensation (polymérisation par étapes), pour produire par exemple le PET (Polyéthylène Téréphtalate) [6].

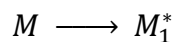
1.1.3.1. Polymérisation en chaîne :

Une polymérisation en chaîne est une polymérisation dans laquelle la croissance d'une chaîne de polymère résulte exclusivement d'une ou de plusieurs réactions entre monomère et site réactif de la chaîne polymère, avec régénération du ou des sites réactifs à la fin de chaque étape de croissance. Une polymérisation en chaîne comporte des réactions d'amorçage et de propagation et peut également inclure des réactions de terminaison et de transfert de chaîne. Les différentes étapes sont :

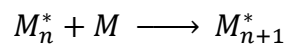
Les étapes d'amorçage, propagation et terminaison sont analogues aux étapes correspondantes d'une réaction chimique en chaîne entre les petites molécules. Dans la polymérisation, il peut y avoir aussi une étape de transfert de chaîne, qui n'a pas d'analogue pour les réactions des petites molécules.

Pour les polymérisations en chaîne, on distingue :

- **L'amorçage** qui consiste en la création de centre actif, qui peut être de nature radicalaire, cationique, anionique.

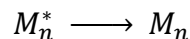


- **La propagation** qui correspond à la croissance de chaîne (les additions successives conduisent aux macromolécules sous forme active) et qui est très rapide.

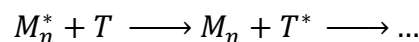


Il peut y avoir également :

- **La terminaison** qui correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes par désactivation des centres actifs.



- **Le transfert** sur un agent ajouté (T), sur une petite molécule présente, sur le monomère, sur le solvant, sur le polymère ou sur l'amorceur [7].

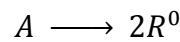


1.1.3.2. Polymérisation radicalaire:

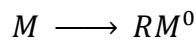
La polymérisation par voie radicalaire est une réaction qui, comme son nom l'indique, fait intervenir comme espèce réactive, le R^* appelée *radical libre*. Cette technique trouve son succès dans sa facilité de mise en œuvre [8]. La durée de réaction est très courte et la formation des polymères de hauts poids moléculaires est aussi rapide.

➤ **L'amorçage** : nommée également initiation, comprend deux réactions successives :

- ✓ La génération de radicaux (dits primaires) à l'aide d'une substance dénommée amorceur A .



- ✓ L'addition du radical primaire sur une première unité monomère M pour former le premier maillon de la chaîne polymère en croissance.

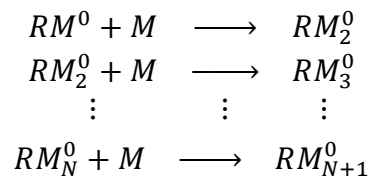


Cette étape apporte l'énergie nécessaire à l'activation d'un certain nombre de chaînes radicalaires. Elle est le plus souvent chimique, grâce à la décomposition thermique d'un amorceur. Elle peut aussi être photochimique et dans ce cas, l'activation est provoquée par un rayonnement (UV, Gamma, X).

- **L'amorçage chimique** est le plus souvent utilisé au niveau industriel. Son principe est que dans le milieu réactionnel, il existe des molécules capables de se composer thermiquement ou par des réactions chimiques en radicaux libres. Son avantage est la vitesse à laquelle les amorceurs se décomposent en radicaux et la possibilité de leur réaction avec les monomères [9].
- **L'amorçage thermique**, en général utilisé spécifiquement dans un certain intervalle de température, en fonction de la cinétique de décomposition des amorceurs thermiques.
- **L'amorçage photochimique** : L'activation photochimique [10] est l'une des méthodes les plus efficaces pour créer des espèces réactives et amorcer ainsi des réactions chimiques pouvant conduire à la synthèse de nouveaux matériaux bien définis. Les échantillons sont exposés à un rayonnement lumineux. Le plus souvent, c'est le rayonnement UV, mais aussi par radiation γ ou par bombardement par un faisceau d'électrons (EB). Elle implique en général l'utilisation de photo amorceurs qui sont excités par le rayonnement et permettent la production de radicaux ou de carbocations,

soit directement, soit indirectement par des processus de transfert d'énergie. Un des problèmes rencontrés et difficiles à résoudre est l'effet inhibiteur de l'oxygène sur les polymérisations radicalaires [7].

➤ **La propagation** : La propagation se fait par additions successives de molécules de monomères sur la partie active de la chaîne croissante. Cette réaction se fait en une fraction de seconde et ramène à une molécule géante, avec un radical libre au bout de la chaîne. Un processus est maintenant indispensable qui va terminer la grande chaîne, la réaction de terminaison [7].



➤ **La terminaison** : La réaction de terminaison consiste en la destruction du centre actif qui est localisé à l'extrémité de la chaîne en croissance et peut, en principe, se faire de différentes façons (chocs sur une paroi, réaction avec des impuretés, etc...). Cette réaction peut s'effectuer suivant deux mécanismes, couplage ou dismutation. Dans le cas d'une polymérisation, cette réaction arrête la croissance des chaînes macromoléculaires et les macromolécules sont ainsi terminées.

1.1.4. Types de polymères :

1.1.4.1. Homopolymères :

Un **homopolymère** est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques. Le nom d'un polymère est généralement constitué du préfixe poly suivi du nom chimique :

- ✓ soit du monomère dans le cas où le polymère résulte d'une simple polymérisation,
- ✓ soit du motif structural unitaire du polymère lorsque ce dernier résulte de la polyaddition ou de la polycondensation de plusieurs monomères [11].

1.1.4.2. Copolymères :

Un **copolymère** est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plusieurs sortes différentes. Le terme copolymère s'oppose à homopolymère. Les noms des copolymères sont constitués du préfixe poly, suivi entre parenthèses, des noms chimiques des monomères donnés dans l'ordre décroissant des fractions massiques ou molaires de ces

composants dans le copolymère. Chaque monomère étant séparé des autres par une barre oblique [12].

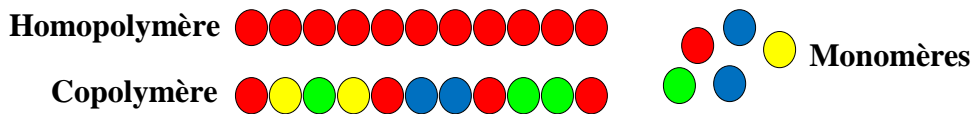
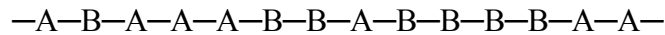


Figure 1.5: Homopolymère et copolymère

On distingue les familles suivantes [13] :

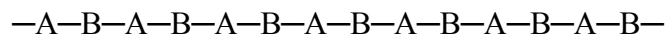
- **Les copolymères statistiques :**

Les unités constitutives A et B se répartissent le long de la chaîne en suivant une statistique. Les copolymères complètement désordonnés font partie de cette famille. Dans ce cas particulier, les unités constitutives sont réparties de façon aléatoire, par exemple :



- **Copolymères alternés :**

Les unités constitutives A et B sont disposées en alternance le long de la chaîne.

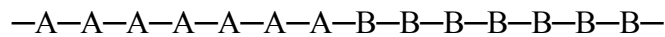


Les copolymères statistiques et alternes ont des propriétés intermédiaires entre celles de deux homopolymères $[A]_n$ et $[B]_m$ formés à partir des deux monomères différents.

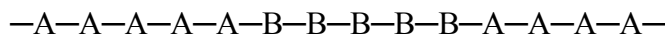
- **Copolymères séquencés linéaires ou copolymères à bloc :**

Ce sont des molécules où chaque unité constitutive est répétée plusieurs fois de suite (block) pour former de longues séquences [13].

Par exemple : — Copolymère « Dibloc » $[AB]$:

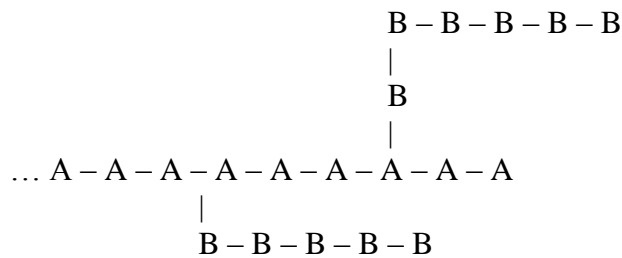


—Copolymère « Tribloc » $[ABA]$:



- **Copolymères séquencés et greffés :**

L'exemple le plus simple est celui d'une chaîne d'un homopolymère principal sur lequel des chaînes secondaires d'un autre polymère sont greffées, par exemple [13] :



1.2. Réseaux de polymères :

1.2.1. Réticulation : C'est le branchement de chaînes de polymères entre elles par des ponts ou liaisons chimiques, sous l'action par exemple de radiations, afin de constituer un réseau de masse moléculaire plus élevée et présentant des propriétés physico-chimiques différentes du polymère initial. Par exemple, l'insolubilité dans les solvants, le passage pour une résine thermodurcissable, d'un état pâteux à un état solide. La réticulation et l'aboutissement de la polymérisation est un processus irréversible [14].

1.2.2. Taux de réticulation : On appelle densité de pontage ou taux de réticulation, le nombre de nœuds de réticulation du réseau tridimensionnel, par unité de volume de polymère. Suivant la valeur du taux de réticulation, on obtient des polymères très différents. Ainsi dans un élastomère, le taux de réticulation correspond à environ un nœud pour quelques centaines d'atomes de carbone de la chaîne principale, tandis que pour un polymère thermodurcissable très réticulé, ce taux est 10 à 100 fois plus élevé que dans un élastomère [15].

1.2.3. Réseaux de polymères : Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photo-polymérisation de monomères multifonctionnels. Dans le cas d'un monomère di-fonctionnel, il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant. Ces réseaux sont totalement insolubles dans les solvants organiques et présentent un faible taux de gonflement si leur degré de réticulation est élevé. Ils présentent une bonne tenue thermique et ne commencent à se décomposer qu'à des températures supérieures à 400°C.

Le comportement viscoélastique des polymères photo-réticulés dépend principalement de la structure chimique, de la fonctionnalité, de la masse moléculaire et de la concentration des divers constituants, ainsi que des conditions d'irradiation et du taux de polymérisation [16].

1.3. Généralités sur les hydrogels :

1.3.1. Définition : Un hydrogel est un composé à l'état solide qui est constitué d'un réseau de polymère et d'une composition variable en solution aqueuse due aux échanges possible avec le milieu environnant. Les espaces entre les chaînes de polymères sont remplis d'eau ou de solvant et peuvent absorber d'autres monomères [17]. Ils peuvent contenir une très grande quantité d'eau (généralement 80% ou plus). Très souples, les hydrogels sont surtout employés pour fabriquer des lentilles de contact. Ils entrent aussi dans la composition de certains implants mammaires. Les hydrogels ont toutefois de nombreuses autres applications dans le milieu médical. On les trouve notamment aussi dans diverses pommades et autres produits cicatrisants, à appliquer aussi bien sur des plaies superficielles que sur des brûlures de faible gravité [18].



Figure 1.6 : Les hydrogels

1.3.2. Propriétés des hydrogels :

1.3.2.1. Propriétés : Les propriétés du gel, y compris son équilibre et aspects dynamiques, sont définies par l'interaction entre le polymère et le liquide. Une des propriétés très importantes pour les gels, est leur capacité de subir un changement brusque de volume suivant les conditions extérieures où ils se trouvent [19]. Ils se rétrécissent ou gonflent jusqu'à 100 fois leur volume initial [20]. En milieu aqueux, ceci est dû à la présence de groupes fonctionnels hydrophiles.

1.3.2.2. Applications : Les hydrogels sont capables d'absorber et de retenir une grande quantité d'eau, c'est le cas par exemple des gels super absorbants des couches culottes. Cette propriété leur permet diverses applications dans des domaines tels que les additifs alimentaires, produits pharmaceutiques ainsi que la biomédecine. Les hydrogels présentent une bonne compatibilité avec le sang et autres liquides organiques. Ils sont donc utilisés comme matériaux pour lentilles de contact, des brûlures de pansements, des membranes. Une autre application

très importante des gels est la fabrication des muscles artificiels. Ils peuvent être aussi utilisés dans les appareils de diagnostics, comme les cathéters. En médecine, on les utilise en thérapie, comme les médicaments à libération contrôlée.



Figure 1.7.a : Muscles artificiels

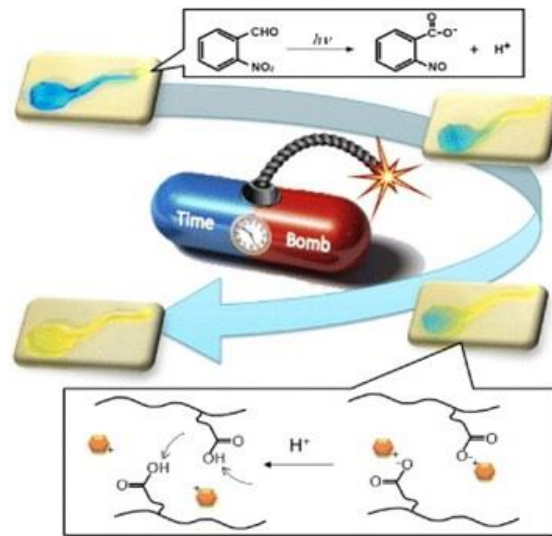


Figure 1.7.b : Médicament à libération contrôlée

Figure 1.7 : Exemples d'application des hydrogels

1.3.3. Synthèse et caractérisation des polymères [21] :

1.3.3.1. Synthèse des polymères :

Les polymères à base d'hydrogels sont synthétisés à partir :

- ❖ Un monomère ayant des propriétés hydrophiles permettant l'absorption d'un composé. C'est le cas par exemple de la N-vinylpyrrolidinone (NVP), de la diacétone acrylamide (DAA), ou du méthacrylate de glycérol (GM).
- ❖ Eventuellement, un monomère hydrophobe de copolymérisation, permettant de modifier les propriétés physiques de l'hydrogel (méthacrylate de méthyle MMA, méthacrylate d'isobutyle, etc...).
- ❖ Un agent de réticulation qui donne sa structure tridimensionnelle au polymère.
- ❖ Un agent d'amorçage pour déclencher la polymérisation. Les méthodes d'amorçage sont très variées. Dans le cas de la polymérisation radicalaire, il peut s'agir d'un amorceur activé par un processus photo chimique ou chimique, tel que l'AIBN, ...

1.3.3.2. Caractérisation des polymères :

➤ Caractérisation chimique

La résonance magnétique nucléaire RMN ^1H et ^{13}C permet de déterminer la composition qualitative et quantitative du polymère. Par ailleurs, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IFTR) renseigne plus sur la composition qualitative du polymère et surtout sur la pureté du produit.

➤ Caractérisation physique

Le microscope à effet tunnel permet d'accéder à une topographie de la surface de l'hydrogel et donc à des informations concernant sa porosité. Le microscope électronique à transmission nous renseigne sur des caractéristiques de structure (composition de l'hydrogel) et de texture (taille des pores, imperfections). La compression permet la détermination du module d'élasticité du polymère. L'enthalpie différentielle à balayage (DSC) permet, quant à elle, de quantifier la cristallinité d'un échantillon semi-cristallin et de déterminer la température de transition vitreuse (T_g). La dureté Shore A donne une idée sur les qualités mécaniques de l'hydrogel (résistance mécanique, ...) et permet d'obtenir une estimation de la densité du réseau.

➤ Caractérisation physico-chimique

L'étude du taux de gonflement nous renseigne sur la capacité maximale d'absorption du polymère et permet d'évaluer certaines propriétés de l'hydrogel telles que l'hydrophilie ou la polarité. L'analyse thermogravimétrique (ATG), quant à elle, permet d'accéder à la caractérisation des produits composant le polymère ainsi qu'aux propriétés dépendant de la température de transition vitreuse (T_g). L'étude de la perméation permet enfin d'accéder au type de cinétique de diffusion d'une substance donnée dans un polymère donné.

Références bibliographiques

- [1] W. Kurz, J. P. Mercier, G. Zambelli, « Traité des matériaux. Vol1 : Introduction à la science des matériaux », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).
- [2] P. A. Miran, F. A. Bovey, L. W. Jelinsky, « Encyclopedia of physical science and technology », Third Ed. *Polymers*, 857-901.
- [3] J. J-Grodzinsk, « Biomedical application of polymers », *e-polymers* (2003).
- [4] D. Urban, K. Tanaka, « Polymer dispersions and their industrial applications », Ed. *Wiley-VCH* (2002).
- [5] A. Ram, « Fundamentals of polymer engineering », Ed. *Plenum Press*, Chapter 2, 14-28 (1997).
- [6] S. Habae, Y. Takahachi, Y. Hosogoe, H. Yamashita, M. Kajiwara, « Poly(ethylene terephthalate) synthesis with catalysts derived from chrysotile asbestos », *Natural Science*, 2, 557-562 (2010).
- [7] P. Atkins et J. De Paula, Chimie physique (4^e éd. française, de boeck 2013) p. 813-815.
- [8] C. M. Dommanget, Thèse de l'Université de Lyon 1, (2013).
- [9] « Amorçage chimique » Wikipédia, [https://fr.wikipedia.org/wiki/ Amor%C3%A7age_\(chimie\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Amor%C3%A7age_(chimie)).
- [10] A. Datta, « characterization of polyethylene glycol hydrogels for biomedical applications », Master of Science in Chemical Engineering. University of Pune, India, 2007.
- [11] G. Odian, Principle of polymerization, *Wiley Interscience* (1991).
- [12] S. Maria, D. Gimes, Chimie organique et moléculaire – Les défis du XXI^{ème} siècle, *l'actualité chimique*, (2015).
- [13] A. Ram, « Fundamentals of polymer engineering », Ed. Plenum Press, Chapter 2, 14-28 (1997).
- [14] <https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9tification>.
- [15] P. Combette, I. Ernoult, « Physique des polymères - structure, fabrication, emploi ». CNRS Edition, 2001.
- [16] H. Arcostanzo, F. Edard, D. Loeuillet, Collection Chimie PC/PC*, Ed. Vuibert Prépas (2015).
- [17] J. Macron, Thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, Hydrogels en milieux immergés, (2014)

- [18] E. Calo, V. V. Khutoryanskiy, *J. Eur. Polym.*, 65, 252-267 (2015).
- [19]. T. Tanaka, D. J. Fillmore, *J. Chem. Phys.* 70 03 (1979).
- [20] J. Zeng, J. R. Schulup, L. T. Fan, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 78, 1224-1232 (2000).
- [21] S. Houari, Magister en Chimie Physique, Université d'Oran, (2011).

Chapitre 2

Synthèse des réseaux de copolymères

Chapitre 2

Synthèse des réseaux de copolymères

Avant-propos : Comme nous l'avons souligné dans le premier chapitre, un gel chimique est constitué d'un réseau de polymère réticulé immergé dans un solvant de faible masse molaire. Le but de cette étude est de déterminer la cinétique de gonflement de réseaux de copolymères et de vérifier le comportement thermodynamique des systèmes copolymère/solvant. Pour cela, une étape préliminaire indispensable est de préparer les réseaux de copolymères chimiquement bien définis. Par conséquent, le but de ce chapitre est de présenter les différents matériaux utilisés et la technique de préparation de ces réseaux.

2.1. Introduction :

Un gel chimique est constitué d'un réseau de polymère ou de copolymère réticulé immergé dans un solvant de faible masse molaire [1-8]. Notre but étant d'étudier la cinétique de gonflement de tels systèmes [9-12], pour cela une étape préliminaire indispensable est de disposer de réseaux de copolymère et de solvants chimiquement bien définis. Par conséquent, le but de ce chapitre est de présenter les différents matériaux précurseurs (monomères) et la technique pour préparer les réseaux, ainsi que les différents solvants qui seront utilisés pour caractériser les différents gels dans la suite de ce mémoire.

2.2. Matériaux utilisés :

2.2.1. Monomères:

Les monomères monofonctionnels utilisés pour la copolymérisation sont l'Hydroxy-Butyl-Méth-Acrylate, appelé (HBMA) et le 2-Ethyl-Hexyl-Acrylate (EHA). Trois agents réticulant ont été utilisés séparément, à savoir le 1,6 Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA), le Tri-Propylène-Glycol-Di-Acrylate (TPGDA) et le Poly-Propylène-Glycol-Di-Acrylate (PPGDA). Le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phenyl-propane-1-one (Darocur1173) est utilisé comme photo amorceur. Les structures chimiques des matériaux précurseurs contenus dans une solution photo réactive pour la synthèse des réseaux de copolymères sont représentées dans le tableau ci-dessous (tableau 2.1).

<i>Monomère 1</i> : Hydroxy-Butyl-Méth-Acrylate (HBMA)	
<i>Monomère 2</i> : 2-Ethyl-Hexyl-Acrylate (EHA)	
<i>Agent réticulant 1</i> : 1,6 Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA)	
<i>Agent réticulant 2</i> : Tri-Propylène-Glycol-Di-Acrylate (TPGDA)	

Agent réticulant 3 : Poly-Propylène-Glycol-Di-Acrylate (PPGDA)

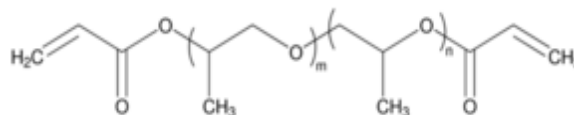


Tableau 2.1 : Structure chimique des monomères constituant la solution photo réactive

2.2.2. Photo amorceur :

Pour initier la réaction de photo polymérisation radicalaire, on utilise le 2-Hydroxy-2-Méthyl-1-Phényl-Propane-1-one, appelé Darocur 1173. Sa structure chimique est représentée dans le tableau ci-dessous (tableau 2.2).

Photo amorceur : 2-Hydroxy-2-Méthyl-1-Phényl-Propane-1-one (Darocur 1173)

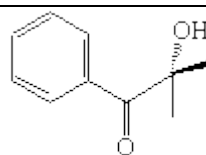
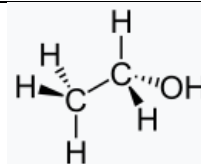


Tableau 2.2 : Structure chimique du photo amorceur

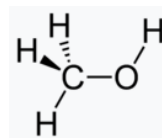
2.2.3. Solvants organiques utilisés :

Les solvants isotropes (organiques) utilisés sont l'éthanol, le méthanol et le cyclohexane, fournis par Sigma Aldrich dont la pureté est de à 99.5%.

Ethanol



Méthanol



Cyclohexane

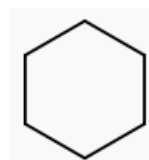


Tableau 2.3 : Structure chimique des solvants organiques

2.3. Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de l'étude :

Le dispositif que nous avons utilisé pour la préparation des réseaux de polymères est représenté dans la figure 2.3, qui est constituée de deux éléments principaux :

2.3.1. Chambre de polymérisation (ou chambre réactionnelle):

Elle est constituée d'un boîtier en verre, avec deux trous percés pour permettre la circulation d'azote gazeux dans le milieu réactionnel (milieu inerte), sachant que la polymérisation radicalaire est sensible à la présence de l'oxygène à l'air libre (figure 2.1.a). A l'intérieur de la chambre réactionnelle on introduit un porte-échantillon en téflon dans lequel est déposé le polymère à préparer. C'est un moule démontable composé de deux plaques en téflon, l'une pleine (plaque inférieure) et l'autre percée d'un trou de diamètre de 27 mm (plaque supérieure), assemblées l'une sur l'autre par l'intermédiaire de pinces en métal et formant ainsi un moule cylindrique, permettant l'obtention d'échantillon sous forme de pastille (figure 2.1.b).



Figure 2.1.a : Boîtier réactionnel

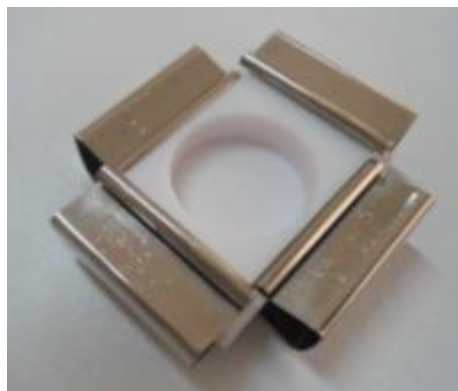


Figure 2.1.b : Porte échantillon en téflon

Figure 2.1 : Dispositif expérimental

2.3.2. Source lumineuse (ou source UV) utilisée :

C'est l'élément principal du dispositif, il est constitué d'une lampe UV de type Philips TL08, ayant une longueur d'onde caractéristique $\lambda = 365 \text{ nm}$ et une intensité $I_0 = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ (figure 2.2).

La chambre réactionnelle contient la lampe UV et est constituée d'une porte coulissante qu'on peut fermer pendant la polymérisation pour éviter l'émission des radiations à l'extérieur du dispositif.



Figure 2.2 : Dispositif de photo-polymérisation UV

2.4. Synthèse des réseaux de copolymères HBMA/EHA :

2.4.1. Formulations des solutions photo réactives :

La première étape de la synthèse est la préparation des solutions photo réactives. Ces solutions sont composées de trois éléments suivants : les monomères monofonctionnels HBMA et EHA, l'agent réticulant et le photo amorceur (Darocur 1173). Dans notre étude, nous avons choisi trois agents réticulant différents, à savoir le PPGDA, le TPGDA et le HDDA et ce pour étudier l'influence de la nature de l'agent réticulant (architecture du réseau) sur la cinétique de gonflement. Etant donné que les monomères sont liquides à température ambiante, nous avons réalisé cette synthèse en masse, c'est-à-dire sans l'ajout de solvant.

2.4.2. Préparation des échantillons :

La synthèse des copolymères a été réalisée à partir des quantités de monomères données dans les trois tableaux suivants. La quantité du réticulant a été fixée à la valeur désirée alors que la quantité de monomères HBMA et EHA a été ajustée (moitié/moitié). La fraction massique du photo amorceur a été maintenue constante (tableau 2.4).

Masse (%) HBMA	Masse (%) EHA	Masse (%) HDDA	Masse (%) Darocur
49,25	49,25	1	0,5
48,75	48,75	2	0,5
48,25	48,25	3	0,5

Masse (%) HBMA	Masse (%) EHA	Masse (%) TPGDA	Masse (%) Darocur
49,25	49,25	1	0,5
48,75	48,75	2	0,5
48,25	48,25	3	0,5

Masse (%) HBMA	Masse (%) EHA	Masse (%) PPGDA	Masse (%) Darocur
49,25	49,25	1	0,5
48,75	48,75	2	0,5
48,25	48,25	3	0,5

Tableau 2.4 : Liste des différentes formulations photo réactives en vue de la synthèse de réseaux de copolymères de type isotrope.

La pesée des composants a été réalisée avec une balance de précision. Les différents composants sont mis dans un pilulier enrobé de papier aluminium pour le protéger de la lumière pour éviter les risques de dégradation du photo amorceur et des fonctions acryliques. Ce pilulier est ensuite placé sur un agitateur mécanique pendant une période d'environ 8 heures, permettant ainsi d'obtenir une solution parfaitement homogène avant la polymérisation.



Figure 2.3 : Agitateur mécanique (à gauche) et balance de précision (à droite)

Après l'agitation, on met 1g de la solution préparée dans un moule en téflon sous la lampe UV, afin de procéder à l'étape de polymérisation pour obtenir un réseau de copolymère homogène (figure 2.4).



Figure 2.4 : Réseau de copolymère synthétisé par photo polymérisation (pastille)

2.5. Analyse spectroscopique à transformée de Fourier :

2.5.1. Définition :

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour caractériser une molécule [13-16]. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge

par le matériau analysé. Elle permet de caractériser les liaisons entre atomes et leur mode de vibration. On peut ainsi faire l'analyse fonctionnelle d'une molécule en déterminant l'ensemble des groupements chimiques qui la constituent.

2.5.2. Principe :

L'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge s'avère nécessaire et utile pour la caractérisation des produits initiaux et finaux. Cette technique est très utilisée pour la caractérisation des polymères [17-19]. Le spectromètre infrarouge utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est le modèle Agilent Technologies – Cary 640 FTIR (figure 2.5)



Figure 2.5 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Cette technique est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques dans le matériau [20-21]. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule. Cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre alors une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} (2,5-25 micromètres) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption ; celle-ci dépend également de la géométrie de la molécule et de sa symétrie. La position des bandes d'absorption dépend en particulier de la différence d'électronégativité (dipôles) des atomes et de leur masse. Par conséquent, à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un

rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde (que le matériau absorbe) et les intensités de l'absorption.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Informations qualitatives : les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques.
- Informations quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la conversion du groupe chimique responsable de l'absorption.

2.6. Suivi de cinétique de polymérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

2.6.1. Suivi de la cinétique de polymérisation :

2.6.1.1. Cas de système poly(HBMA/EHA/1%HDDA) :

La figure 2.6 représente le spectre infrarouge correspondant au suivi cinétique de la réaction de photo polymérisation du mélange HBMA/EHA/1%HDDA sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV appliquée. Les spectres infrarouge sont effectués de $t = 0$ à $t = 40$ minutes, c'est-à-dire jusqu'à la conversion totale des monomères présents dans la solution initiale en un réseau.

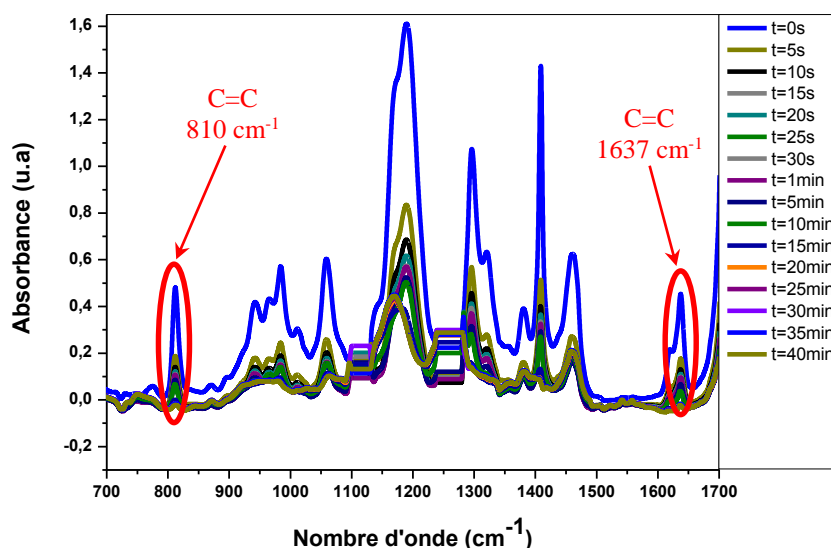


Figure 2.6 : Spectres infrarouges de la cinétique de polymérisation du mélange de poly(HBMA/EHA/1%HDDA) dans la bande 700-1700 cm⁻¹

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée toutes les 5 secondes pendant une minute, puis toutes les 5 minutes jusqu'à 40 minutes. La bande d'absorption du spectromètre infrarouge est comprise entre 800 et 1800 cm^{-1} pour mieux représenter les bandes d'absorption correspondantes aux doubles liaisons acryliques.

En général, dans le cas des acrylates à chaîne carbonée, on observe deux bandes d'absorption de la double liaison acrylique à 812 et 1637 cm^{-1} .

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance A d'une espèce à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration molaire de cette espèce. Lorsqu'on applique une dose D , sa disparition peut être évaluée par le taux de conversion :

$$\tau(\%) = 100 * \left(1 - \frac{(A_{(812)})_D}{(A_{(812)})_{D=0}} \right)$$

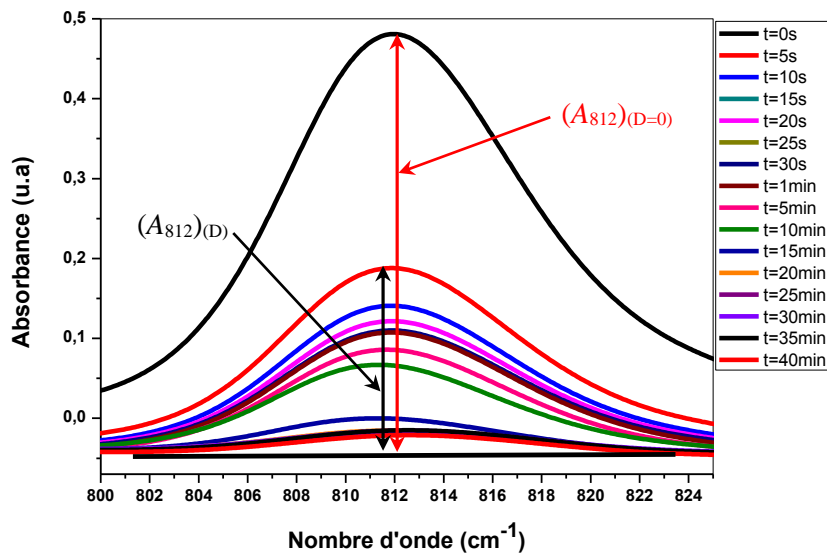


Figure 2.7 : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly(HBMA/EHA/1% HDDA) à 812 cm^{-1}

Les figures 2.7 et 2.8 représentent un agrandissement de la courbe du suivi de la cinétique de photo polymérisation de la solution réactive sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV pour les bandes 812 et 1637 cm^{-1} respectivement. Il apparaît clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement ultraviolet. Cette diminution montre la progression de la conversion de la double liaison vinylique $[\text{C}=\text{C}]$ en $[\text{C}-\text{C}]$ lors de la réaction de polymérisation au bout de 40 minutes.

La faible amplitude du pic observé correspond à $t = 40$ min, indiquant qu'il reste une petite quantité de monomères et d'oligomères restant à l'état liquide. Le taux de conversion obtenu est de 96.42 %, indiquant une quasi-totalité de la polymérisation.

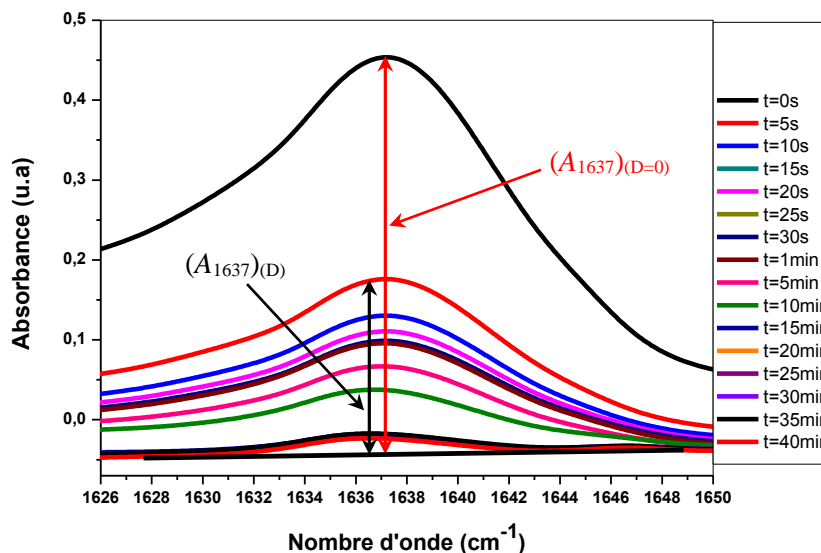


Figure 2.8 : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly(HBMA/EHA/1% HDDA) à 1637 cm^{-1}

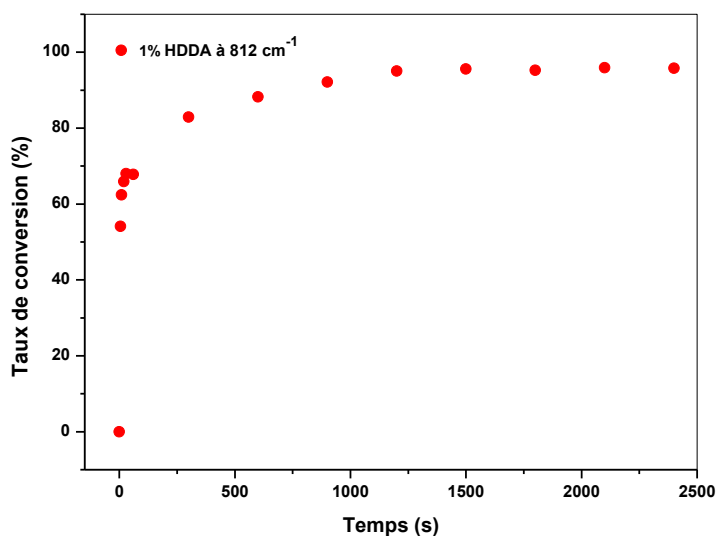


Figure 2.9 : Taux de conversion du réseau de poly(HBMA/EHA/1% HDDA) en fonction du temps à 810 cm^{-1}

Les figures 2.9 et 2.10 illustrent le taux de conversion du réseau de HBMA/EHA/ 1% HDDA en fonction du temps. Au début de la polymérisation, on observe une cinétique rapide entre 0 et 5 secondes, suivie d'une autre plus lente, jusqu'à un plateau, indiquant une conversion totale. Ce phénomène s'explique du fait qu'au début de la polymérisation, le rayonnement UV atteint rapidement toute la surface du mélange précurseur, d'où une cinétique rapide. A mesure que la surface devient solide et le rayonnement met un certain temps pour irradier la partie inférieure, d'où une cinétique plus lente. La figure montre que le plateau est obtenu pour une polarisation de 96.43% pour un temps d'irradiation de 40 minutes.

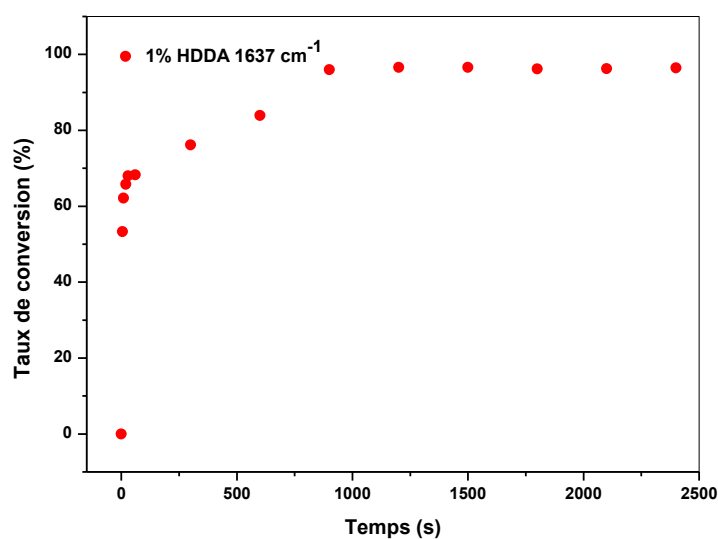


Figure 2.10 : Taux de conversion du réseau de poly(HBMA/EHA/1%HDDA) en fonction du temps à 1637 cm^{-1}

2.6.1.2. Cas de système poly(HBMA/EHA/2%HDDA) :

La figure 2.11 représente les spectres infrarouge du réseau de HBMA/EHA/2%HDDA dans la bande d'absorption $700 - 1770\text{ cm}^{-1}$. Le temps d'exposition de l'échantillon aux radiations UV est de 0 secondes à 40 minutes.

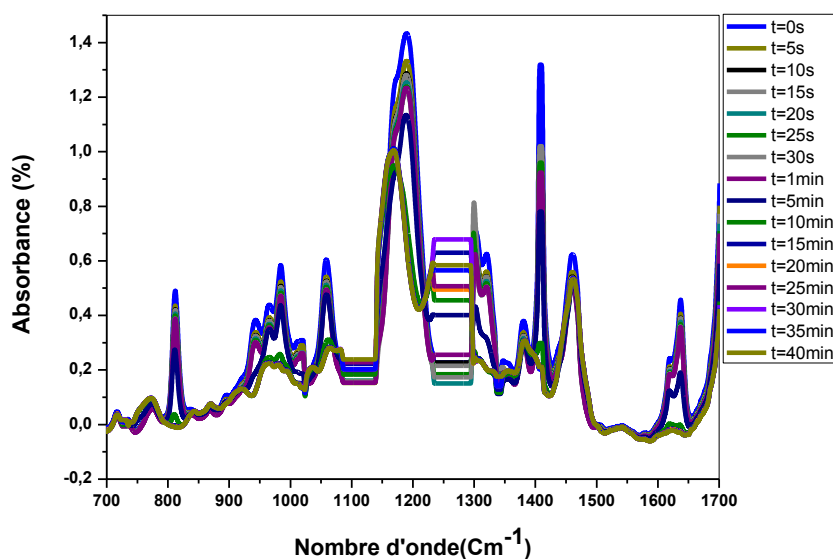


Figure 2.11 : Spectres infrarouges de la cinétique de polymérisation du mélange de poly(HBMA/EHA/2% HDDA) dans la bande 700-1700 cm^{-1} .

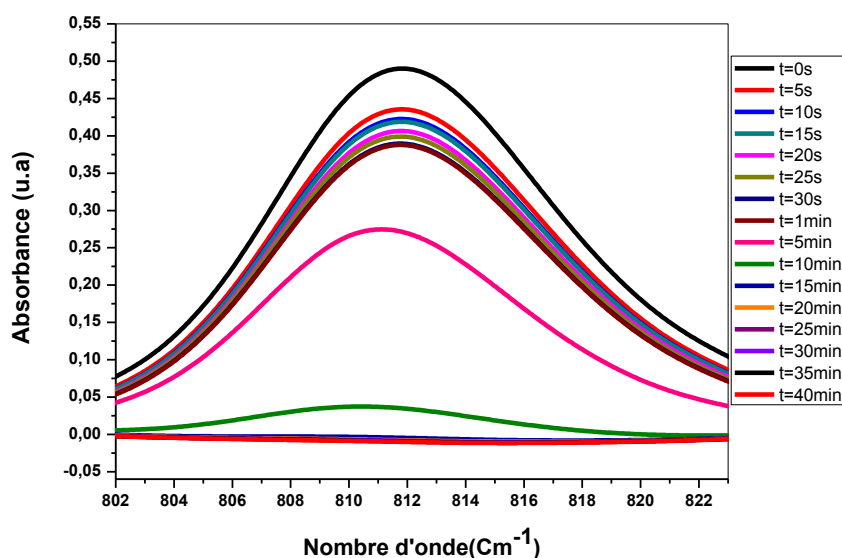


Figure 2.12 : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly(HBMA/EHA/2% HDDA) à 812 cm^{-1}

Les figures 2.12 et 2.13 représentent un agrandissement de la courbe du suivi de la cinétique de photo polymérisation de la solution réactive HBMA/EHA/2% HDDA, sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV pour les bandes 812 et 1637 cm^{-1} respectivement. On observe le même phénomène que le précédent. Par contre, les courbes obtenues à 40 minutes sont linéaires et peuvent se superposer avec la ligne de base, indiquant une conversion quasi-totale de tous les monomères. Le taux de conversion est de 99.64 %.

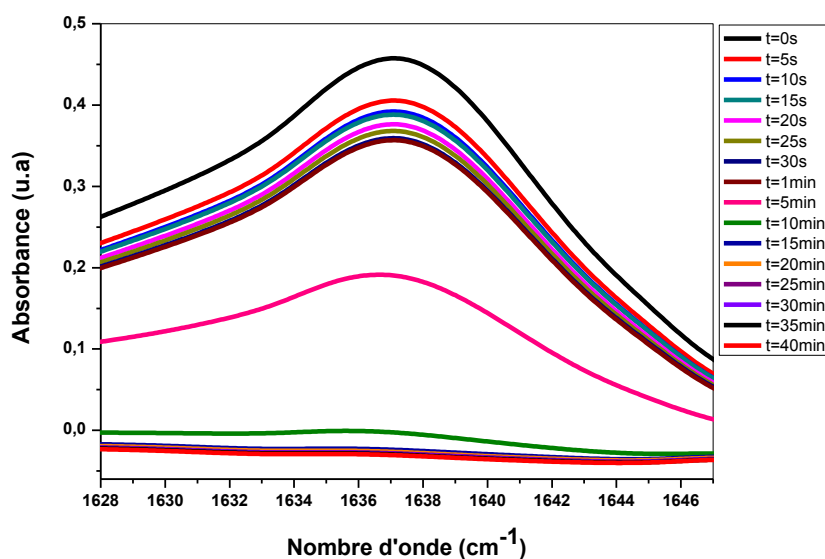


Figure 2.13 : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly(HBMA/EHA/2%HDDA) à 1637 cm^{-1}

2.6.1.3. Cas de système poly(HBMA/EHA/3%HDDA) :

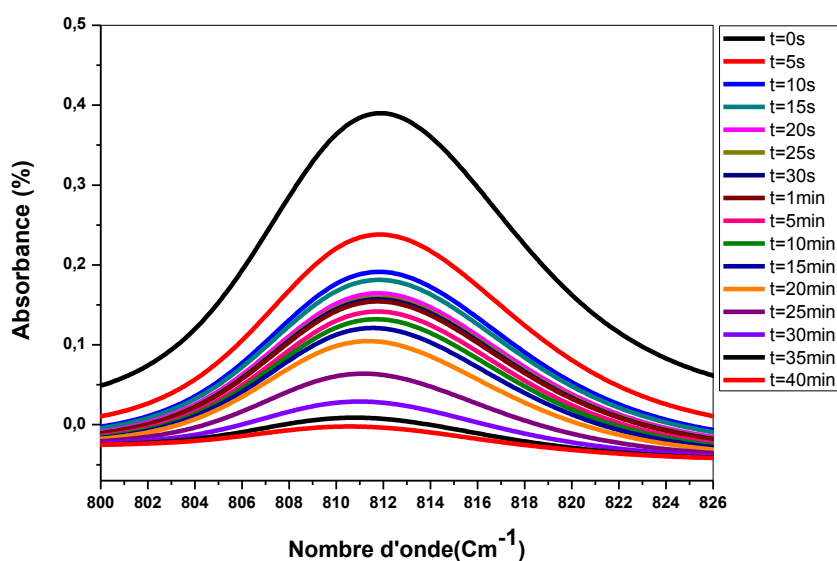


Figure 2.14 : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly(HBMA/EHA/3%HDDA) à 812 cm^{-1}

Enfin, les figures 2.14 et 2.15 illustrent un zoom de la courbe du suivi de la cinétique de photo polymérisation de la solution réactive HBMA/EHA/3%HDDA, sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV pour les bandes 812 et 1637 cm^{-1}

respectivement. Les courbes correspondant à $t = 40$ min, pour les deux fréquences, montrent un pic de faible amplitude, indiquant une conversion incomplète des monomères.

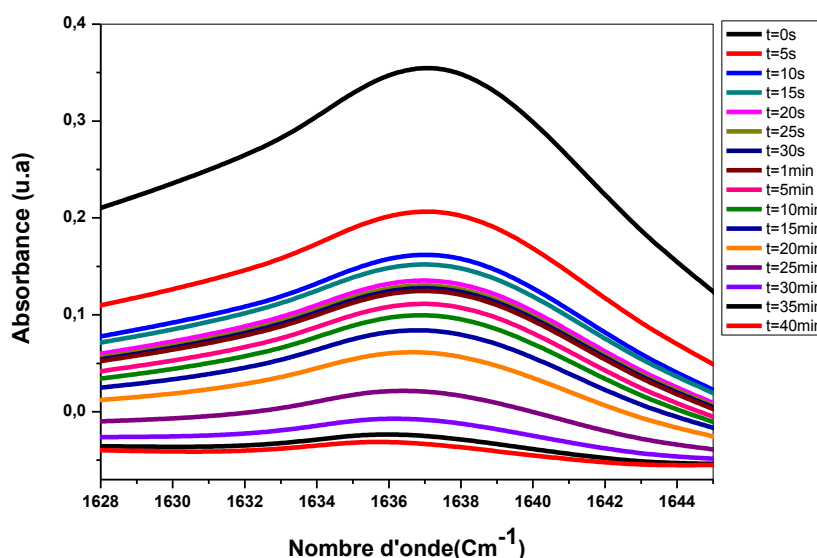


Figure 2.15 : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison Acrylique du mélange de poly(HBMA/EHA/3% HDDA) à 1637 cm^{-1}

La faible amplitude du pic observé correspond à $t = 40$ min, indiquant qu'il reste une petite quantité de monomères et d'oligomères restant à l'état liquide. Le taux de conversion obtenu est de 96,78 %, indiquant une quasi-totalité de la polymérisation.

En comparant les trois courbes à 812 cm^{-1} par exemple, on constate que la cinétique de conversion dépend fortement de la densité de réticulation du réseau, c'est-à-dire de l'architecture du réseau.

2.6.1.4. Cas de système poly(HBMA/EHA/1% TPGDA) :

Maintenant on s'intéresse à l'influence de la nature de l'agent réticulant sur la cinétique de polymérisation. Les figures 2.16 et 2.17 représentent un agrandissement de la courbe du suivi de la cinétique de photo polymérisation de la solution réactive HBMA/EHA/1% TPGDA sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV pour les bandes 812 et 1637 cm^{-1} respectivement. On observe le même phénomène que les cas précédents. Par contre, la courbe obtenue à 40 minutes représente encore un pic, dû à la présence des doubles liaisons C=C. donc à 40 minutes la conversion n'est pas totale.

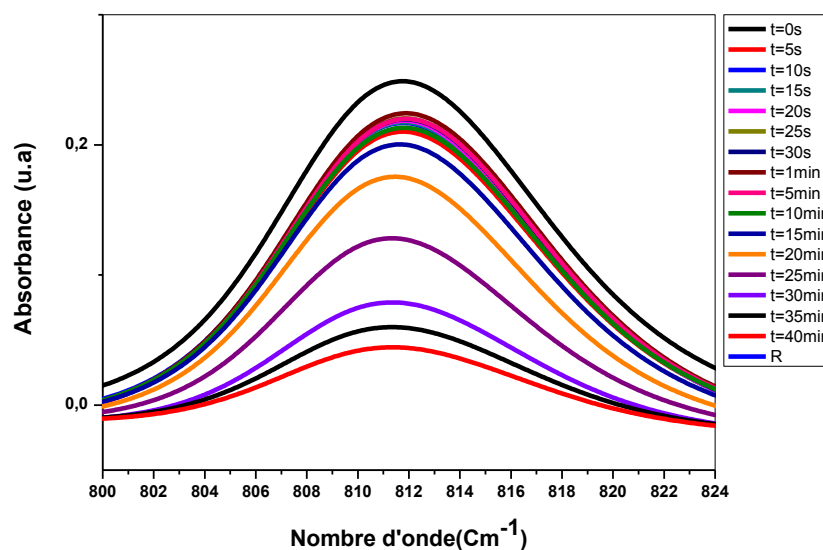


Figure 2.16 : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly(HBMA/EHA/1% TPGDA) à 812 cm^{-1}

Le taux de conversion est de l'ordre de 81.43%, indiquant que le phénomène de polymérisation n'a pas terminé son évolution. En fait, il fallait continuer la cinétique de polymérisation, mais on s'est arrêté à $t = 40\text{ min}$ pour comparer avec les autres expériences de polymérisation.

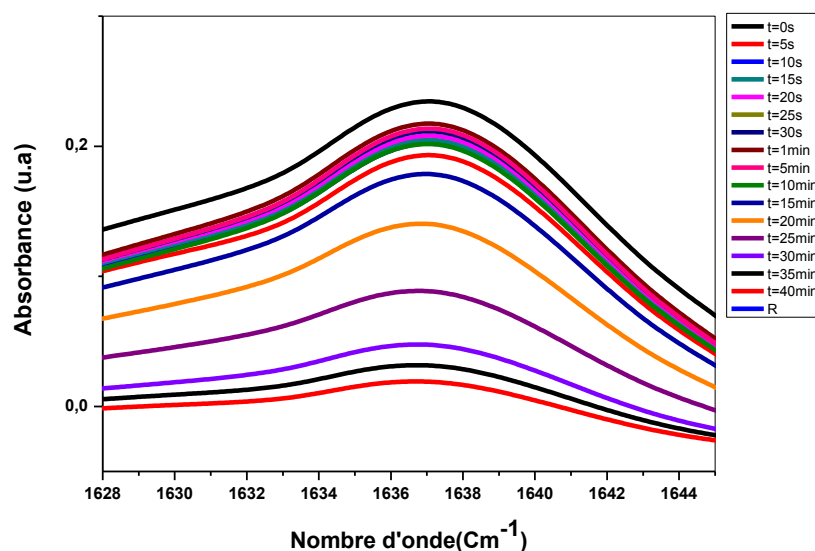


Figure 2.17 : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly(HBMA/EHA/1% TPGDA) à 1637 cm^{-1}

On peut en conclure que la nature de l'agent réticulant influe beaucoup sur la cinétique de photo polymérisation.

2.6.1.5. Cas de système poly(HBMA/EHA/2%TPGDA) :

Enfin, les figures 2.18 et 2.19 illustre un agrandissement de la courbe du suivi de la cinétique de photo polymérisation de la solution réactive HBMA/EHA/2%TPGDA, sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV pour les bandes 812 et 1637 cm^{-1} respectivement. Les courbes correspondant à $t = 40$ min, pour les deux fréquences, montrent qu'il n'existe plus de pic, indiquant une conversion totale des monomères. Le taux de conversion est de l'ordre de 99.33%.

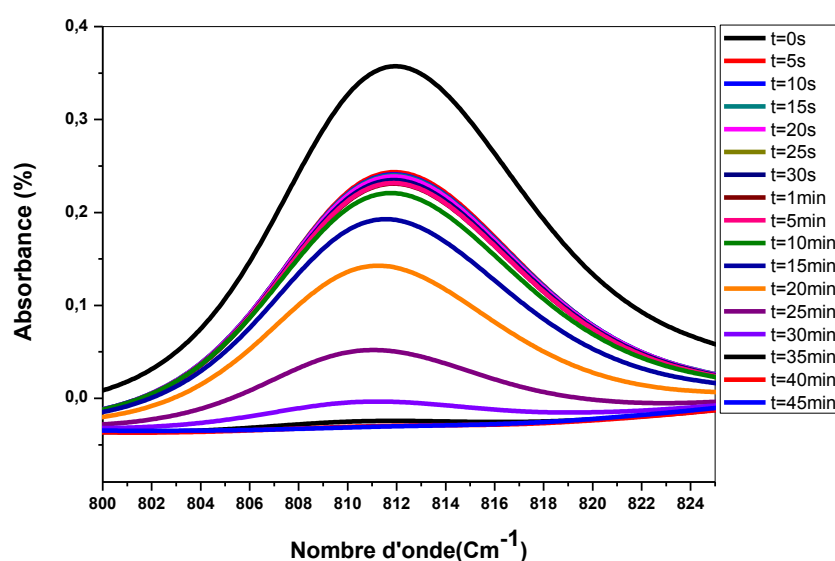


Figure 2.18 : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly(HBMA/EHA/2%TPGDA) à 810 cm^{-1}

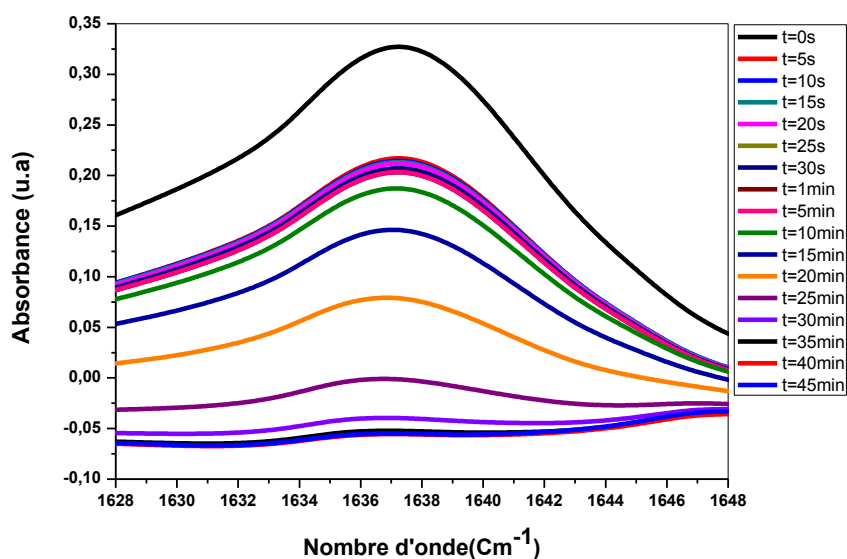


Figure 2.19 : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly(HBMA/EHA/2% TPGDA) à 1637 cm^{-1}

2.6.1.6. Cas de système poly(HBMA/EHA/3% TPGDA) :

Par ailleurs, les figures 2.20 et 2.21 représentent un agrandissement de la courbe du suivi de la cinétique de photo polymérisation de la solution réactive HBMA/EHA/3% TPGDA sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV pour les bandes 812 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} respectivement.

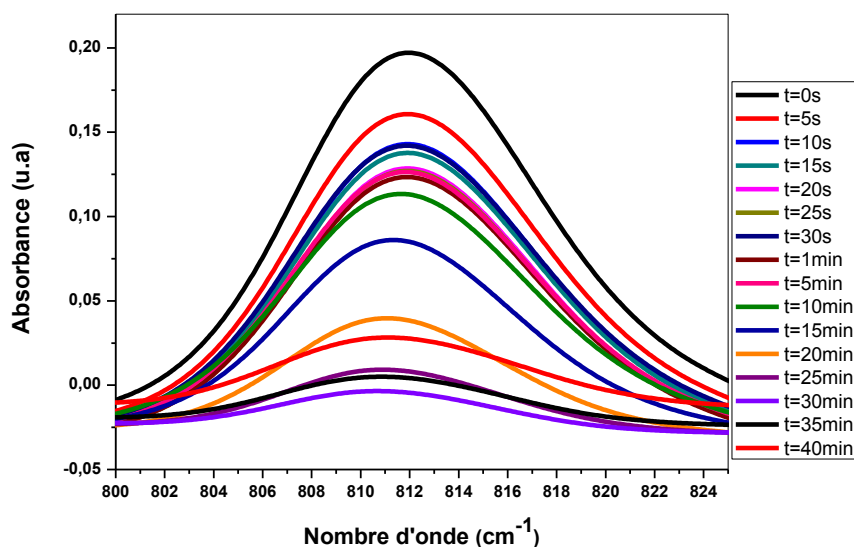


Figure 2.20 : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly(HBMA/EHA/3% TPGDA) à 810 cm^{-1}

On observe le même phénomène que les cas précédents. Par contre, la courbe obtenue à 40 minutes représente un petit pic, indiquant la présence des doubles liaisons C=C, d'où la conversion n'est pas totale. Le taux de conversion est de l'ordre de 95.58%, qui montre que la conversion est presque totale, mais il reste encore quelques monomères à l'état liquide.

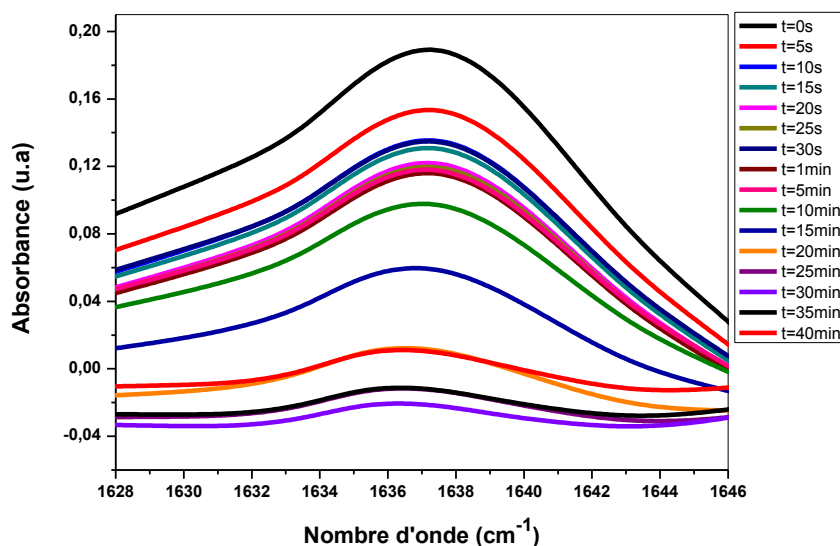


Figure 2.21 : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly(HBMA/EHA/3%TPGDA) à 1637 cm^{-1}

2.7. Conclusions :

Cette étude a montré que le taux de conversion des doubles liaisons acryliques carbonées n'est pas constant, mais dépend fortement de la nature de l'agent réticulant, d'une part, et d'autre part, de la densité de réticulation. En d'autre terme, le taux de conversion dépend de l'architecture du réseau obtenu par photo polymérisation. Ceci s'explique du fait que la longueur des chaînes et la distance inter-réticulaire sont différentes d'une solution à une autre. Le taux de conversion maximum obtenu à $t = 40\text{ min}$ est celui du mélange HBMA/EHA/2%HDDA (99.64%) suivi du HBMA/EHA/2%TPGDA (99.33%), puis du HBMA/EHA/3%TPGDA (99.31%). Le taux de conversion minimum obtenu à $t = 40\text{ min}$ est celui mélange HBMA/EHA/1%TPGDA (81.43).

Références bibliographiques

- [1] W. Broslow, *Macromolecules*, 4, 742 (1971).
- [2] M. Ilavsky, K. Bonchal, K. Dusek, *Makromo. Chem. Phys.*, 190, 883 (1989).
- [3] B. Erman, J. Mark, « Structure and Properties of Rubber Like Networks », Oxford University Press : New York (1997).
- [4] C. Wang, Z. Hu, Y. Chen, T. Li, *Macromolecules*, 32, 1822 (1999).
- [5] K. Urayama, Z-H. Luo, T. Kawamura, S. Kohjiya, *Chem. Phys. Lett.*, 287, 342 (1998).
- [6] N. R. Kenkare, C. Hall, S. A. Khan, *J. Chem. Phys.*, 113, 404 (2000).
- [7] J. M. P. Q. Delgado, M. Vasquez da Siva, R. O. Nasser, M. P. Gonçalves, C. T. Andrade, *Defect Diffusion Forum*, 283, 565 (2009).
- [8] J. Liu, X. J. Zheng, K. Y. Tang, *Rev. Adv. Mater. Sci.*, 33, 452 (2013).
- [9] D. Nwabunma, T. Kyu, *Macromolecules*, 32, 664 (1999).
- [10] Z-Y. Lu, R. Hentschke, *Phy. Rev. E*, 66, 041803 (2002).
- [11] J. P. F. Lagerwall, G. Scalia, *Curr. Appl. Phys.*, 12, 1387 (2012).
- [12] B. Dali Youcef, T. Bouchaour, U. Maschke, *Macromol. Symp.*, 303, 10 (2011).
- [13] R. Tannenbaum, M. Zubris, K. David, D. Ciprapi, *J. Phy. Chem. B*, 110, 2227-2232, (2006).
- [14] R. C. Asensio, M. S. A. Moya, J. M. de la Roja, M. Gomez, *Ana. & Bio. Chem.* 395, 2081-2096, (2009).
- [15] C. Truche, Thèse de Doctorat de l'Université de Toulouse, (2010).
- [16] W. Noémie, Thèse de Doctorat de l'Université de Bruxelles, (2015)
- [17] G. Lawrie, I. Keen, B. Drew, A. Chandler-Temple, *Macromolecules*, 8, 2533-2541, (2007).
- [18] G. Trovati, E. Ap Sanches, S. Claro Neto, Y. P. Mascarenhas, *J. Appl. Poly. Sci.*, 115, 263-268, (2010).
- [19] G.-H. Yu, Z. tang, Y-C. Xu, Q-R. Shen, *Env. Sci. Tech.*, 45, 9224-9231, (2011).
- [20] L. Servant, « Comprendre la spectroscopie infrarouge », (2011)
<https://www.photoniques.com/articles/photon/pdf/2011/03/photon201153p68.pdf>
- [21] « Livre Blanc Spectroscopie infrarouge – Shimadzu », Shimadzu France (2015)
https://www.shimadzu.fr/sites/default/files/shimadzu_lb_ftir_2015-bd.pdf

Chapitre 3

Cinétique de gonflement

Chapitre 3

Cinétique de gonflement

Avant-propos : Dans le chapitre précédent nous avons élaboré des réseaux de copolymères que nous allons caractériser par gonflement dans les solvants isotropes. Le but de cette étude est de déterminer la cinétique de gonflement et de vérifier le comportement thermodynamique des systèmes copolymère/solvant. Cette étude a été menée en fonction de trois paramètres, à savoir, la densité de réticulation du réseau, la nature de l'agent réticulant et la nature du solvant.

3.1. Introduction :

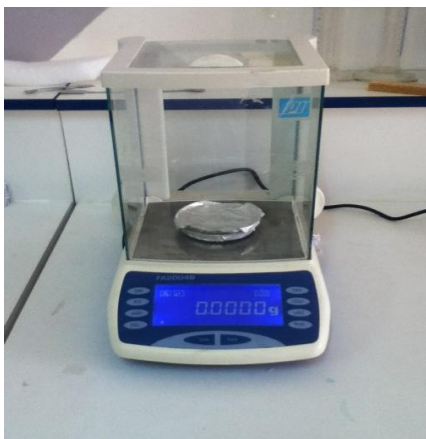
Les gels constitués de réseaux polymériques isotropes, gonflés dans des solvants isotropes, ont fait l'objet de nombreux travaux [1-7]. Dans le but de comprendre le comportement des systèmes copolymères/solvants isotropes [8-10], nous avons étudié les réseaux de poly(Hydroxy-Butyl-Acrylate) (HBMA), copoly(Ethyl-Hexyl-Acrylate) (EHA). Quant aux solvants, nous nous sommes contentés d'utiliser ceux qui étaient disponibles au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) de Tlemcen, à savoir, l'éthanol, le méthanol et le cyclohexane.

Les deux monomères monofonctionnels, HBMA et EHA, ont été réticulés avec trois monomères di-fonctionnels différents, à savoir, le Poly-Propylène-Glycol-DiAcrylate (PPGDA), le Tri-Propylène-Glycol-Di-Acrylate (TPGDA) et le 1,6 Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA). Ceci est dans le but d'étudier l'influence de la nature de l'agent réticulant. Comme photo-amorceur, le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phenyl-propane-1-one (Darocur1173) a été utilisé, puisque nous avons choisi une photo-polymérisation radicalaire.

3.2. Présentation du mode opératoire :

3.2.1. Dispositif utilisé :

Pour l'étude de gonflement, nous procédons à une caractérisation par masse. Donc le matériel utilisé consiste en une balance de précision, d'un bécher contenant le solvant et d'un chronomètre (figure 3.1).



a) Balance de précision



b) Echantillon sous forme de disque

Figure 3.1 : Dispositif utilisé pour l'étude du gonflement des réseaux de copolymères dans différents solvants.

3.2.2. Technique utilisée:

La technique de gonflement consiste à peser une pastille à sec du réseau de copoly(HBMA/EHA/PPGDA), par exemple, puis de l'immerger dans un bêcher contenant du solvant en excès à une température ambiante ($T = 25^{\circ}\text{C}$). Immédiatement après, on déclenche un chronomètre pour suivre le comportement de la cinétique de gonflement de ce réseau réticulé en fonction du temps. A un instant donné, on retire du bêcher la pastille ainsi gonflée par le solvant, puis on essuie les surfaces de cette dernière des gouttelettes de solvant, avec du papier absorbant. Juste après le séchage de la pastille, on procède à la pesée de cette dernière sur une balance de précision. Ensuite l'échantillon est remis dans le solvant pour continuer son phénomène de gonflement. Cette procédure doit être très rapide, afin d'éviter le phénomène de dégonflement.

3.3. Résultats et discussions :

3.3.1. Protocole expérimental :

Les échantillons utilisés sont sous forme de disque, dont le diamètre et l'épaisseur sont respectivement de l'ordre de 27 et 1 millimètre (voir figure 3.1.a). Ces échantillons sont caractérisés par pesée à 1 g près à sec. Les pourcentages en masse (état gonflé / état sec) sont représentés graphiquement en fonction de la nature du solvant, de la densité de réticulation et de la nature de l'agent réticulant.

3.3.2. Mesure du taux de gonflement :

Les études de gonflement ont été menées pour analyser la dépendance du comportement du taux de gonflement du réseau réticulé isotrope avec le temps. Ce gonflement, exprimé en termes de pourcentage, est donné par la relation 3.1.

$$\tau(\%) = 100 * \left(\frac{M_t - M_0}{M_0} \right)$$

Où :

τ : Taux de gonflement (%) ;

M_t : La masse du réseau gonflé à l'instant t (g) ;

M_0 : La masse du réseau à l'état initial « état sec » (g).

3.3.3. Etude de l'influence de la nature du solvant sur la cinétique de gonflement :

- Cas du réseau HBMA/EHA/HDDA :

La figure 3.2 représente les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement du réseau de HBMA/EHA réticulé à 1%HDDA, à température ambiante ($T = 25^{\circ}\text{C}$), dans les solvants organiques, tels que l'éthanol, le méthanol et le cyclohexane.

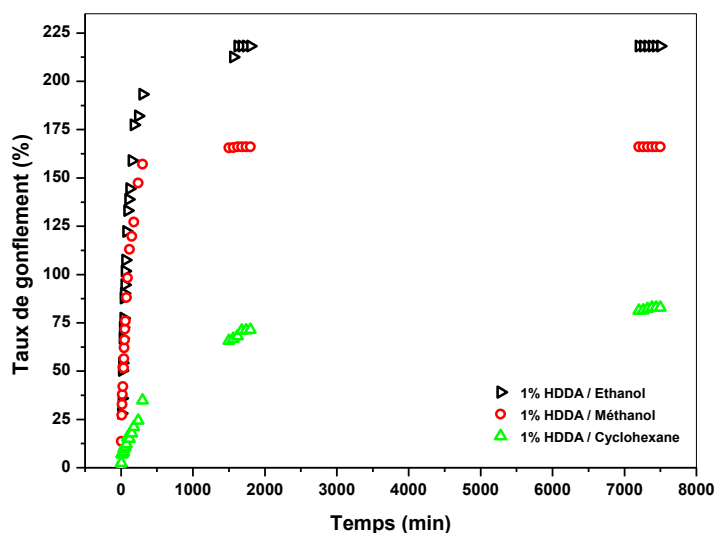


Figure 3.2 : Comportement du gonflement du réseau de poly(HBMA/EHA/1% HDDA) en fonction du temps, pour différents solvants

Une augmentation rapide du taux de gonflement est obtenue au début de la cinétique, suivie d'un plateau caractérisé par un taux de gonflement constant, indiquant une saturation du réseau (voir figure 3.2). On observe clairement un gonflement important pour la courbe correspondant au réseau de poly(HBMA/EHA) réticulé à 1%HDDA, gonflé dans l'éthanol. En conséquence, ce résultat montre que ce réseau présente une miscibilité importante avec les molécules de l'éthanol. Par ailleurs, on observe une cinétique de gonflement dans le cyclohexane plus lente par rapport à celles dans les autres solvants, indiquant que ce réseau présente une faible miscibilité avec ce solvant.

Les valeurs du plateau de saturation (équilibre thermodynamique) correspondant aux courbes expérimentales de la cinétique de gonflement dans l'éthanol, le méthanol et le cyclohexane sont respectivement : 218.20%, 166.05 % et 82.91%. Ainsi on peut noter que l'éthanol est un bon solvant pour le réseau HBMA/EHA/1%HDDA, le méthanol est solvant moyen, tandis que le cyclohexane, par rapport aux autres solvants, est un mauvais solvant pour ce dernier.

Une étude comparative a été faite en utilisant le réseau de HBMA/EHA/2% HDDA, dans les mêmes conditions expérimentales que celles du réseau précédant. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.3. Le comportement du gonflement est identique à celui du premier réseau réticulé à 1% HDDA, c'est-à-dire le réseau le plus lâche, mais le taux de gonflement est légèrement réduit par rapport au précédent. Donc, dans ce cas, l'éthanol est un bon solvant et le méthanol est un solvant moyen pour le réseau de HBMA/EHA/2% HDDA, tandis que le cyclohexane est un mauvais solvant pour ce dernier.

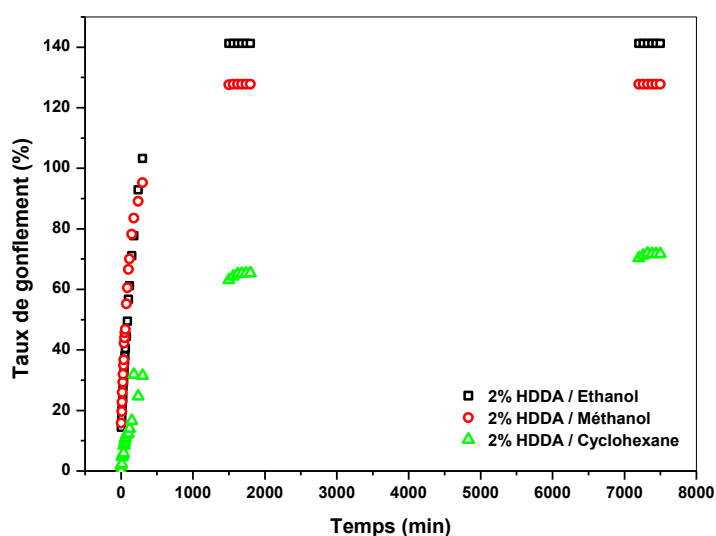


Figure 3.3 : Comportement du gonflement du réseau de copoly(HBMA/EHA/2% HDDA) en fonction du temps, pour différents solvants.

Les valeurs du plateau de saturation (équilibre thermodynamique) correspondant aux courbes expérimentales de la cinétique de gonflement dans l'éthanol, le méthanol et le cyclohexane sont respectivement : 141.27 %, 127.79 % et 71.70%. La différence du taux de gonflement entre ces deux réseaux est : éthanol (77%), méthanol (38.27%) et cyclohexane (11.21%). On constate qu'en passant d'une concentration en agent réticulant de 1 à 2%, la variation du taux de gonflement diminue considérablement du bon solvant vers le mauvais solvant.

Ensuite, le réseau HBMA/EHA réticulé à 3% HDDA a été étudié, dans les mêmes conditions. Le même phénomène a été observé avec des valeurs des plateaux légèrement inférieures à celles des autres réseaux.

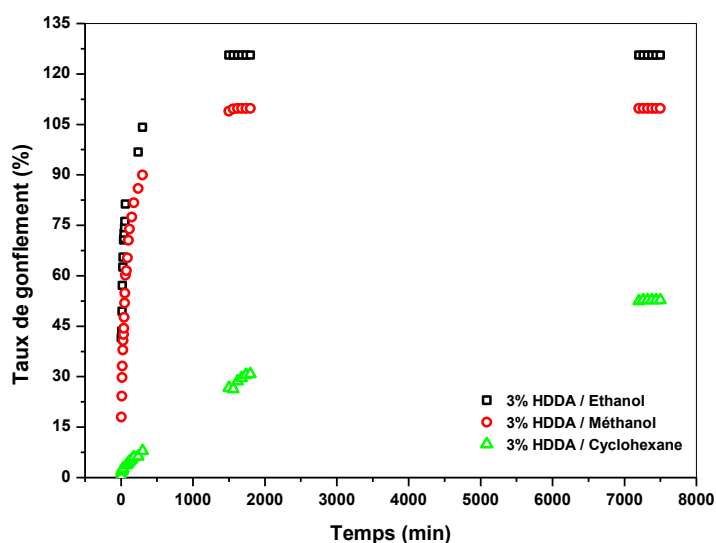


Figure 3.4 : Comportement du gonflement du réseau de copoly(HBMA/EHA/3% HDDA) en fonction du temps, pour différents solvants

Les valeurs du plateau de saturation (équilibre thermodynamique) correspondant aux courbes expérimentales de la cinétique de gonflement dans l'éthanol, le méthanol et le cyclohexane sont respectivement : 125.56 %, 109.75 % et 52.77 %. La différence du taux de gonflement entre les réseaux réticulé à 2 et 3% HDDA est : éthanol (15.75%), méthanol (18.04%) et cyclohexane (18.93%). On constate qu'en passant d'une concentration en agent réticulant de 2 à 3% HDDA, la variation du taux de gonflement est presque la même pour les trois solvants. Par contre, entre 1 et 3%, la variation du taux de gonflement est : éthanol (92.63), méthanol (56.3) et cyclohexane (30.14). Ce phénomène est identique à celui du 1 et 2% HDDA. Ceci confirme que pour un bon, dès qu'on diminue la concentration en agent réticulant, le réseau gonfle beaucoup, contrairement au mauvais solvant, où la variation du taux de gonflement est faible.

- **Cas de HBMA/EHA/TPGDA :**

Pour étudier l'influence de la nature de l'agent réticulant, nous avons utilisé le réseau HBMA/EHA/TPGDA, dans les mêmes conditions expérimentales que celles du réseau précédant. Les résultats obtenus, du réseau réticulé à 1% TPGDA, sont représentés sur la figure 3.5. Le comportement du gonflement est identique à celui du premier réseau réticulé avec le HDDA. On constate que l'éthanol et le méthanol se comporte de la même façon à une différence près, mais le réseau gonflé dans l'éthanol présente toujours un taux de gonflement supérieur à

celui gonflé dans le méthanol. Par ailleurs, le taux de gonflement obtenu dans le cas du cyclohexane est très inférieur à celui des deux autres solvants.

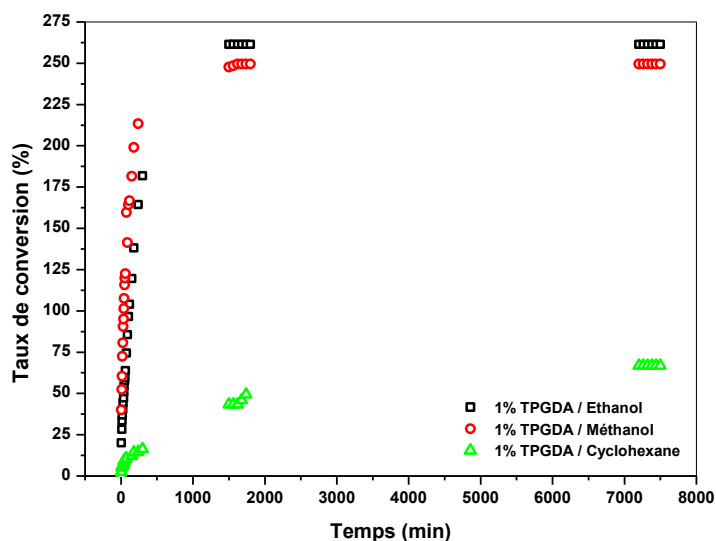


Figure 3.5 : Comportement du gonflement du réseau de copoly(HBMA/EHA/1% TPGDA) en fonction du temps, pour différents solvants

Les valeurs du plateau de saturation (équilibre thermodynamique) correspondant aux courbes expérimentales de la cinétique de gonflement dans l'éthanol, le méthanol et le cyclohexane sont respectivement : 261.37 %, 249.48 % et 66.84 %.

Une étude comparative a été faite en utilisant le réseau de HBMA/EHA/2% TPGDA, dans les mêmes conditions expérimentales que celles du réseau précédant. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.6. Le comportement du gonflement est identique à celui du premier réseau réticulé à 1%HDDA, c'est-à-dire le réseau le plus lâche, mais le taux de gonflement est légèrement réduit par rapport au précédent. Donc, dans ce cas, l'éthanol est un bon solvant et le méthanol est solvant moyen, par rapport à ce dernier, pour le réseau de HBMA/EHA/2% HDDA, tandis que le cyclohexane est un mauvais solvant pour ce dernier.

Les valeurs du plateau de saturation (équilibre thermodynamique) correspondant aux courbes expérimentales de la cinétique de gonflement dans l'éthanol, le méthanol et le cyclohexane sont respectivement : 243.41 %, 157.87 % et 63.45 %.

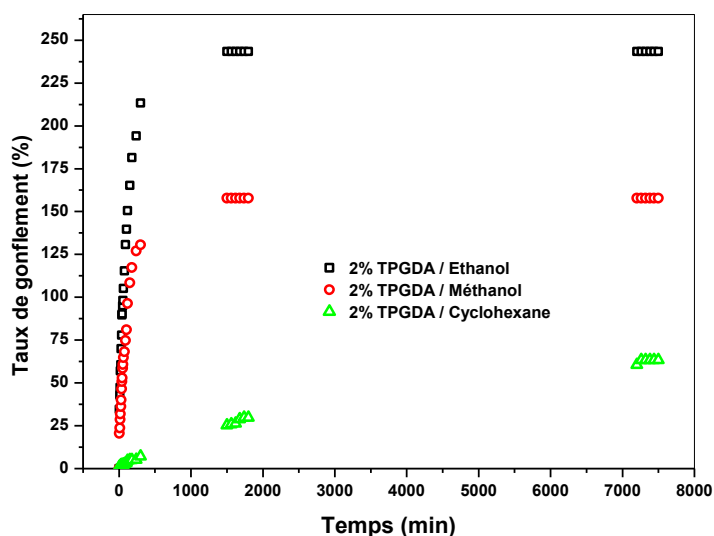


Figure 3.6 : Comportement du gonflement du réseau de copoly(HBMA/EHA/2% TPGDA) en fonction du temps, pour différents solvants

La différence du taux de gonflement entre ces deux réseaux est : éthanol (17.96%), méthanol (91.61%) et cyclohexane (3.39%). On constate qu'en passant d'une concentration en agent réticulant de 2 à 3%, la variation du taux de gonflement, dans le cas de l'éthanol, varie légèrement, tandis que dans le cas du méthanol, la variation est très importante. Par contre, dans le cas du cyclohexane, le taux de gonflement est resté presque constant, ce qui confirme qu'il est un mauvais solvant pour ce réseau.

Ensuite, le réseau HBMA/EHA réticulé à 3% TPGDA a été étudié, dans les mêmes conditions. Le même phénomène a été observé avec des valeurs des plateaux légèrement inférieures à celles des autres réseaux. Les valeurs du plateau de saturation (équilibre thermodynamique) correspondant aux courbes expérimentales de la cinétique de gonflement dans l'éthanol, le méthanol et le cyclohexane sont respectivement : 195.11 %, 128.77 % et 57.87 %. La différence du taux de gonflement entre ces deux réseaux est : éthanol (48.3%), méthanol (29.1%) et cyclohexane (5.58%). On constate qu'en passant d'une concentration en agent réticulant de 2 à 3%, la variation du taux de gonflement diminue du bon solvant vers le mauvais solvant.

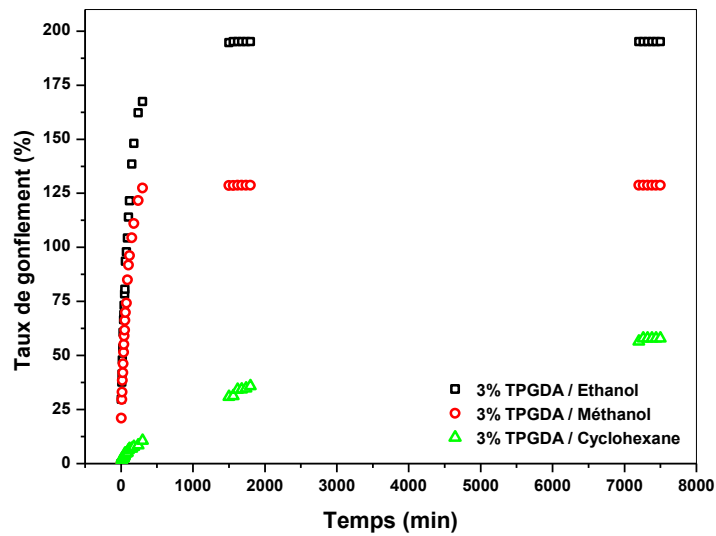


Figure 3.7 : Comportement du gonflement du réseau de copoly(HBMA/EHA/3% TPGDA) en fonction du temps, pour différents solvants

- **Cas du réseau HBMA/EHA/PPGDA :**

Les courbes 3.8, 3.9 et 3.10 représentent le comportement du gonflement du réseau de copoly(HBMA/EHA) réticulés à 1, 2 et 3% PPGDA. Le phénomène est identique à celui des deux autres cas, mais le taux de gonflement est plus important que ces deux dernières.

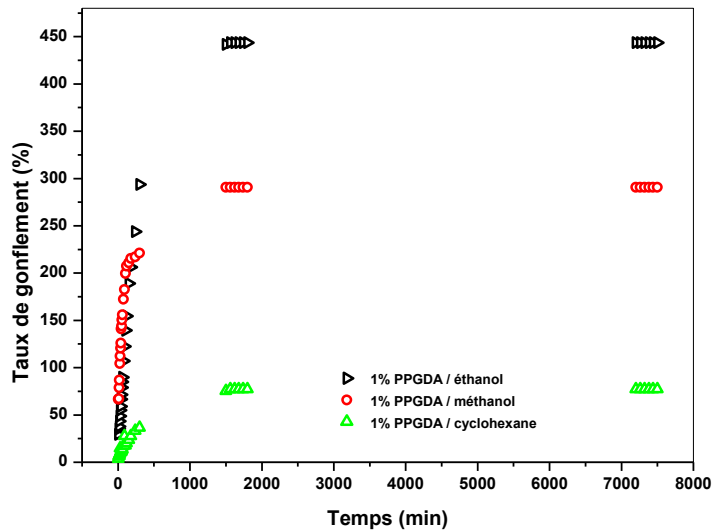


Figure 3.8 : Comportement du gonflement du réseau de copoly(HBMA/EHA/1% PPGDA) en fonction du temps, pour différents solvants

Les valeurs du plateau de saturation (équilibre thermodynamique) correspondant aux courbes expérimentales de la cinétique de gonflement dans l'éthanol, le méthanol et le cyclohexane sont respectivement : 443.71 %, 290.81 % et 77.96 % (figure 3.8).

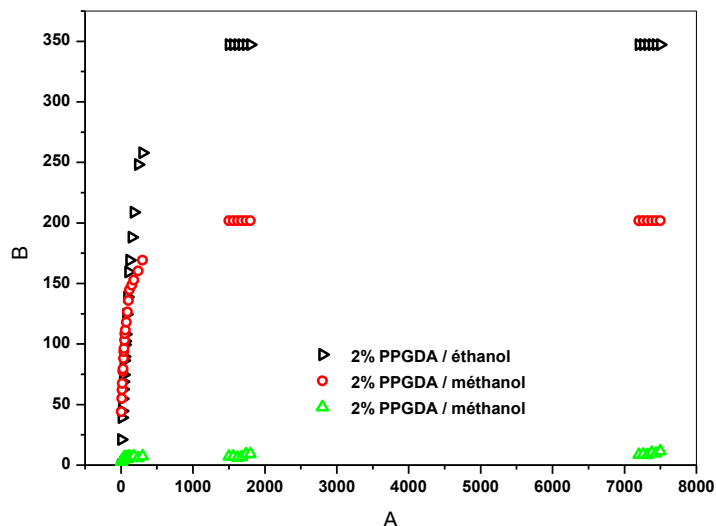


Figure 3.9 : Comportement du gonflement du réseau de copoly(HBMA/EHA/2% PPGDA) en fonction du temps, pour différents solvants

Les valeurs du plateau de saturation correspondant aux courbes expérimentales de la cinétique de gonflement dans l'éthanol, le méthanol et le cyclohexane sont respectivement : 347.22 %, 255.55 % et 57.68 % (figure 3.9).

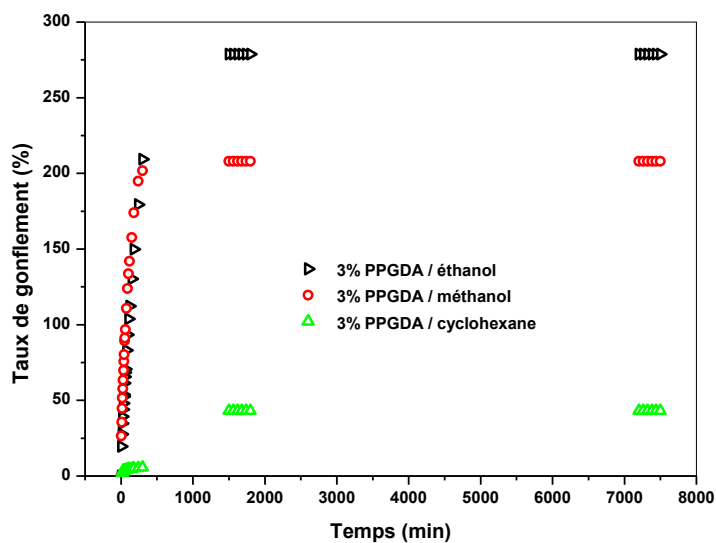


Figure 3.10 : Comportement du gonflement du réseau de copoly(HBMA/EHA/3% PPGDA)

en fonction du temps, pour différents solvants

Enfin, les valeurs du plateau de saturation correspondant aux courbes expérimentales de la cinétique de gonflement dans l'éthanol, le méthanol et le cyclohexane sont respectivement : 278.84 %, 201.91 % et 43.08 % (figure 3.10).

A titre de comparaison, on considère que l'éthanol est le meilleur solvant pour ce réseau. Le méthanol est un solvant moyen et le cyclohexane est un mauvais solvant pour ce réseau.

3.3.4. Etude de l'influence de la concentration sur la cinétique de gonflement :

- Cas du réseau HBMA/EHA/HDDA gonflé dans l'éthanol :

La figure 3.11 représente les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement du réseau de HBMA/EHA réticulé à 1, 2 et 3% HDDA dans l'éthanol.

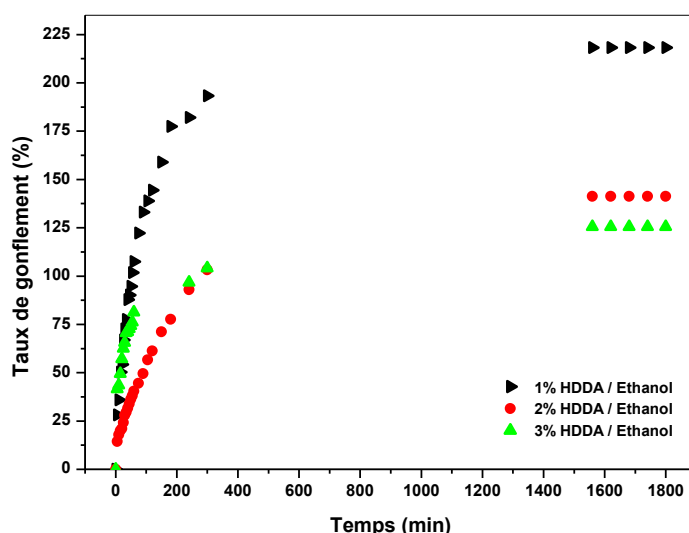


Figure 3.11 : Comportement du gonflement du réseau de copoly(HBMA/EHA/HDDA) en fonction du temps, pour différentes concentrations dans l'éthanol.

Une augmentation rapide du taux de gonflement est obtenue au début de la cinétique pour les trois courbes, suivie d'un plateau caractérisé par un taux de gonflement constant, indiquant une saturation des trois réseaux. Le réseau HBMA/EHA/1%HDDA présente un plateau supérieur à ceux des autres réseaux, car ce dernier contient plus de quantité d'éthanol. Ceci s'explique du fait que ce réseau est plus lâche et contient un espace inter-réticulation plus important, c'est-à-dire qu'il possède un nombre de nœuds de réticulations réduit (espace entre deux nœuds de

réticulation est plus important). Par ailleurs, les deux autres réseaux présentent un gonflement moins important que le précédent, avec une petite différence entre eux (espace inter-réticulation réduit).

- **Cas du réseau HBMA/EHA/HDDA gonflé dans le méthanol :**

Par ailleurs, nous avons étudié les mêmes réseaux gonflés dans le méthanol et ce pour une comparaison avec les systèmes précédents, dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.12. Le comportement du gonflement est identique à ceux des premiers réseaux dans l'éthanol. La différence du taux de gonflement entre ces trois réseaux gonflés dans ces deux solvants est : 1%HDDA (52.15%), 2%HDDA (13.48%) et 3%HDDA (15.83%). On constate, que seul le réseau le plus lâche où la variation est importante.

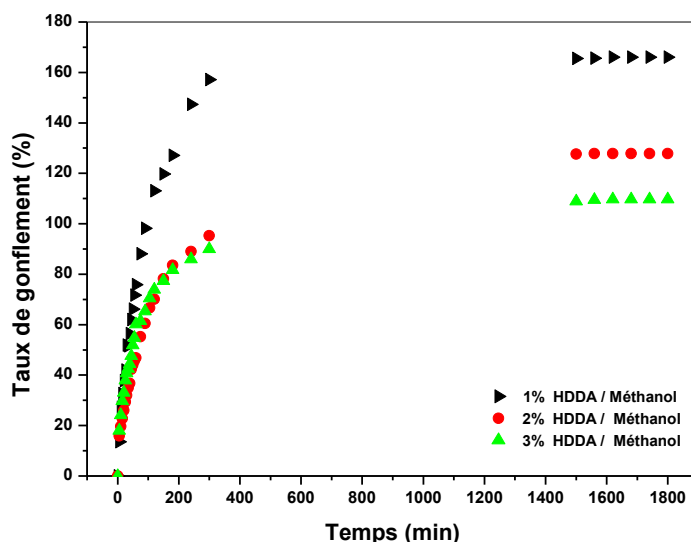


Figure 3.12: Comportement du gonflement du réseau de copoly(HBMA/EHA/HDDA) en fonction du temps, pour différents concentrations dans le méthanol

- **Cas du réseau HBMA/EHA/HDDA gonflé dans le cyclohexane :**

Ensuite, nous avons gonflé nos réseaux de HBMA/EHA/HDDA dans le cyclohexane (figure 3.13). Le même phénomène a été observé avec des valeurs des plateaux légèrement inférieures à celles dans le méthanol. On conclut que le cyclohexane est un mauvais solvant, le méthanol et l'éthanol sont des bons solvants. La différence du taux de gonflement entre ces trois réseaux gonflés dans l'éthanol et le cyclohexane est : 1%HDDA (135.29%), 2%HDDA

(69.577%) et 3% HDDA (72.8%). On constate, que seul le réseau le plus lâche où la variation est importante par rapport, alors que pour les autres réseaux, la variation est moyenne.

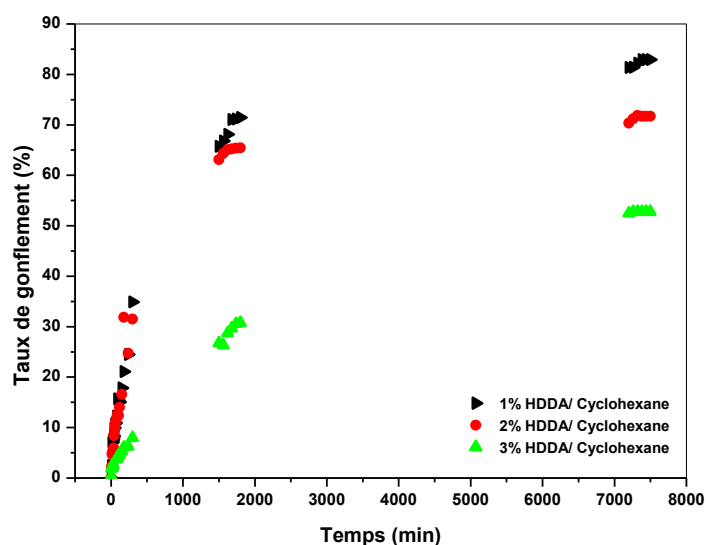


Figure 3.13 : Comportement du gonflement du réseau de copoly(HBMA/EHA/HDDA) en fonction du temps, pour différents concentrations dans le cyclohexane .

- **Cas du HBMA/EHA/TPGDA dans l'éthanol :**

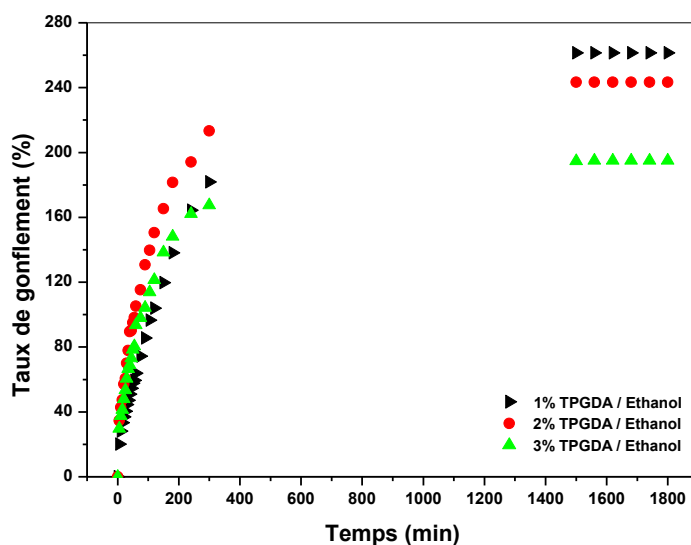


Figure 3.14 : Comportement du gonflement du réseau de copoly(HEMA/EHA/TPGDA) en fonction du temps, pour différentes concentrations dans l'éthanol.

La figure 3.14 représente les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement du réseau de HBMA/EHA réticulé à 1, 2 et 3 % TPGDA dans l'éthanol. Le même phénomène a été

observé, avec un gonflement inversement proportionnelle à la variation de la concentration en agent réticulant.

- **Cas du HBMA/EHA/TPGDA dans le méthanol :**

De même que précédemment, nous avons étudié le comportement des trois réseaux de HBMA/EHA réticulés à 1, 2 et 3%TPGDA dans le méthanol. La figure 3.15 représente les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement de ces trois réseaux.

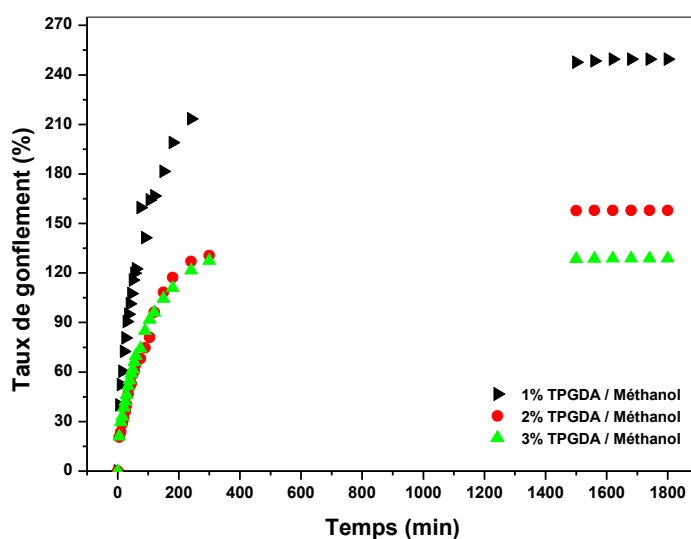


Figure 3.15 : Comportement du gonflement du réseau de copoly(HBMA/EHA/TPGDA) en fonction du temps, pour différentes concentrations dans le méthanol

3.3.5. Etude de l'influence de la nature de l'agent réticulant sur la cinétique de gonflement

- **Cas de HBMA/EHA/1%Agent réticulant dans l'éthanol :**

La figure 3.16 représente les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement du réseau de HBMA/EHA réticulé à 1% HDDA, 1% TPGDA et 1%PPGDA dans l'éthanol. Le même phénomène est observé, avec une augmentation rapide du taux de gonflement au début de la cinétique pour les trois courbes, suivie d'un plateau caractérisé par un taux de gonflement constant, indiquant une saturation des trois réseaux.

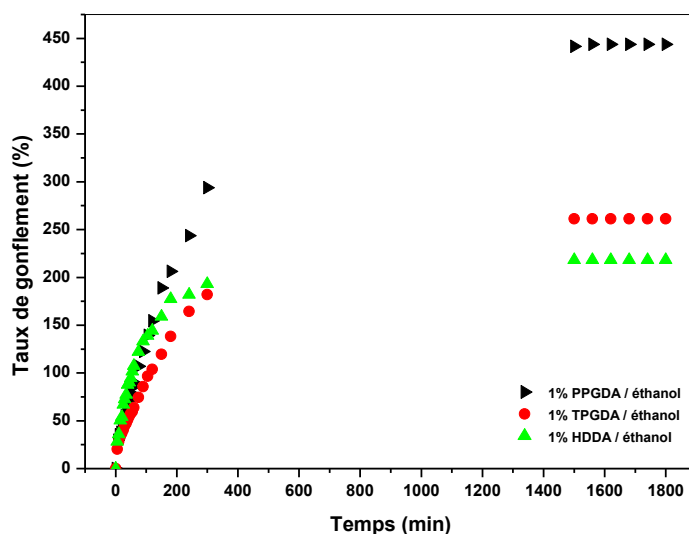


Figure 3.16 : Comportement du gonflement des réseaux de HBMA/EHA de concentration 1%, pour différents agent réticulant dans l'éthanol, en fonction du temps

On constate que le réseau réticulé avec le PPGDA montre un gonflement important par rapport aux deux autres réseaux réticulés avec le TPGDA et le HDDA. Ceci montre que la nature de l'agent réticulant présente un effet important sur la cinétique de gonflement dans ce solvant, car les longueurs des chaînes macromoléculaires ne sont pas les mêmes, d'où un espace inter-réticulaire différent.

- **Cas de HBMA/EHA/1%Agent réticulant dans le méthanol :**

Une étude comparative a été faite en utilisant le méthanol, dans les mêmes conditions expérimentales que celles des réseaux précédents. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 3.17. Le comportement du gonflement est identique à ceux des premiers réseaux dans l'éthanol. La différence du taux de gonflement entre ces trois réseaux gonflés dans l'éthanol et le méthanol est : 1%PPGDA (152.9%), 1%TPGDA (11.88%) et 1%HDDA (52.15%). On constate que, dans le cas du réseau réticulé avec du PPGDA, la variation du taux de gonflement est très importante par rapport aux autres réseaux réticulés avec du TPGDA et du HDDA. Ceci montre que la nature du solvant influe beaucoup sur la cinétique de gonflement de ce réseau.

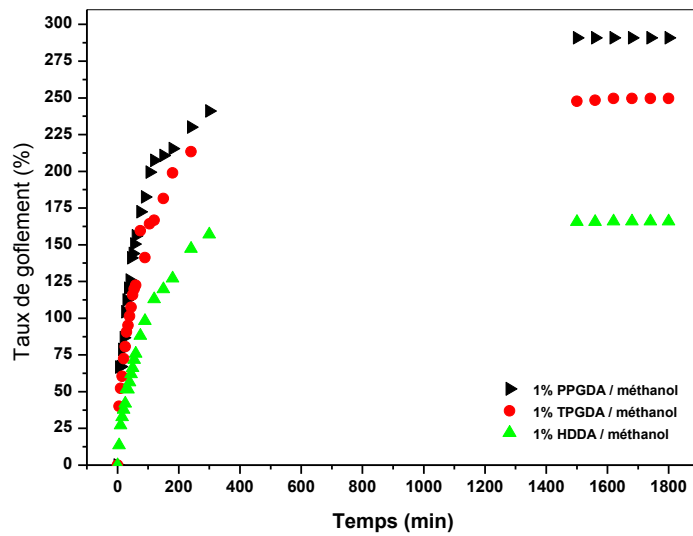


Figure 3.17 : Comportement du gonflement du réseau de (HBMA/EHA) concentration 1% de en fonction du temps, pour différents agent réticulant dans le méthanol

- **Cas de HBMA/EHA/2% Agent réticulant dans l'éthanol :**

Le même phénomène est observé avec une diminution des valeurs des plateaux, par rapport au cas précédent. Le réseau HBMA/EHA réticulé avec le PPGDA présente un taux de gonflement important, suivi du réseau réticulé avec le TPGDA, et enfin celui réticulé avec le HDDA.

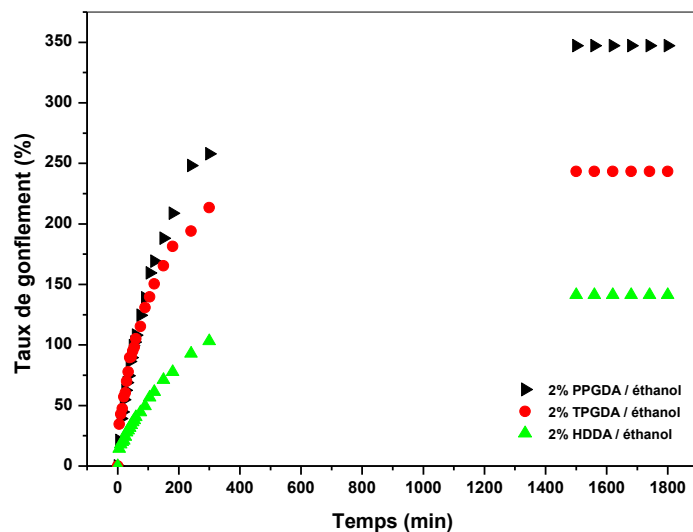


Figure 3.18 : Comportement du gonflement du réseau de (HBMA/EHA) de concentration 2% en fonction du temps, pour différents agent réticulant dans l'éthanol

- **Cas de HBMA/EHA/2%Agant réticulant dans le méthanol :**

La figure 3.19 illustre le même phénomène. Le réseau HBMA/EHA réticulé avec le PPGDA présente un taux de gonflement important, suivi du réseau réticulé avec le TPGDA, et enfin celui réticulé avec le HDDA.

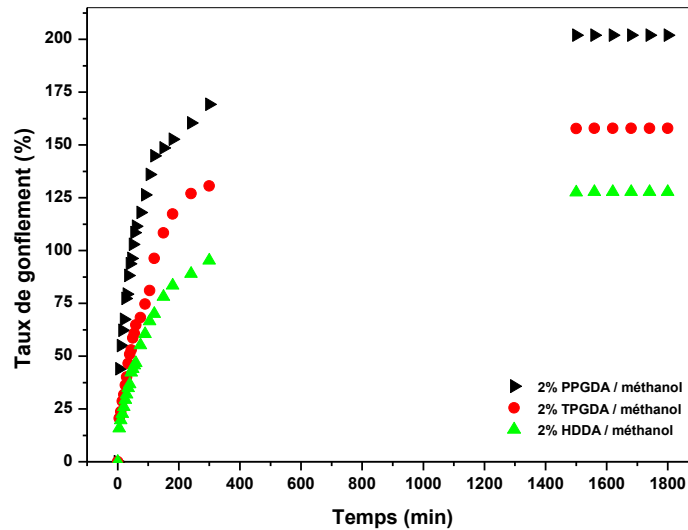


Figure 3.19 : Comportement du gonflement du réseau de (HBMA/EHA) de concentration 2% en fonction du temps, pour différents agent réticulant dans le méthanol

- **Cas de HBMA/EHA/3%Agant réticulant dans l'éthanol :**

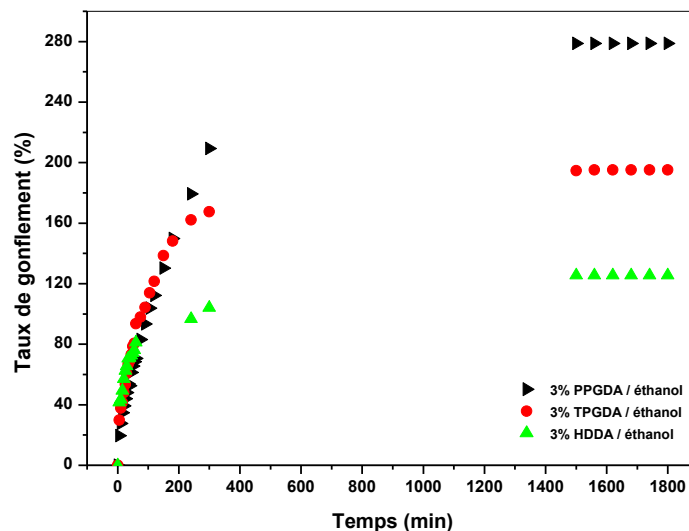


Figure 3.20 : Comportement du gonflement du réseau de (HBMA/EHA) de concentration 3% en fonction du temps, pour différents agent réticulant dans l'éthanol

Ensuite, la figure 3.20 illustre le même phénomène, avec toujours une diminution des valeurs des plateaux. Le réseau HBMA/EHA réticulé avec le PPGDA présente un taux de gonflement important, suivi du réseau réticulé avec le TPGDA, et enfin celui réticulé avec le HDDA.

- **Cas de HBMA/EHA/3%Agant réticulant dans le méthanol :**

Enfin, sur la figure 3.21 on observe le même phénomène, avec toujours une diminution des valeurs des plateaux par rapport aux deux cas précédents. Le réseau HBMA/EHA réticulé avec le PPGDA présente un taux de gonflement important, suivi du réseau réticulé avec le TPGDA, et enfin celui réticulé avec le HDDA.

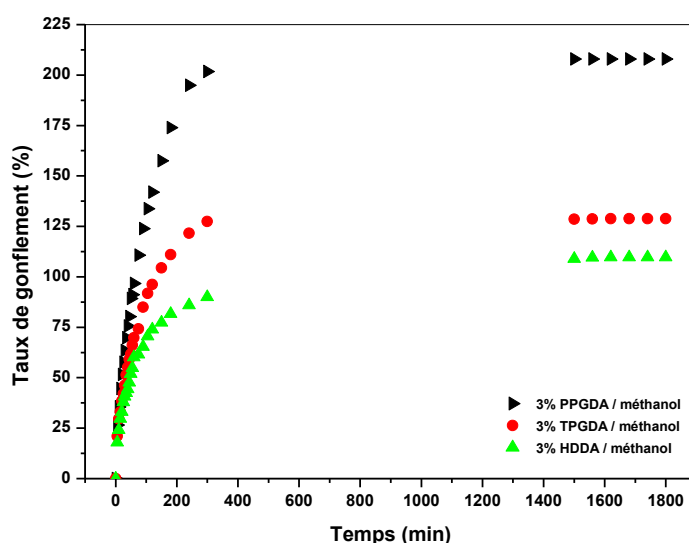


Figure 3.21 : Comportement du gonflement du réseau de (HBMA/EHA) de concentration 3% en fonction du temps, pour différents agent réticulant dans le méthanol

On conclut que le taux de gonflement dépend fortement de la densité de réticulation ainsi que la nature du solvant.

3.4. Caractérisation thermo-physique par analyse calorimétrique différentielle

3.4.1. Introduction :

La méthode couramment employée pour déterminer les transitions thermiques, est l'enthalpimétrie différentielle à balayage « AED » (DSC en anglais). La DSC traduit le changement de capacité thermique d'un échantillon en fonction de la température, par mesure

du flux de la chaleur qui est nécessaire pour maintenir une différence de température nulle entre un matériau de référence inerte et l'échantillon.

La DSC permet aussi de suivre la conversion des doubles liaisons, en particulier en fonction du temps d'irradiation sous UV [11] en utilisant un dispositif photo-UV adapté à l'appareillage DSC.

3.4.2. Principe de la DSC :

Le principe des techniques calorimétriques différentielles repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps de référence inerte appelé témoin, en imposant un programme de température contrôlée. Cette technique est particulièrement utilisée pour les polymères, puisque tout changement de phase se traduit par des changements énergétiques [11]. Un calorimètre classique est constitué d'un four à l'intérieur duquel se trouvent deux cellules qui transmettent et mesurent le flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. Il est en général piloté par un ordinateur et équipé d'un système de refroidissement à l'azote gazeux. Pour cette étude, les mesures d'enthalpie différentielle ont été faites avec le calorimètre TA instrument, DSC Q2000 équipé d'un générateur de refroidissement d'azote F DGSi « Alliance ».

3.4.3. Etude de l'influence de la nature du l'agent réticulant sur la température vitreuse :

La figure 3.22 représente deux thermogrammes des réseaux de HBMA/EHA/1% HDDA et HBMA/EHA/1% TPGDA. On distingue une transition vitreuse à $-12,48^{\circ}\text{C}$ pour le réseau réticulé à 1% HDDA et à $-12,66^{\circ}\text{C}$ pour celui réticulé à 1% TPGDA. Ce résultat montre que le deuxième réseau présente une température de transition vitreuse légèrement inférieure à celle du premier réseau, ce qui explique que ce réseau cristallise après le premier. Cela nous ramène à dire que la cinétique de gonflement du premier réseau s'arrête avant celle du deuxième réseau. On conclut que le second réseau possède un taux de gonflement supérieur à celui du premier réseau. Mais dans notre cas, puisque la différence de température de transition vitreuse est faible, entre les deux réseaux, on peut dire que les deux plateaux (saturation des réseaux) sont voisins, ce qui confirme notre résultat de la cinétique de gonflement (voir figure 3.16).

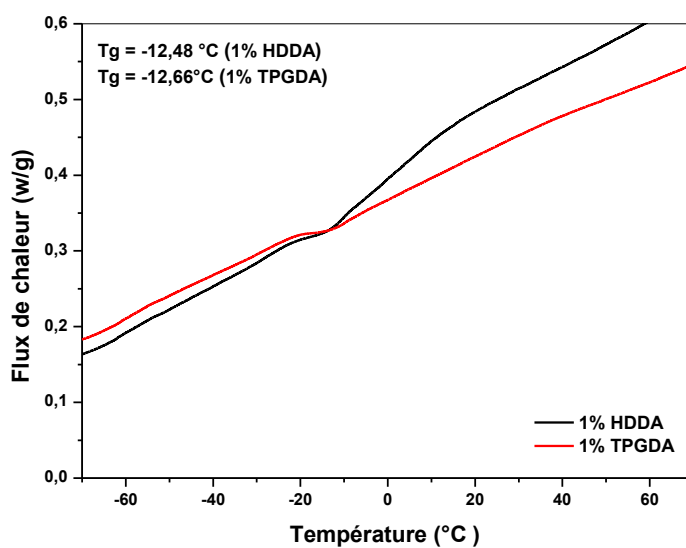


Figure 3.22 : Thermogrammes obtenus pour une matrice de HBMA/EHA/1% HDDA et celle de HBMA/EHA/1% TPGDA

Une étude similaire a été faite pour les réseaux HBMA/EHA/2% HDDA et HBMA/EHA/2% TPGDA (voir figure 3.22). On distingue une transition vitreuse à -13,15°C pour le réseau réticulé à 1% HDDA et à -16,22°C pour celui réticulé à 1% TPGDA. Ce résultat montre que le même phénomène que celui de la figure 3.22.

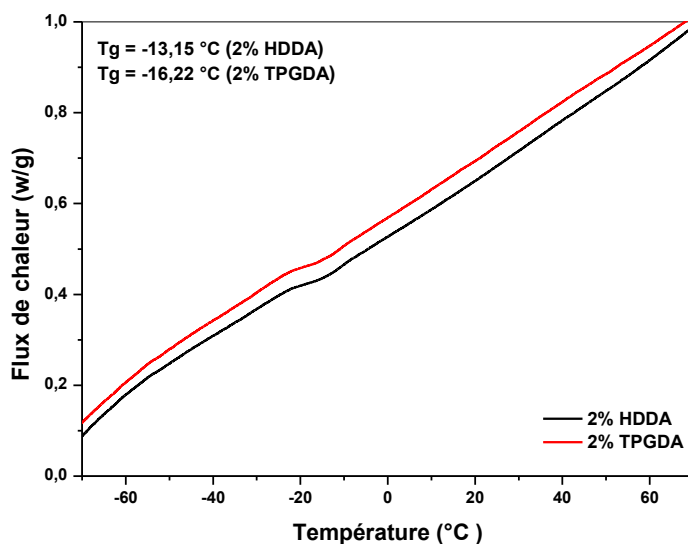


Figure 3.23 : Thermogrammes obtenus pour une matrice de HBMA/EHA/2% HDDA et celle de HBMA/EHA/2% TPGDA

Par ailleurs, la différence de température de transition vitreuse est importante, entre les deux réseaux, on peut dire que les deux plateaux (saturation des réseaux) sont éloignés, ce qui confirme notre résultat de la cinétique de gonflement (voir figure 3.18).

Pour compléter notre comparaison, une étude similaire a été faite pour les réseaux HBMA/EHA/3% HDDA et HBMA/EHA/3% TPGDA (voir figure 3.24). On distingue une transition vitreuse à $-11,49^{\circ}\text{C}$ pour le réseau réticulé à 3% HDDA et à $-12,34^{\circ}\text{C}$ pour celui réticulé à 3% TPGDA. Ce résultat montre que le même phénomène que celui de la figure 3.20 est observé. Par ailleurs, la différence de température de transition vitreuse est plus marquante que celle des deux autres cas. On peut dire que les deux plateaux (saturation des réseaux) sont éloignés, ce qui confirme notre résultat de la cinétique de gonflement (voir figure 3.20).

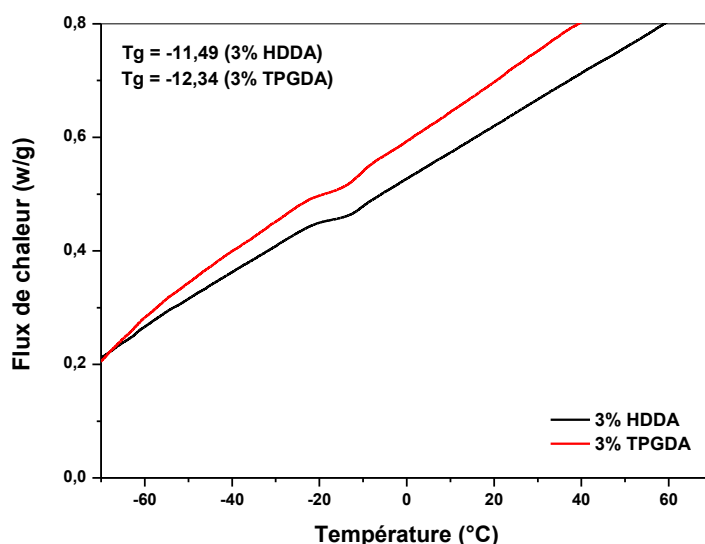


Figure 3.24 : Thermogrammes obtenus pour une matrice de HBMA/EHA/3%HDDA et celle de HBMA/EHA/3%TPGDA

3.5. Conclusions :

Nous avons étudié le comportement des réseaux de copolymères HBMA/EHA en fonction de trois paramètres, à savoir la densité de réticulation, la nature de l'agent réticulant et la nature du solvant. Nous nous sommes investis essentiellement sur l'influence du taux de gonflement de ce copolymère en fonction de ces trois paramètres. Cette étude nous mène à conclure, d'une part, que le taux de gonflement augmente rapidement en fonction du temps, puis atteint un maximum qui est représenté par un plateau (saturation du réseau). D'autre part, le taux de

gonflement dépend à la fois de la nature de l'agent réticulant, de la densité de réticulation et de la nature du solvant.

En ce qui concerne les solvants, nous avons trouvé que l'éthanol est un bon solvant pour le réseau HBMA/EHA réticulé avec les trois agents réticulant, à savoir le PPGDA, le TPGDA et le HDDA. Par ailleurs, l'étude en fonction de la concentration en agent réticulant nous a mené à conclure que le réseau le plus lâche gonfle mieux que celui le plus rigide. En outre, le réseau réticulé avec le PPGDA possède un plateau plus important, suivi de celui réticulé avec le TPGDA et enfin, celui réticulé avec le HDDA. Ceci s'explique par le fait que le PPGDA possède une chaîne plus longue, suivi du TPGDA et enfin le HDDA.

Références bibliographiques

- [1] C. Wang, Z. Hu, Y. Chen, T. Li, *Macromolecules*, 32, (1999), 1822.
- [2] K. Urayama, Z.-h Luo, T. Kawamura, S. Kohjiya, *Chem. Phys. Lett.*, 287, (1998), 342.
- [3] N. R. Kenkare, C. K. Hall, S. A. Khan, *J. Chem. Phys.*, 113, (2000), 404.
- [4] T. Bouchaour, F. Benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *J. Appl. Poly. Sci.*, 90, 0 (2003)
- [5] J. Wu, J. Zhong, J. Lin, Y. Wei, Y. Xie, *Poly. Eng. and Sci.*, 3, 324-328, (2006).
- [6] Z. Seden Akdemir, Nilhan Kayaman-Apohan, *J. Adv. Techn.*, 18, (2007), 932.
- [7] J. Jovanovic, B. Adnadjevic, *J. Appl. Polym.*, 127, (2013), 3550.
- [8] T. Niwa, H. Takeuchi, T. Hino, N. Kunou, Y. Kaxashima, *J. Contr. Rel.*, 25, 89-98, (1993).
- [9] K-V. Peinemann, V. Abertz, F. W. Simon, *Nat. Mat.*, 6, 992-996, (2007).
- [10] S. Park, D. H. Lee, J. Xu, B. Kim, *Science*, 323, 1030-1033, (2009).
- [11] S. D. Heavin, B. M. Fung, *SPIE*, 13, 35, (1991).

Chapitre 4

Optimisation du taux de gonflement du système HBMA/EHA/solvant

Chapitre 4

Optimisation du taux de gonflement du système HBMA/EHA/solvant

Avant-propos : Dans le troisième chapitre nous avons étudié le gonflement des réseaux de copolymères dans les solvants organiques. Les paramètres qui agissent sur ce gonflement sont la nature du solvant, la densité de réticulation et la nature de l'agent de réticulation. Dans ce chapitre nous utilisons la méthode de plans d'expériences pour optimiser le choix de ces paramètres et ainsi trouver une meilleure influence de ces derniers sur le taux de gonflement de nos réseaux de copolymères.

4.1. Introduction

La technologie employée pour déterminer le meilleur ensemble de données à prélever s'appelle la planification d'expériences, ou plan d'expériences [1-5]. La maîtrise de la planification statistique d'expériences apporte une contribution essentielle et absolument nécessaire pour celui qui entreprend un programme d'essais : en laboratoire, sur des procédés industriels, sur ordinateur. Les avantages sont :

- l'utilisation de stratégies efficaces pour concevoir le plan avec le *minimum* d'essais et le *maximum* de facteurs (variables de contrôle, paramètres d'entrée);
- utilisation d'une méthode systématique pour l'analyse statistique des données d'essais;
- l'interprétation claire des résultats.

L'utilité de la conception et de l'analyse des plans statistiques d'expériences est essentielle dans tous les champs d'activités [6-10]: sciences physiques, ingénierie, sciences santé, sciences humaines, recherche et développement (R&D), conception de produits, optimisation de procédés industriels etc.

Dans l'industrie, la connaissance de la méthode des plans d'expériences apparaît aujourd'hui comme un préalable d'une part à l'amélioration de la qualité des produits et des procédés, et d'autre part à la réduction des temps de développement. La méthode des PE permet en effet d'obtenir un maximum d'informations à un coût minimal. En résumé, les avantages les plus reconnus des PE sont :

- L'efficacité, car seules les expériences indispensables sont réalisées,
- L'exactitude : pour un effort expérimental donné, la plus grande exactitude possible sera atteinte,
- Les interactions : les liens existant entre les différents paramètres étudiés sont identifiés et mieux compris.

D'une manière générale, un PE consiste à mettre en évidence et à quantifier l'influence existant entre deux types de variables :

- **Le facteur** : un paramètre ou un état du système étudié dont la variation est susceptible de modifier le fonctionnement de ce système,
- **La réponse** : la grandeur mesurée ou observée afin de connaître les effets des facteurs étudiés sur le système.

Plus précisément, les plans d'expériences visent à établir des relations liant la réponse tant avec les facteurs, qu'avec les facteurs entre eux (interactions). Cette technique des plans d'expériences permet d'obtenir une modélisation expérimentale des phénomènes physiques et d'apprécier la confiance à accorder aux résultats [11-15]. Modéliser l'expérimentation, c'est être capable de prévoir la réponse du phénomène physique uniquement en fonction des paramètres étudiés lors de l'expérimentation et variant dans le domaine d'étude choisi.

4.2. Eléments de méthodologie et de terminologie [16]

Avant d'aller plus loin, il est intéressant de bien définir les principaux termes utilisés dans la méthodologie des PE.

4.2.1. Variable : C'est une caractéristique susceptible de prendre plusieurs valeurs d'un ensemble auquel une mesure numérique peut être appliquée (par exemple : température, concentration, masse...). Dans la méthode des plans d'expériences, des variables mathématiques sont mises en correspondance avec des grandeurs physiques (électriques, chimiques, thermiques...) supposées intervenir dans le phénomène.

4.2.2. Facteurs quantitatifs et qualitatifs – niveaux (modalités)

Les facteurs, parfois appelés **Variables Indépendantes**, sont les causes, supposées ou certaines, qui provoquent le phénomène. Tous les facteurs susceptibles d'avoir de l'influence sur le phénomène doivent être pris en compte, faute de quoi les résultats risquent d'être faussés et donc inutilisables. Chaque facteur peut être, selon le cas :

- **Facteur quantitatif :** c'est un paramètre expérimental qui s'exprime par un nombre (pression, température, concentration, ...). Les niveaux du facteur correspondent aux différentes valeurs que l'expérimentateur décide de choisir dans son étude.
- **Facteur qualitatif :** il se caractérise par un ensemble discontinu d'états (couleur, type de matériau, fort, faible, etc...). Les états choisis dans l'expérimentation sont appelés les modalités, on dit aussi les niveaux du facteur étudié.

Dans un même plan expérimental, on peut étudier simultanément des facteurs quantitatifs et qualitatifs. Un facteur varie entre deux bornes :

- la **borne inférieure** (niveau **bas** que l'on note **-1** (variable sans dimension)),
- la **borne supérieure** (niveau **haut** que l'on représente généralement par **+1**).

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut s'appelle le **domaine de variation** du facteur. Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation. Les différents éléments individuels qui constituent un même facteur sont appelés **modalités**.

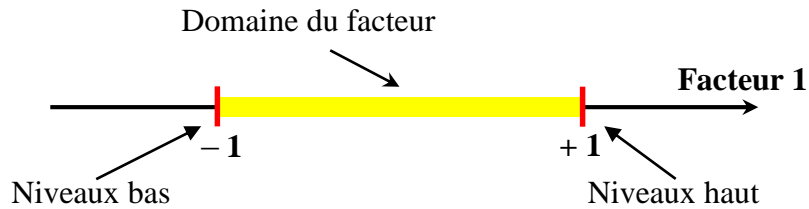


Figure 4.1 : Domaine de variation d'un facteur

4.2.3. Domaine expérimental réel ou domaine d'étude

Le domaine expérimental est l'espace défini par les variations des facteurs quantitatifs et / ou par les combinaisons des modalités des facteurs qualitatifs. Le domaine expérimental ou **Domaine d'Etude** (DE) peut être défini comme l'ensemble de tous les points de la surface délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur, un espace k -dimensionnel, dans lequel chaque point représente une combinaison des valeurs possibles pour les k facteurs.

Lorsque $k = 2$, un carré est obtenu pour le DE. Les points expérimentaux sont alors situés aux quatre sommets du carré (Figure 4.2).

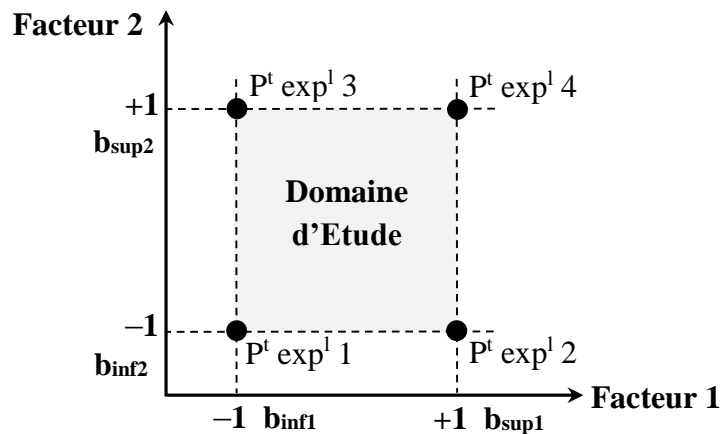


Figure 4.2 : Domaine d'étude d'un plan 2^2

Lorsque $k = 3$, nous obtenons un cube dont les huit sommets représentent les huit essais du plan (Figure 2.3).

Jusqu'à trois facteurs, il est possible de dessiner le domaine d'étude. Au-delà de trois facteurs, on utilise une représentation en tableau, dite *matricielle*, plus générale puisqu'elle permet de représenter les points d'expériences dans un hypervolume à un nombre quelconque de dimensions.

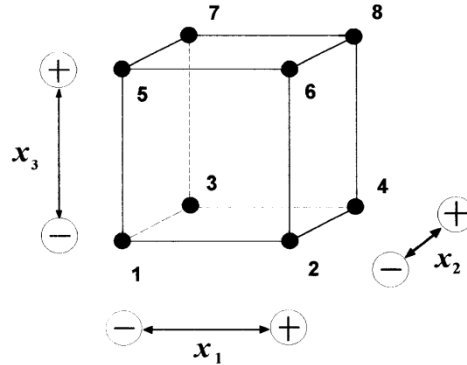


Figure 4.3 : Domaine d'étude d'un plan 2^3

4.3. Modélisation et interprétation

L'approche des PE présente souvent un intérêt majeur dans la mise au point d'une technologie complexe. Le but consiste à modéliser le comportement des procédés et/ou des produits afin de mieux prévoir et accroître leurs performances. La modélisation expérimentale doit permettre de définir les conditions d'utilisation optimale et de déterminer les facteurs à contrôler ou à piloter afin de maîtriser le procédé [17-18]. Pour la mise au point d'un procédé de fabrication, l'optimisation du fonctionnement d'un système complexe nécessite la construction d'un modèle expérimental.

4.3.1. Modélisation :

L'objectif est la mise en forme d'un modèle, le plus souvent polynomial, décrivant les variations de la fonction réponse y prenant les valeurs y_1, y_2, \dots, y_N relativement aux valeurs de k facteurs x_1, x_2, \dots, x_k .

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (4.1)$$

avec : N : le nombre d'expériences ;

k : le nombre de variables du modèle postulé ;

y : le vecteur colonne des réponses expérimentales y_i : $y^t = [y_1, y_2, \dots, y_k]$

La méthode de la régression multilinéaire est l'outil statistique le plus habituellement mis en œuvre pour l'étude de données multidimensionnelles. Une variable quantitative y est mise en relation avec k variables quantitatives x_1, x_2, \dots, x_k .

4.3.2. Modèle polynomial :

Lorsqu'un optimum doit être trouvé, la forme générale suivante, qui présente des termes du second degré, pourra être retenue.

$$y = a_0 + \sum_{i=1}^k a_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^k a_{ii} \cdot x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k a_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + e \quad (4.2)$$

Chaque point expérimental permet d'obtenir une valeur de la réponse. Cette réponse est modélisée par un polynôme dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer. A la fin du plan d'expériences, on a un système de n équations (s'il y a n essais) à p inconnues (s'il y a p coefficients dans le modèle choisi a priori). Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle :

$$y = Xa + e \quad (4.3)$$

y est le vecteur des réponses,

X est la matrice de calcul, ou matrice du modèle, qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan et du modèle postulé,

a est le vecteur des coefficients et e est le vecteur des écarts.

Ce système possède un nombre d'équations inférieur au nombre d'inconnues. Il y a n équations et $p + n$ inconnues. Pour le résoudre, on utilise une méthode de régression basée sur le critère des moindres carrés. On obtient ainsi les estimations des coefficients que l'on note : \hat{a}

Le résultat de ce calcul est :
$$\hat{a} = (X^t X)^{-1} X^t y \quad (4.4)$$

Formule dans laquelle la matrice X^t est la matrice transposée de X . De nombreux logiciels exécutent ce calcul et donnent directement les valeurs des coefficients.

4.4. Plans factoriels complets :

L'étude d'un plan factoriel complet consiste à étudier toutes les combinaisons possibles des facteurs pris en considération dans l'expérience [15-17]. On note ce plan X^k , ce qui signifie que cette expérimentation concerne un système comportant k facteurs à X niveaux. Le principal inconvénient d'une telle méthode réside dans le nombre d'expériences nécessaires, vite décourageant lorsque k devient important. Cependant, son grand avantage est qu'aucun facteur n'introduit d'erreur systématique dans le calcul des effets des autres facteurs (effets indépendants).

4.4.1. Plan factoriel à deux facteurs et à deux niveaux :

Par exemple, pour deux facteurs à 2 niveaux, le nombre de combinaisons possibles entraîne $2^2 = 4$ configurations (Tableau 4.1).

N° de l'essai	Facteurs		Réponses
	Facteur 1	Facteur 2	
1	-1 (niveau bas)	-1	y_1
2	+1 (niveau haut)	-1	y_2
3	-1	+1	y_3
4	+1	+1	y_4

Tableau 4.1 : Plan factoriel complet 2^2 pour deux facteurs (1, 2) à deux niveaux

La matrice commence généralement par un signe (-) pour toutes les variables. Pour chacune des variables, on aura une alternance de 2^{k-1} signes (-) pour 2^{k-1} signes (+).

4.4.2. Présentation des résultats

La matrice d'expériences (Tableau 4.2) permet de rassembler les essais dans une table. Chaque ligne de cette table représente une expérimentation et chaque colonne est destinée à un facteur. Pour chacune des expérimentations, on associe le critère (réponse) que l'on cherche à améliorer. Il apparaît bien que l'ensemble des combinaisons des deux facteurs va être testé.

N° de l'essai	Facteur 1 (A)	Facteur 2 (B)	Interaction 12 (AB)	Moyenne	Réponse
1	-	-	+	+	y_1
2	+	-	-	+	y_2
3	-	+	-	+	y_3
4	+	+	+	+	y_4
Effets	$E_1 = a_1$	$E_2 = a_2$	$E_{12} = a_{12}$	$I = a_0$	

Tableau 4.2 : Matrice d'expériences pour un plan factoriel complet à deux facteurs

Les valeurs +1 et -1 ont été ici remplacées par leur signe respectif dans un souci de simplification. Cela correspond à la notation de Yates, uniquement applicable lorsque tous les facteurs sont à 2 niveaux.

La matrice des effets est conçue pour calculer les 4 paramètres que l'on peut extraire des résultats de l'expérimentation ; par rapport à la matrice d'expérience, elle comprend les colonnes supplémentaires suivantes :

- 1 colonne pour l'interaction 12 (AB), -1 ou +1 selon le produit des colonnes A et B.

- 1 colonne pour le calcul de la moyenne des réponses y , ne contenant que des +1.

4.5. Application du plan d'expériences à l'étude du taux de gonflement :

Nous avons choisi comme exemple, le plan d'expérience à deux facteurs et à trois niveaux. Le premier facteur est la concentration en agent réticulant et le second est la nature de l'agent réticulant. Quant au solvant, nous l'avons choisi constant, c'est l'éthanol. Le plan d'expériences proposé par le logiciel MODDE 9.1 est représenté dans le tableau 4.1. Toutes les colonnes sont déjà remplies, sauf la 7^{ème} où l'on doit remplir nos résultats expérimentaux, d'où le nom de plan d'expériences.

	1	2	3	4	5	6	7
1	Exp No	Exp Name	Run Order	Incl/Excl	Concentration	Réticulant	Taux de gonflement
2	1	N1	3	Incl	1	TPGDA	261,39
3	2	N2	12	Incl	2	TPGDA	243,4
4	3	N3	10	Incl	3	TPGDA	195,11
5	4	N4	8	Incl	1	PPGDA	443,71
6	5	N5	7	Incl	2	PPGDA	347,22
7	6	N6	9	Incl	3	PPGDA	278,84
8	7	N7	1	Incl	1	HDDA	218,2
9	8	N8	6	Incl	2	HDDA	141,27
10	9	N9	5	Incl	3	HDDA	125,57
11	10	N10	2	Incl	2	TPGDA	243,4
12	11	N11	11	Incl	2	TPGDA	243,38
13	12	N12	4	Incl	2	TPGDA	243,41

Tableau 4.1. Plan d'expériences en valeurs réelles fournie par le logiciel MODDE 9.1

Pour s'assurer de la validité du modèle avec les résultats expérimentaux, nous avons d'abord vérifié les diagrammes R^2 et Q^2 (figure 4.1). Le diagramme R^2 détermine la validité du modèle mathématique. Plus la valeur est proche de 1, plus le modèle est bon. Le diagramme Q^2 précise si les expériences suivent bien le modèle mathématique, c'est-à-dire, si les valeurs déterminées expérimentalement sont proches des valeurs prédites par le modèle. D'après les histogrammes suivants, le modèle est compatible avec nos résultats expérimentaux.

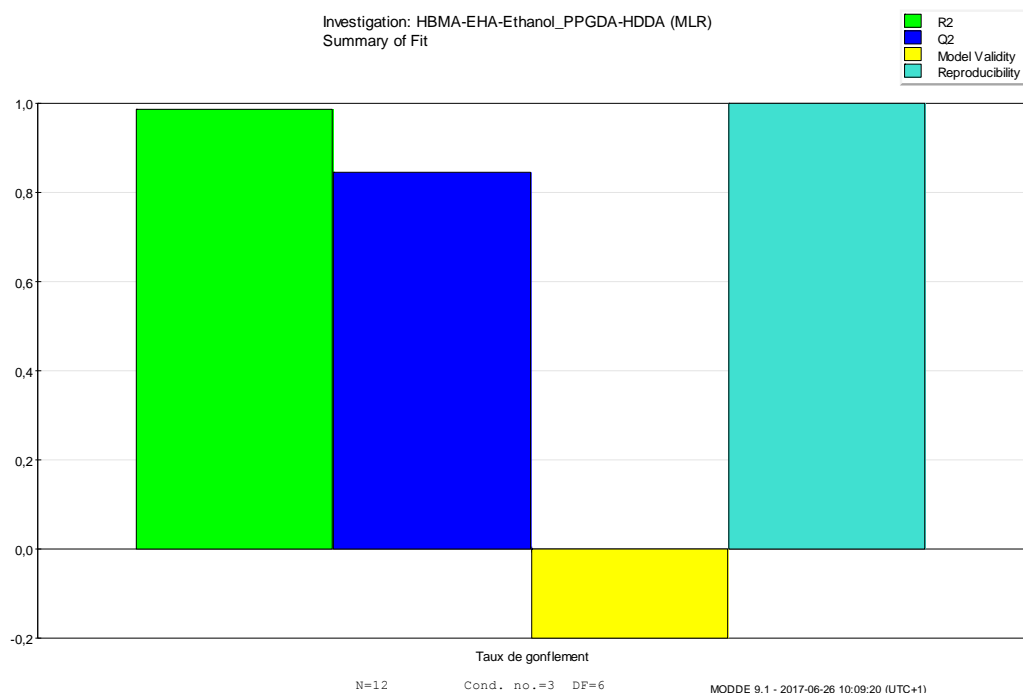


Figure 4.2. Histogrammes vérifiant la validité du modèle.

Le graphe suivant représente les valeurs déterminées par l'expérience en fonction de celles prédites par le modèle (figure 4.3). La courbe est linéaire, indiquant une bonne corrélation entre l'expérience et le modèle mathématique.

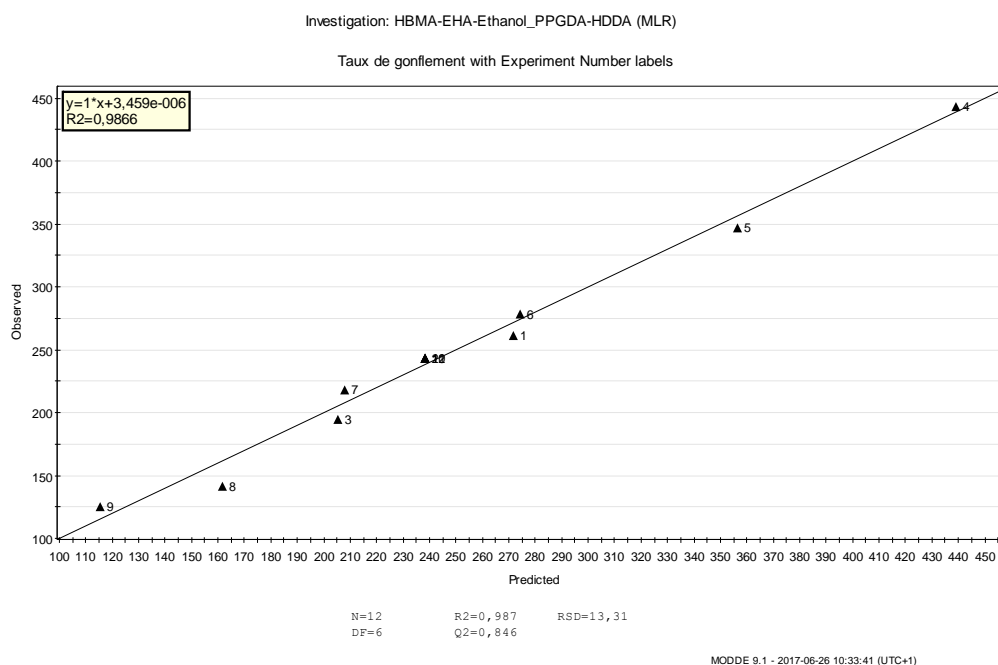


Figure 4.3. Courbe représentant les valeurs expérimentales du taux de gonflement en fonction des valeurs prédites

Le but de cette étude, est de déterminer quels sont les effets (facteurs et interactions) les plus influents sur le taux de gonflement et quel est l'effet le plus important. La figure 4.3 représente sous forme d'histogrammes, les valeurs des effets des facteurs et des interactions.

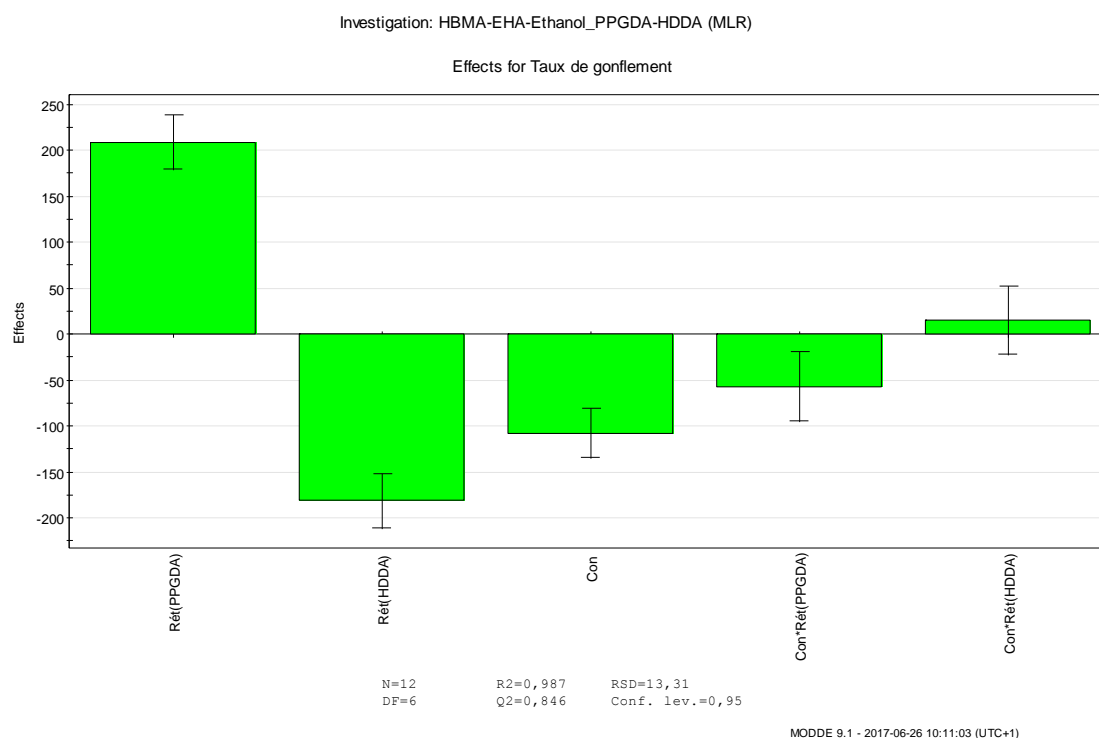


Figure 4.4. Représentation en histogrammes des valeurs des effets

On constate que l'effet le plus important est celui de l'agent réticulant PPGDA avec une valeur de 208.77, suivi de celui du réticulant HDDA avec une valeur de -181.05, ensuite celui de la concentration (bien sûr le réseau le plus lâche, ensuite le moins lâche) avec une valeur de -107.93. Le quatrième facteur est celui de l'interaction Concentration/PPGDA avec la valeur de -56.94, et enfin le dernier effet est celui de l'interaction Concentration/HDDA avec une valeur de 15.30. Malgré que l'agent réticulant TPGDA a donné un meilleur taux de gonflement que celui du HDDA, mais son effet n'est pas aussi important par rapport à celui du HDDA. C'est-à-dire qu'en passant d'une concentration de 1 à 3%, la variation du taux de gonflement est plus importante pour le HDDA que celle du TPGDA.

Enfin, la concentration a montré quelle influence sur le taux de gonflement, mais son importance est moindre que celle de la nature de l'agent réticulant.

Par ailleurs, les effets de signe négatif s'expliquent du fait que, de passer de la valeur -1 à +1 (valeurs codées), le taux de gonflement diminue. Par contre, les valeurs des effets de signe positif montrent le contraire de celui du précédent.

La figure 4.5 illustre les courbes d'interaction entre les différents agents réticulant. On constate que les trois courbes n'ont pas la même pente, c'est-à-dire ne sont pas parallèles. Ce résultat montre qu'il existe une interaction entre les trois paramètres. La pente de la droite obtenue pour le PPGDA possède une pente plus importante que celle des deux autres, ce qui montre que l'interaction du PPGDA est plus influente que celle des deux autres.

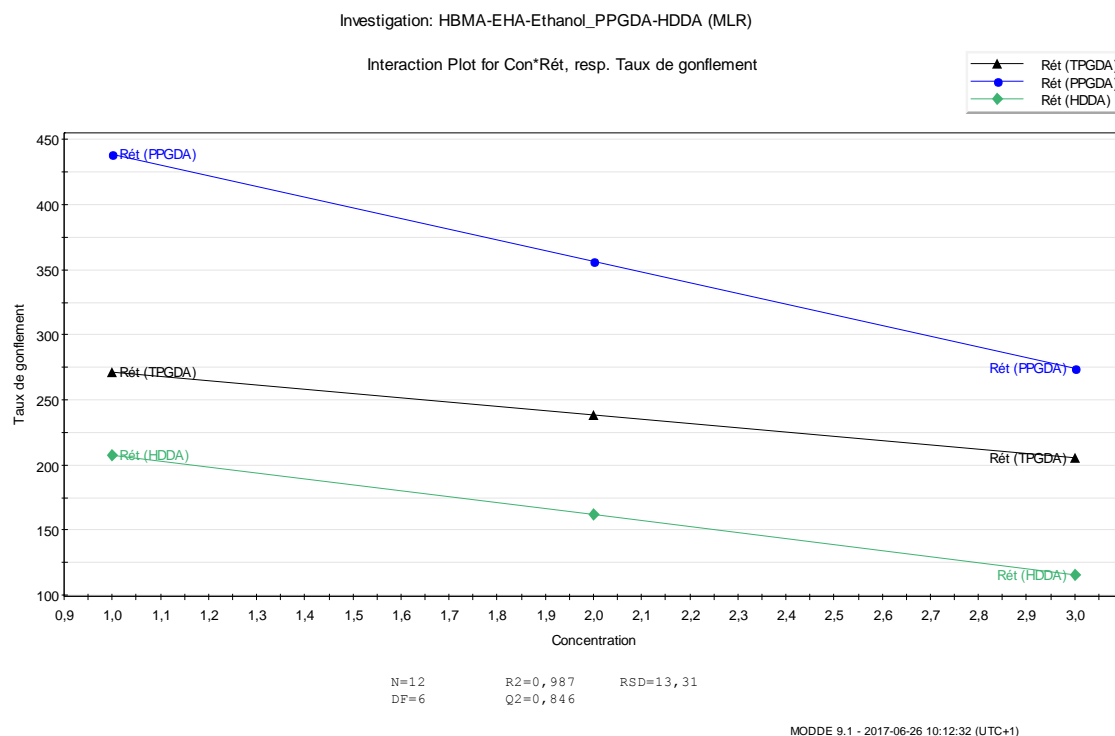


Figure 4.5. Courbes d'interaction entre les différents agents réticulant.

4.7. Conclusions :

Le taux de gonflement du copolymère HBMA/ EHA dans le solvant éthanol a été optimisé à l'un du plan factoriel, en fonction de la concentration en agent réticulant et de la nature du monomère difonctionnel. Cette étude a montré le taux de gonflement dépend de la nature de l'agent réticulant de la concentration en agent réticulant et de la nature du solvant. L'effet le plus important est celui du monomère difonctionnel PPGDA, comme l'a montré l'étude cinétique de gonflement (chapitre 3). Le second effet obtenu est celui de l'agent réticulant HDDA, malgré que le taux de gonflement obtenu soit moins important que celui obtenu pour le TPGDA (voir chapitre 3). La concentration en agent réticulant est le troisième effet. On peut conclure que l'effet du TPGDA est négligeable devant celui du PPGDA et du HDDA.

Par ailleurs, l'effet de l'interaction Concentration/PPGDA est le quatrième paramètre, suivi de celui de Concentration/HDDA. On constate toujours que l'interaction Concentration/TPGDA est négligeable devant les autres.

Références bibliographiques

- [1] R. L. Plackett, J. P. Burman, *Biometrika*, 33, 305 (1946).
- [2] G. E. Box, K. B. Wilson, *J. Roy. Sta. Soc. Ser. B*, 13, 1 (1951).
- [3] G. E. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, « Response Surface methods Statistics for Experimenter », Wiley: New York (1978).
- [4] G. Taguchi, « System of Experimental Design », UNIPUB/Krauss International White Plains, New York (1987), Vols. 1 and 2.
- [5] J. Goupy, « La méthode des plans d'expériences. Optimisation de choix des essais et de l'interprétation des résultats », Dunod, Bordas : Paris (1988).
- [6] S. M. Sanchez, P. J. Sanchez, *P. J. J ACM Trans. Model. Comput. Simul.*, 15, 362 (2005).
- [7] V. M. Patel, B.G. Prajapati, M. M. Patel, *AAPS Pharm. Sci. Technol.*, 8, E1 (2007).
- [8] A. L. Vonica, I. Tomuta, S. E. Leucuta, *Farmacia*, 59, 742 (2011).
- [9] F. H. A. Rodrigues, A. G. B. Pereira, A. R. Fajardo, E. C. Muniz, *J. Appl. Polym. Sci.*, 128, 3480 (2013).
- [10] H. S. Kenari, M. Imani, A. Nodehi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 127, 3712 (2013)
- [11] T-C. Chou, « Theoretical Basis, Experimental Design, and Computerized Simulation of Synergism and Antagonism in Drug Combination Studies », *Pharm. Rev.*, 58, 621-681 (2006).
- [12] K. Hinkelmann, « Design of Experiments, Volume 3, Special Designs and Applications », New York, nY John Wiley & Sons, 2011.
- [13] J. W. Creswell, « Research design : qualitative, quantitative, and mixed methods approaches », Thousand Oaks: SAGE Publications, Inc, 2013.
- [14] R. K. Yin, « Case study research: design and methods », Thousand Oaks: SAGE Publications, Inc, 2013.
- [15] J. Goupy, « Les Plans d'Expériences », 5^{ème} Edition DUNOD, Paris 2013.
- [16] H. Dülmer, « Experimental Plans in Factorial Surveys », *SAGE journals*, 35, 1(2007).
- [17] S. Garcia, A. Fernandez, J. Luengo, F. Herrera, *Inf. Sci.*, 180, 2044-2064 2010).
- [18] C. Glenn Begley, Lee M. Ellis, *Nature*, 483, 531-533 (2012).

Conclusions & Perspectives

Conclusions et perspectives

Ce mémoire s'articule autour de trois parties, la première concerne la synthèse des réseaux de copolymères HBMA/EHA, la seconde repose sur la caractérisation de ces copolymères par gonflement dans des solvants organiques, tandis que la troisième partie confronte nos résultats expérimentaux à un modèle mathématique d'optimisation dans le but de trouver les variables les plus influentes sur le gonflement.

La technique de photo polymérisation radicalaire par rayonnement UV nous a permis de préparer nos réseaux de copolymères. En outre, la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour étudier la cinétique de conversion des monomères de la solution précurseur en un réseau solide. Cette technique s'est avérée très efficace et a permis de mieux préparer les échantillons modèles.

Le taux de gonflement du copolymère HBMA/EHA dans les solvants isotropes a été étudié en fonction de la nature du solvant, de la densité de réticulation et de la nature de l'agent réticulant. Les solvants utilisés sont l'éthanol, le méthanol et le cyclohexane. Les agents réticulant employés sont le PPGDA, le TPGDA et le HDDA. D'un point de vue interactions moléculaires, l'analyse quantitative des résultats a suggéré que l'éthanol est un bon solvant pour ces réseaux, le méthanol est solvant moyen, tandis que le cyclohexane est mauvais solvants.

Par ailleurs, cette étude a montré que le taux de gonflement dépend à la fois de la nature du solvant, de la densité de réticulation et de la nature de l'agent réticulant. D'un point de vue espaces intermoléculaires, le réseau réticulé avec le PPGDA possède un taux de gonflement le plus élevé, suivi de celui réticulé avec le TPGDA et enfin celui réticulé avec le HDDA.

L'étude de la calorimétrie différentielle nous a permis de déterminer la température de transition vitreuse de nos échantillons modèles. L'interprétation des résultats obtenus confirment ceux trouvés par la méthode de gonflement dans les solvants.

Enfin, le taux de gonflement de ce copolymère a été optimisé à l'aide de la méthode mathématique, appelée plan d'expériences. Cette technique nous a permis de mesurer et de vérifier les facteurs les plus influents sur le taux de gonflement. Les résultats obtenus ont confirmés ceux trouvés par la caractérisation par masse.

Ce travail a fait l'objet d'une étude très intéressante et qui n'est pas achevée, il demande à être poursuivi par les futurs étudiants de Master. Tout d'abord, nous avons souhaité déterminer les diagrammes de phases de ces copolymères dans les solvants isotropes et anisotropes, tels que les cristaux liquides. D'une part, l'étude dans les solvants isotropes demande beaucoup de solvants, puisque cette dernière s'effectue en fonction de la température. Or les solvants sont très volatiles et leur disponibilité était limitée. D'autre part, l'étude dans les cristaux liquides était impossible, puisque ces derniers étaient inexistantes au sein de notre laboratoire, vu leur prix d'achat sur le marché trop élevé. Enfin, la confrontation des résultats expérimentaux avec le modèle de diffusion de Fick est très intéressante et on espère qu'elle sera appliquée dans le futur proche.