

**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEN**

**MEMOIRE**

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**MASTER en CHIMIE**

Spécialité : Chimie des Matériaux

Par :

**Melle GHERRAS Zohor**

Sur le thème

---

**Etude des diagrammes de phases du copolymère  
HBMA-co-EHA dans le 5CB  
Optimisation du procédé par la méthode de  
surfaces de réponses**

---

Soutenu publiquement le 25 Juin 2018 à Tlemcen devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> KAZI AOUEL Y.	Docteur	Université de Tlemcen	Présidente
Mr BOUCHAOUR T.	Professeur	Université de Tlemcen	Examineur
Mr DALI YUCEF B.	Docteur	Université de Tlemcen	Encadreur

# Remerciements

---

*EN PREAMBULE A CE MEMOIRE JE REMERCIE ALLAH LE TOUT PUISSANT QUI M'AS AIDEE ET IL M'A ACCORDE LA PATIENCE ET LE COURAGE DURANT CES LANGUES ANNEES D'ETUDE. TOUS LEURS SACRAIT*

*JE SOUHAITE ADRESSER MES REMERCIMENT LES PLUS SINCERES AUX PERSONNES QUI M'ONT APPORTE SUR LEUR AIDE ET QUI ONT CONTRIBUE A L'ELABORATION DE CE MEMOIRE AINSI QU'A LA REUSSITE DE CETTE FORMIDABLE ANNEE UNIVERSITAIRE.*

*TRES CHALEUREUSEMENT JE TIENS D'ABORD A REMERCIER MON ENCADREUR D<sup>R</sup> B. DALI YOUCEF*

*POUR SON ACCUEIL, SON AIDE SON ATTENTION ET SA GENTILLESSE TOUT AU LONG DE CE TRAVAIL.*

*JE REMERCIE AUSSI M<sup>R</sup> MELLAL TAYEB POUR SON ENORME AIDE ET QUI A FAIT DE CES TROIS MOIS UN MOMENT TRES PLAISANT ET INTERESSANT.*

*UN REMERCIMENT TOUT PARTICULIER POUR MES PARENTS POUR M'AVOIR ENCOURAGE ET PERMIS D'ENTREPRENDRE LA FORMATION DE (CHIMIE), SANS EUX, JE N'EN SERAI PLUS LA.*

*JE REMERCIE LES MEMBRES DU JURY QUI ONT ACCEPTE DE LIRE ET D'EVALUER CE MEMOIRE.*

*JE PRESENTE EGALEMENT MES REMERCIMENTS A SID'AHMED, INGENIEUR DE LABORATOIRE DE RECHERCHE SUR LES MACROMOLECULES (L.R.M), POUR SA DISPONIBILITE ET SON AIDE PRECIEUX.*

*EN FIN JE REMERCIE MES PROFESSEURS QUI ON FAIT DE MOI CE QUE JE SUIS AUJOURD'HUI. .*

# *Dédicaces*

---

*NULLE ŒUVRE N'EST EXALTANTE QUE CELLE RÉALISÉE AVEC LE SOUTIEN MORAL ET FINANCIER DES PERSONNES QUI NOUS SONT PROCHES.*

*JE TIENS À EXPRIMER MA PLUS PROFONDE RECONNAISSANCE À MES CHERS PARENTS, POUR TOUS LEURS SACRIFICES, LEUR TENDRESSE LEUR SOUTIEN ET LEURS PRIÈRES TOUT AU LONG DE MES ÉTUDES.*

*À MA TRÈS CHÈRE MÈRE FATIMA, AFFABLE HONORABLE, AIMABLE TU REPRÉSENTEZ POUR MOI LE SYMBOLE DE BONTE PAR EXEMPLE DU DEVOUEMENT QUI N'A PAS CESSÉ DE M'ENCOURAGER, POUR TOUS LES SACRIFICES QUE TU N'AS CESSÉ DE ME DONNER DEPUIS MA NAISSANCE, TU AS FAIT PLUS QU'UNE MÈRE PUISSE FAIRE POUR QUE SES ENFANTS SUIVENT LE BON CHEMIN.*

*À LA MÉMOIRE DE MON PÈRE EL HADJ YOUSSEF AUCUN DEDICACE NE SAURAIT EXPRIMER L'AMOUR L'ESTIME, LE DEVOUEMENT ET LE RESPECT QUE J'AI TOUJOURS EU POUR VOUS.*

*RIEN AU MONDE NE VAUT LES EFFORTS FOURNIS JOUR ET NUIT POUR MON ÉDUCATION ET MON BIEN ÊTRE.*

*CE TRAVAIL EST LE FRUIT DE TES SACRIFICES QUE TU AS CONCENTRÉS POUR MON ÉDUCATION ET MA FORMATION.*

*À MES DEUX FRÈRES AMINE ET SALAH ET MES DEUX SŒURS MAKARIME ET MANEL PRÉSENTENT DANS TOUS MES MOMENTS, JE LEUR SOUHAITE UN BON AVENIR PLEIN DE JOIE, DE BONHEUR, ET DE RÉUSSITE.*

*À MON CHER GRAND PÈRE EL HADJ MOHAMMED.*

*À TOUS MES ONCLES ET TANTES KAMEL, MOURAD, AMARIA, EL HADJ AMAR ET BAHIA, MOHAMED, WARDA, DJAMILA, KHAYRA, ZOULIKHA, KHADIJA, HALIMA, YAMINA ET BOUFELDJA, WAFAA, NAOUIL, FATIHA.*

# *SOMMAIRE*

**Sommaire**

<i>Sommaire</i>	1
<i>Introduction générale</i>	4
	8
<b>Chapitre 1 : Etude bibliographique</b>	
<i>1.1. Polymères</i>	10
<i>1.1.1. Introduction</i>	10
<i>1.1.2 Définition</i>	10
<i>1.1.3. Classification des polymères</i>	10
<i>1.1.4. Synthèse des polymères</i>	18
<i>1.1.5 Propriétés des polymères</i>	20
<i>1.1.6 Applications des polymères</i>	21
<i>1.1.7 Copolymères</i>	22
<i>1.2. Les hydrogels</i>	24
<i>1.2.1 Phénomène de gélification</i>	24
<i>1.2.2 Qu'est-ce qu'un gel ?</i>	24
<i>1.2.3. Propriétés des hydrogels</i>	24
<i>1.2.4. Applications des hydrogels</i>	24
<i>1.2.5. Les différents gels</i>	25
<i>1.3 Généralités sur les cristaux liquides</i>	25
<i>1.3.1 Historique</i>	25
<i>1.3.2. Définition</i>	25
<i>1.3.3. L'état d'un cristal liquide</i>	26
<i>1.3.4. Les différentes phases d'un cristal liquide</i>	26
<i>1.3.5. Applications</i>	26
<i>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</i>	27
<b>Chapitre 2 : synthèse des réseaux copolymères.</b>	28
<i>2.1. 1 Introduction</i>	30
<i>2.2. Matériaux utilisés</i>	30
<i>2.2.1. Monomères</i>	30
<i>2.2.2. Photo amorceur</i>	31
<i>2.2.3. Solvant</i>	31
<i>2.3 Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de l'étude</i>	32

2.3.1. <i>Chambre de polymérisation (ou chambre réactionnelle)</i>	33
2.3.2. <i>Source lumineuse (ou source UV) utilisée</i>	33
2.4. <i>Synthèse des réseaux de copolymères HBMA/EHA</i>	34
2.4.1. <i>Composition des solutions photo-réactives</i>	34
2.4.2. <i>Préparation des échantillons</i>	34
2.4.3 : <i>Matériaux utilisés dans la préparation des échantillons</i>	35
2.5. <i>Analyse spectroscopique à transformée de Fourier(FTIR)</i>	36
2.5.1. <i>Définition</i>	36
2.5.2. <i>Principe</i>	36
2.5.3. <i>Applications</i>	37
2.6. <i>Suivi de cinétique de polymérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)</i>	37
2.6.1. <i>Suivi de la cinétique de polymérisation.</i>	37
2.7 <i>Conclusions</i>	44
<i>Références bibliographiques</i>	45
<b>Chapitre 3 : Cinétique de gonflement</b>	46
3.1. <i>Introduction</i>	48
3.2. <i>Présentation du mode opératoire</i>	48
3.2.1. <i>Dispositif utilisé</i>	48
3.2.2. <i>Technique utilisée</i>	49
3.3. <i>Résultats et discussions</i>	49
3.3.1. <i>Protocole expérimental</i>	49
3.3.2. <i>Mesure du taux de gonflement</i>	49
3.4 <i>Etude du système HBMA/EHA-5CB</i>	51
3.4.1. <i>Effet de la densité de réticulation sur le taux de gonflement</i>	51
3.4.2. <i>Etude de l'influence de la composition du mélange du copolymère</i>	53
3.5 <i>Diagramme de phases d'un réseau isotrope dans un solvant nématique</i>	53
3.5.1. <i>Description d'un diagramme de phases caractéristique</i>	53
3.6. <i>Caractérisation thermo-physique par analyse calorimétrique différentielle</i>	56
3.6.1. <i>Introduction</i>	59
3.6.2. <i>Principe de la DSC</i>	56
3.6.3. <i>Etude de l'influence de la concentration du l'agent réticulant sur la température vitreuse</i>	57
3.7 <i>Conclusion</i>	58

<i>Références bibliographiques</i>	59
<b><i>Chapitre 4 : Optimisation du taux de gonflement du système HBMA/EHA/solvant</i></b>	60
<i>4.1. Introduction</i>	62
<i>4.2. Eléments de terminologie</i>	62
<i>4.2.1. Variable</i>	63
<i>4.2.2. Facteurs quantitatifs et qualitatifs</i>	63
<i>4.2.3. Domaine de variation d'un plan d'expériences</i>	64
<i>4.3. Modélisation du procédé</i>	65
<i>4.3.1. Interprétation</i>	65
<i>4.3.2. Modèle polynomial</i>	65
<i>4.4. Plans pour surfaces de réponse</i>	66
<i>4.5. Présentation des plans composites</i>	67
<i>4.6. Application du plan composite à faces centrées pour l'étude du système HBMA-co-EHA/5CB</i>	69
<i>4.7. Conclusions</i>	73
<i>Références bibliographiques</i>	74
<i>Conclusions et perspectives</i>	75

## *Introduction Générale*

---

Ce travail a été mené au laboratoire de recherche sur les macromolécules (LRM) de la Faculté des Sciences de l'Université Abou-Bekr Belkaid de Tlemcen.

La science des matériaux est l'étude des relations qui existent entre leurs caractéristiques générales et leurs structures. Avant d'étudier la structure d'un matériau, ces propriétés et son comportement il est cependant nécessaire de savoir comment le caractériser.

Les matériaux de tous temps définissent le niveau de développement de notre civilisation. Aujourd'hui ils jouent un rôle déterminant et critique dans toutes les mutations technologiques.

Le développement industriel consécutif de la science macromoléculaire a été accéléré ensuite par la seconde guerre mondiale. Les Etats Unis ont été privés lors de leur entrée en guerre de leur approvisionnement en caoutchouc naturel en provenance d'Asie du Sud-Est.

Ils ont alors lancé un immense programme de recherche visant à trouver les substituants de synthèse.

Les polymères sont devenus l'élément essentiel d'un nombre très important d'objets de la vie courante, dans lesquels ils ont souvent remplacé les substances naturelles. Ils sont présents dans de nombreux domaines industriels.

Suivant la température, les solvants et d'autres paramètres, les propriétés des polymères varient. De plus, comme ils sont métastables, il y'a donc une évolution de leur comportement en fonction du temps. Cette évolution peut être simulée en utilisant les méthodes de modélisation moléculaire.

Ainsi le travail de ce mémoire porte sur l'étude de gonflement d'un réseau de copolymère dans un solvant anisotrope. Ce travail complète et poursuit les études déjà faite concernant la caractérisation et l'élaboration de gels de polymère [1-6].

On définit un gel comme étant une matrice de polymère réticulé immergé dans un solvant de faible masse moléculaire.

Ces gels ont des propriétés spécifiques remarquables, tels que l'élasticité caoutchouteuse, du fait de leur capacité à se dissoudre dans les solvants. Ces propriétés et plus précisément le taux de gonflement, dépendent de la nature du solvant, la température, le pourcentage d'agent de réticulation, du pH du milieu, etc. D'autre part, l'étude de la compatibilité et le comportement du système polymère/solvant constitue un domaine de recherche très intéressant pour plusieurs raisons. La question qui se pose concerne la miscibilité dans des mélanges possédant des propriétés très différentes. Par ailleurs, du point de vue pratique, ces systèmes sont potentiellement utilisés dans de nombreux domaines, comme les écrans d'affichage, les capteurs, les médicaments à libération contrôlée, les implants médicaux et les muscles artificiels.



Le premier chapitre de ce travail est consacré à une étude bibliographique dans laquelle nous allons définir les polymères d'une manière générale avec les différentes propriétés mécanique et thermique. Ensuite on passe en revue la synthèse et la caractérisation des polymères à base d'hydrogels. Ensuite on passe en revue les différents types de copolymères. On termine ce chapitre par une présentation succincte des cristaux liquides, ainsi que leurs applications.

A partir des matériaux précurseurs utilisés pour l'élaboration des échantillons à analyser, nous allons présenter dans le second chapitre, le mode opératoire utilisé pour la synthèse de réseaux de copolymères de type isotrope par la technique de photo-polymérisation. Un suivi cinétique de polymérisation par spectroscopie infrarouge a été employé pour vérifier le taux de conversion des monomères en un réseau solide.

Le troisième chapitre traite de la caractérisation physique par microscope optique des réseaux élaborés en fonction de la concentration du réticulant, la composition initiale du mélange précurseur et de la température. L'étude de la cinétique de gonflement en fonction de la température et les diagrammes de phases des systèmes copolymère/cristal liquide nous renseignent sur la miscibilité de ces derniers.

Le dernier chapitre est dédié à l'optimisation du taux de gonflement du système copolymère/cristal liquide. La méthode des plans d'expériences a suscité un grand intérêt et en particulier les surfaces de réponses. Le plan composite à faces centrées a été utilisé pour optimiser le taux de gonflement du système poly(HBMA/EHA/PPGDA)-5CB en fonction des facteurs température, concentration en agent réticulant PPGDA et la composition du mélange HBMA/EHA.

Le manuscrit se termine par une conclusion générale qui résume les résultats obtenus lors des travaux de ce mémoire et quelques perspectives.

---

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] T. Bouchaour, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Tlemcen (2003).
- [2] R. Vendamme, Thèse de Doctorat, Université de Lille 1 (2004).
- [3] O. Belaïdi, Magister, Université de Tlemcen (2007).
- [4] B. Dali Youcef, Thèse de Doctorat en cotutelle, Universités de Tlemcen et de Lille 1 (2009).
- [5] K. Boudraa, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2010).
- [6] S. Hamri, Thèse de Doctorat, Universoté de Tlemcen (2013).

---

# *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, des hydrogels et des cristaux liquides. Nous poursuivrons ensuite cette étude bibliographique en présentant la caractérisation chimique, physique et physico-chimique des polymères. Ce chapitre constituera ainsi une base théorique à notre travail et nous permettra d'affiner notre étude expérimentale.*

## 1.1 Polymères :

### 1.1.1. Introduction :

Les matériaux polymères (plastiques) ont eu et reprennent de l'importance sur l'échelle du temps des matériaux exploités par l'homme. Ils sont utilisés depuis l'antiquité sous des formes essentiellement naturelles (bois, peaux, fibres...) qui ont été supplantées par les matériaux métalliques jusqu'à la moitié du 20<sup>e</sup> siècle. A partir des années 1930-1960, l'invention du polyéthylène (1933), du nylon (1935), du PMMA (1936), du PC (1953) et du PS (1959) ont contribué à renverser la domination des alliages métallique.

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent.

### 1.1.2. Définition :

Les polymères sont des matériaux composés de longues chaînes appelées macromolécules. Celles-ci sont constituées par la répétition d'unités simples de faible masse moléculaire, liées entre elles par des liaisons covalentes. Les molécules qui s'enchaînent pour former le polymère sont appelées monomères.

Un monomère est un composé constitué de molécules simples, pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère [1]

- ✓ **La polymérisation** est une réaction d'assemblage qui, à partir des monomères, forme des composés de masse moléculaire plus élevée appelés polymères ou macromolécules.
- ✓ **Les noyaux des monomères** sont le plus souvent constitués d'un atome de carbone (molécules organiques) ou d'un atome de silicium (polymères siliconés).

### 1.1.3. Classification des polymères :

Il existe différents modes de classification des polymères qui permettent de les classés selon divers critères :

#### ▽ 1.1.3.1. Selon leur nature

On distingue les polymères naturels, les polymères artificiels et les polymères synthétiques.

**a. Polymères naturels :**

Ils sont issus des règnes végétal, animal ou minéral, dont les plus connus sont la cellulose, le chitosane, l'amidon, la laine, la soie et le caoutchouc naturel.



**Figure 1.1 :** Polymère naturel

**b. Polymères synthétiques**

Ce sont des polymères obtenu par la synthèse des produits chimiques, dont les plus connu sont le polyéthylène (PE), polyméthacrylate de méthyle (PMMA), polyéthylène (PET), poly(chlorure de vinyle) (PVC), polypropylène (PP).



PMMA



PP

**Figure 1.2 :** Polymère synthétique

**c. Polymères artificiels**

Ils sont obtenus par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certaines de leurs propriétés. On peut citer :

- les esters cellulosiques (nitrocellulose, acétate de cellulose, etc...).
- l'ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre) [2, 3].

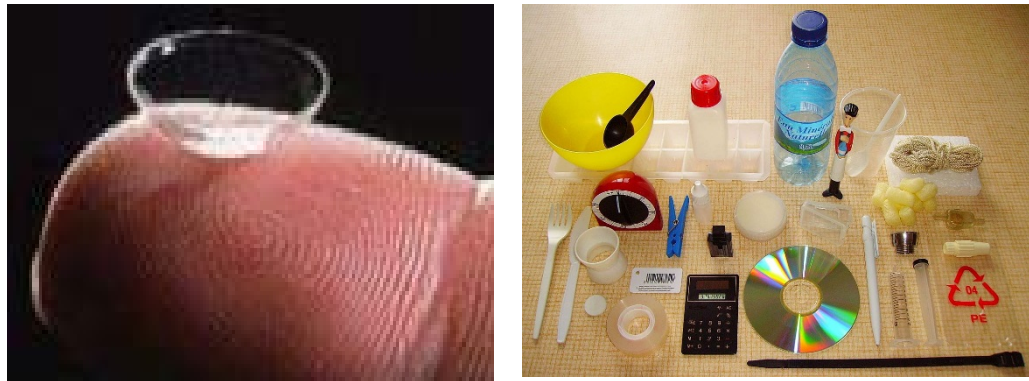


Figure 1.3 : Polymères artificiels

### ▽ Selon leur nature chimique

#### ✓ Polymères minéraux :

Ils sont constitués soit de chaînes renfermant un seul corps simple (diamant, graphite, phosphore, soufre, ...), ou de chaînes renfermant plusieurs hétéroatomes : (silicates acides polyphosphoriques, chlorure de polyphosponitrile) [4].



Figure 1.4 : Le silicate

#### ✓ Polymères organiques :

C'est la classe la plus riche, comme les polydiènes, les polyacryliques, les polyamides, les polyvinyles [4].



Figure 1.5 : Les polyacryliques

✓ **Polymères mixtes :**

Ils possèdent des propriétés intéressantes dont une bonne résistance thermique ( $\sim 300^{\circ}\text{C} - 350^{\circ}\text{C}$ ) comme les silicones [4].

▽ **Selon leur domaine d'application**

On regroupe les polymères en trois grandes catégories :

✓ **Les polymères de grande diffusion :**

Encore appelés polymères de commodité, dont la production annuelle s'évalue par millions de tonnes, sont devenus d'un emploi quotidien pour tous. Le polyéthylène, le polystyrène, le poly(chlorure de vinyle) et quelques autres sont à classer dans cette catégorie et qui sont d'une importance économique considérable [5].



Le polyéthylène



Le polystyrène

Figure 1.6 : Exemple de polymères utilisés dans le quotidien



### ✓ Les polymères techniques :

Ils ont des caractéristiques qui leur permettent de se substituer, de plus en plus aux matériaux traditionnels (métaux, céramiques, ...) pour de nombreuses applications, tels que les polyamides, les polydactyles [4].



Figure 1.7.a : Polyamides



Figure 1.7.b : Polyoxyméthylène

Figure 1.7 : Exemple de polymères dans l'industrie

### ✓ Les polymères spéciaux :

On les appelle aussi polymères de fonction. Ils présentent généralement une propriété qui induit leur utilisation pour une application particulière. C'est dans cette catégorie que se trouvent les polymères conducteurs, photo-actifs, thermostables, adhésifs, etc. [4].

### ▽ Selon leur structure de chaîne

Les polymères peuvent encore être classés en trois catégories :

#### 1. Polymères linéaires ou monodimensionnels :

Chaque chaîne macromoléculaire de ces polymères est constituée d'un nombre (éventuellement) élevé, mais fini d'unités monomères. De tels systèmes correspondent à la polymérisation de monomères bivalents et une macromolécule linéaire. Ils peuvent être très schématiquement représentée par un trait continu divisé en intervalles, représentant chacun une unité monomère (figure 1.8). La chaîne de polymère est constituée d'une longueur variable, d'où la propriété désignée par le terme poly molarité. [4].

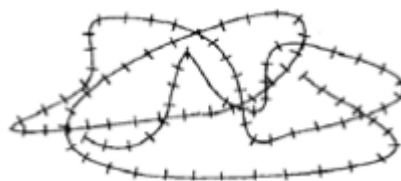


Figure 1.8 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire

## 2. Polymères bidimensionnels :

Certains de ces polymères peuvent être produits par la nature (carbone graphite, kératine...). Dans le domaine des polymères synthétiques, ce sont encore eux qui représentent des curiosités de laboratoire [6]. Ils se présentent sous la forme de feuillets bidimensionnels, d'épaisseur comparable à celle des molécules simples (figure 1.7).

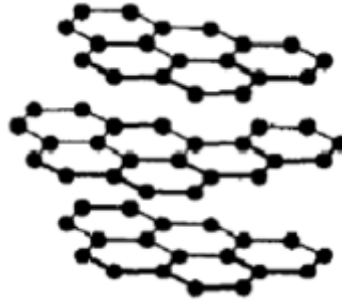


Figure 1.9 : Représentation schématique du carbone graphite

## 3. Polymères tridimensionnels :

Ils résultent de la polymérisation de monomères dont la valence moyenne est supérieure à deux, ou encore de la réticulation (formation d'un réseau tridimensionnel), par voie physique ou chimique, de polymères linéaires [4]. Leur dimension moléculaire peut être considérée comme infini puisque toutes les unités monomères constituées d'un objet sont liées de façon covalente pour former une seule macromolécule. Les liaisons se développent suivant les trois dimensions et un élément de volume peut être représenté sur la figure 1.10.

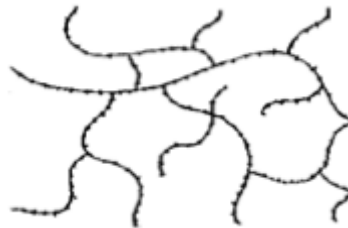


Figure 1.10 : Représentation schématique d'un polymère tridimensionnel

### ▽ Selon leur comportement thermique :

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles :

- Les thermoplastiques.
- Les thermodurcissables.
- Les élastomères.
- Les élastomères thermoplastiques.

Tous ces polymères peuvent être des homopolymères ou des copolymères et peuvent être obtenus par polymérisation (polymérisation en chaîne ou polycondensation). Ils se différencient par l'architecture de leurs macromolécules (linéaire, ramifié ou réseau tridimensionnel), par leur mise en œuvre plus ou moins aisée et par leur propriété d'élasticité [7,8].

### 1. Les thermoplastiques :

Un thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié pouvant être ramolli par chauffage et durci par refroidissement dans un intervalle de température spécifique. Ces polymères peuvent cristalliser sous forme de thermoplastes amorphes ou thermoplastes semi-cristallins, comme le polyéthylène (PE), le poly(chlorure de vinyle) (PVC) ou le polystyrène (PS). Ils sont mis en forme par diverses techniques comme l'injection, l'injection-soufflage, l'extrusion ou le roto-moulage. (figure 1.11).

Dans la majorité des cas, le polymère ayant la forme désirée récupère son état partiellement cristallin ou amorphe après refroidissement [7,8].



Figure 1.11.a : Le PVC

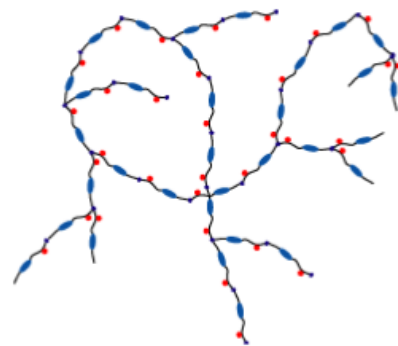


Figure 1.11.b : Représentation schématique d'un polymère thermoplastique.

Figure 1.11 : Polymères thermoplastiques

### 2. Les thermodurcissables :

Un thermodurcissable est un produit (poudre à mouler solide ou résine liquide) transformé irréversiblement par polymérisation en un réseau tridimensionnel infusible et insoluble que l'on qualifie de thermo durci. Il est souvent d'usage, dans l'industrie, d'employer abusivement le terme thermodurcissable pour désigner à la fois le système réactif initial, soluble et fusible et le produit final et infusible.

Le réactif initial peut être composé d'un monomère ou d'un mélange de monomères (résines aminoplastes et phénoplastes, silicone,...) ou plus fréquemment d'un mélange de polymère linéaire de faible masse molaire et de monomère (résine époxy, résines polyesters insaturés,...). [7,8].

Dans tous les cas, la réticulation s'effectue sous l'action de la chaleur et / ou de catalyseurs. Ces polymères amorphes ont une température de transition vitreuse élevée (80 °C à plus de 150 °C) mais, du fait de la réticulation, ne présentent pas d'état caoutchoutique ni d'état liquide.

La mise en œuvre des thermodurcissables est donc moins aisée que celle des thermoplastiques, car il faut impérativement effectuer la mise en forme en même temps que la réaction chimique de réticulation. Cependant, les thermodurcissables présentent une résistance mécanique, chimique et thermique plus élevées que les thermoplastiques [9,10].



Figure 1.12 : Silicone

### 3. Les élastomères :

Un élastomère est un polymère linéaire ou ramifié, transformé par vulcanisation en un réseau tridimensionnel faiblement réticulé infusible et insoluble.

Les élastomères se différencient des thermodurcissables par leur propriété d'élasticité caoutchoutique, c'est-à-dire la capacité à subir de très grandes déformations réversibles sous l'action de contraintes mécaniques.

Ils peuvent atteindre de très grands allongements (jusqu'à 500 %) tout en étant capable de retrouver leur géométrie initiale en restituant au milieu l'énergie qui leur a été fournie lors de la déformation [4, 8].



Figure 1.13 : Produit fabriqué à l'aide des élastomères

#### 4. Les élastomères thermoplastiques :

Un élastomère thermoplastique est un polymère linéaire ou ramifié présentant les propriétés d'élasticité caoutchoutique d'un élastomère et de facilité de mise en œuvre d'un thermoplastique [5, 6].

Les élastomères thermoplastiques sont souvent des copolymères à blocs (ou des mélanges d'homopolymères et / ou copolymère) dont la structure à l'état solide résulte toujours de l'association d'au moins deux phases distinctes non miscibles. Une phase souple (température de transition vitreuse comprise entre 40 °C et 90 °C) associée à une phase rigide (température de transition vitreuse ou température de fusion supérieure à 90 °C). C'est donc un matériau multiphasé où la phase rigide est dispersée dans la phase souple [8].

#### 1.1.4. 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.
- ❖ La polycondensation (polymérisation par étapes), pour produire par exemple le Polyéthylène Téréphtalate (PET) [6].

##### ∇ 1.1.4.1. Polymérisation en chaîne :

Une polymérisation en chaîne est une opération 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, dont les différentes étapes sont l'amorçage, la propagation et la terminaison. Elles 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'analogie pour les réactions des petites molécules.

Pour les polymérisations en chaîne, on distingue :

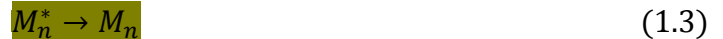
- **L'amorçage** qui consiste en la création de centre actif, qui peut être de nature radicalaire, cationique ou anionique.



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



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



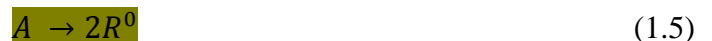
- **Le transfert** sur un agent ajouté ( $T$ ), sur une petite molécule présente, sur le monomère, sur le solvant, sur le polymère ou sur l'amorceur [4].



#### ▽ 1.1.4.2. Polymérisation radicalaire

La polymérisation par voie radicalaire est une réaction qui comme son nom l'indique, fait intervenir comme espèce réactive, le  $R^*$  appelé *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 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 [10]. Les échantillons sont exposés à un rayonnement lumineux. Le plus souvent, c'est le rayonnement UV, mais aussi par radiation  $\gamma$  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 [4].

- **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.

### 1.1.5. Propriétés des polymères :

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celles des métaux aux influences extérieures telles que la température, la dureté, l'intensité de la contrainte appliquée, les radiations UV et les agents chimiques.

Les caractéristiques de résistance peuvent différer seulement d'un ordre de grandeur, hormis les paramètres spécifiques ou matériaux (masse molaire, taux de ramification, mobilité des chaînes, taux de réticulation, ...) et les conditions extérieures (humidité, agents chimiques, température, vitesse de sollicitation, type et intensité des contraintes appliquées) [10].

### ▽ 1.1.5.1. Propriétés physiques des polymères :

Avant tout, rappelons qu'il existe une grande variété de matières plastiques, tout comme il existe un grand nombre d'alliages métalliques. Une des caractéristiques physiques générales des polymères est :

- ❖ La masse volumique : La masse volumique des matières plastiques est peu élevée. La légèreté des polymères est sans aucun doute une des qualités qui a le plus largement contribué à leur diffusion.
- ❖ En ce qui concerne le rapport résistance à la traction / masse volumique, certains polymères sont en fait supérieurs bien à des matériaux métalliques.
- ❖ La faible masse volumique des plastiques est due au faible poids atomique des principaux atomes de leurs chaînes (principalement l'hydrogène et le carbone) [10].

### ▽ 1.1.5.2. Propriétés thermiques :

*La température de transition vitreuse "T<sub>g</sub>"* et la température de fusion "*T<sub>f</sub>*" sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux polymères.

*La température de transition vitreuse* est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes, pour lesquels, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement [11].

Les températures caractéristiques d'un seul et même matériau peuvent alors être classées de la façon suivante :

Température de transition vitreuse < Température de cristallisation < Température de fusion < Température de décomposition thermique [11].

Selon la température à laquelle il est soumis, un matériau polymère peut présenter des comportements mécaniques différents. Ceci peut se produire pour les thermoplastiques semi cristallins dans un domaine même étroit de la température [11].

### 1.1.6. Applications des polymères :

#### ✓ Secteur de la construction

Les portes, conduites d'eau et l'assainissement, peinture des murs et des plafonds, revêtement du sol, colles, vernis, etc.

#### ✓ Industrie de l'emballage

Bouteilles, pots de yaourt, boîtes à usage domestique, emballage ménager, gainage de fils électrique, etc.



✓ **Médecine et santé**

Poches de sang, gants, lentilles, verres de lunettes, les organes artificiels, seringues, industrie dentaire, prothèses, outils de chirurgie, etc.

✓ **Articles ménagers**

Tupperware, poubelles, seaux, vaisselle, etc.

✓ **Matériel électrique et électronique et les communications**

Tension d'isolement, isolation électrique et thermique, ordinateurs et caméras, radio et télévision, téléphone, etc.

✓ **Industrie automobile**

Système vitre claire, tapie, carrosserie, optiques, planches de bord, habillage intérieur, pare choc, gainage de câbles, etc.

✓ **Industrie textile**

Vêtement, fibres textiles naturelles et synthétiques, sacs, ski, similicuir, non tissés.

✓ **Domaine agricole**

Films pour paillage agricole, plastique pour les serres, ...

✓ **Sports et loisirs**

Certaines parties des bâtiments, des avions et des bateaux, DVD, bandes magnétiques, fils de pêche et les cordons, piscines, coques de bateaux.

✓ **Industrie chimique**

Tuyauterie, cuves, revêtements.

✓ **Domaine alimentaire**

Procédés de fabrication d'aliments, emballages (bouteilles, pots de yaourt, briques de lait, boîtes à œufs) ou industriel (flacons de détergent, sachets et sacs, casiers), etc.

✓ **Matériel de maison**

Meuble, vaisselle, accessoires, utilisés en industrie pour maintenir le matériel d'une violente collision.

### **1.1.7. Copolymères :**

Un copolymère est un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomère, chimiquement différents, appelés aussi motifs de répétition. Le terme copolymère s'oppose à homopolymère, qui son nom l'indique, est formé de motifs monomères tous identiques (figure 1.12).

L'intérêt des copolymères se trouve dans leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques qui sont intermédiaires avec celles obtenues sur les homopolymères correspondants.

Les copolymères à enchaînement aléatoire, alterné et statistique sont des matériaux homogènes. Il en est différemment avec les copolymères séquencés (nommés aussi copolymères *blocs*) : du fait de leur structure hétérogène. Il est possible d'observer au moins deux températures de transition vitreuse ( $T_g$ ).

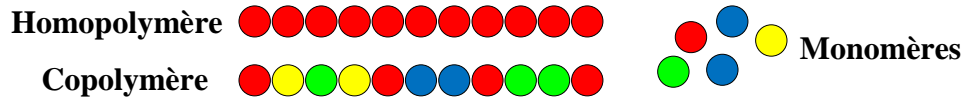


Figure 1.12 : Homopolymère et copolymère

Il existe quatre types de copolymère :

- ✓ **Copolymères statistiques** : c'est le cas le plus courant. C'est une répétition statistique des unités de monomères **A** et **B**, symbolisé par  $(A - B)_n$  et dénommé poly(A - stat - B)



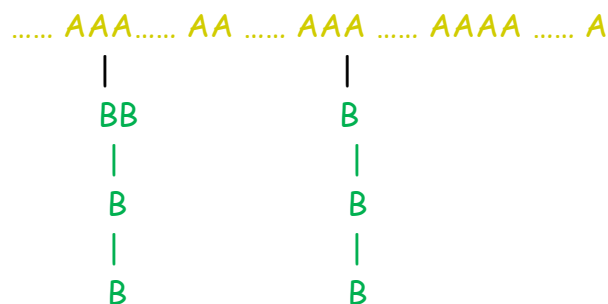
- ✓ **Copolymères alternés** : Les unités constitutives **A** et **B** sont disposées en alternance le long de la chaîne. Ils sont symbolisé par  $(A - alt - B)_n$  et dénommé poly(A - alt - B)



- ✓ **Copolymères séquencés linéaires** : Ils sont aussi appelé copolymères à bloc. Ce sont des molécules où chaque unité constitutive est répétée plusieurs fois de suite (block) pour former de longues séquences. Ils sont symbolisé par  $A_n - b - B_n$  et dénommé par poly(A) - b - poly(B)



- ✓ **Copolymères séquencés et greffés** : Ils sont aussi appelé copolymères branchés. Ils sont symbolisé par  $A_n - g - B_n$  et dénommé par poly(A) - g - poly(B)



## 1.2 Les hydrogels :

### 1.2.1. Phénomène de gélification :

La gélification est la formation d'un gel à partir d'un sol. Un sol est une solution colloïdale, c'est-à-dire une dispersion de matière sous forme de particules (du nanomètre au dixième de microns) dans un solvant.

### 1.2.2. Qu'est-ce qu'un gel ?

Un gel est matériau dans lequel l'agent gonflant est de l'eau. La matrice d'un hydrogel est généralement un réseau de polymères [10]. Ces hydrogels sont des polymères insolubles dans l'eau, mais sont capables de gonfler substantiellement en présence d'une grande quantité d'eau ou de solutions aqueuses, tels que les fluides biologiques. Les polymères utilisés pour fabriquer un hydrogel peuvent être des polymères super absorbants.

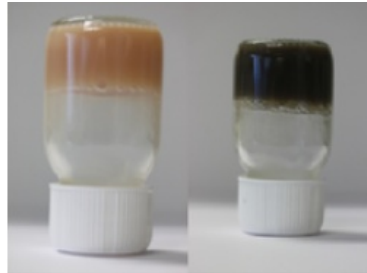


Figure 1.13 : Hydrogel

### 1.2.3. Propriétés des hydrogels :

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 [12].

Ils se rétrécissent ou gonflent jusqu'à 100 fois leur volume initial [13]. En milieu aqueux, ceci est dû à la présence de groupes fonctionnels hydrophiles.

### 1.2.4. 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 [14], les brûlures de pansements, les membranes, etc.

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.

### 1.2.5. Les différents gels :

On distingue généralement deux catégories de gels :

- Gels physique
- Gels chimique

Cette classification s'appuie sur le phénomène de formation du gel et plus particulièrement du réseau de polymères enchevêtrés, que l'on nomme réticulation.

- ✓ **La réticulation chimique** : où les interactions mises en jeu sont de l'ordre des liaisons covalentes, liaison irréversible.
- ✓ **La réticulation physique** : il y a plus de liaisons faibles (forces de Van der Waals, qui sont réversibles) qui interviennent que dans la réticulation chimique.

## 1.3 Généralités sur les cristaux liquides :

### 1.3.1. Historique :

On doit la découverte des cristaux liquides à un botaniste Autrichien nommé Friedrich Reinitzer en 1888. C'est en étudiant le rôle du cholestérol dans les plantes qu'il observa deux points de fusion [15]. Ce dernier, qui se trouvait à l'état solide, se changeait tout d'abord en un liquide trouble (phase cristal liquide), puis s'il continuait d'élever la température, le liquide trouble devenait transparent. Le physicien Allemand Otto Lehmann [12] fût le premier à donner le nom à ces matériaux « cristaux liquides ». C'est George Friedel, célèbre cristallographe français du début du XX<sup>ème</sup> siècle, qui le premier définit clairement les différentes catégories de cristaux liquides en expliquant l'effet du champ électrique sur l'orientation des molécules. Il parla « d'états mésomorphes » [13] en indiquant qu'il s'agissait de véritables états de la matière ayant des structures moléculaires intermédiaires (mésomorphes) entre celles des cristaux et des liquides ordinaires.

### 1.3.2. Définition :

Un cristal liquide est un état de la matière caractérisé par plusieurs états intermédiaires entre l'état cristallin, constitués d'atomes ou de molécules occupant une position fixe dans l'espace, où l'ordre est total et l'état liquide, où l'ordre est totalement absent[16].

### 1.3.3. L'état d'un cristal liquide :

Un cristal liquide est un état cristallin de la matière, appelé phase liquide trouble ou fluide laiteux, optiquement anisotrope et possédant les propriétés d'un liquide (fluidité, formation de gouttelettes, coalescence des gouttes par contact) et celles d'un cristal solide (anisotropie optique, magnétisme électrique, biréfringence).

### 1.3.4. Différentes phases d'un cristal liquide :

Suivant les différents degrés d'organisation des molécules dans l'espace, différentes mésophases sont définies [12-13].

- ✓ Phase nématique.
- ✓ Phase isotrope.
- ✓ Phase smectique.

### 1.3.5. Applications :

L'application la plus connue des cristaux liquides est l'Afficheur à Cristaux Liquides (ACL), aussi connu dans le commerce sous le sigle anglais « LCD » [15-16] (*Liquide Crystal Display*). L'affichage à cristaux liquides utilise les propriétés des nématiques. La propriété du changement de couleur par rapport à l'angle d'observation a aussi été utilisée dans les billets de banque, sur certains logos, ou certaines peintures décoratives.

Les cristaux liquides cholestériques, dont les propriétés optiques dépendent fortement de la température peuvent être utilisés comme thermomètre. D'autres changeant de couleur selon la contrainte fournissant ainsi des indicateurs de tension ou de pression.

## REFERENCES 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. Atkins et J. De Paula, *Chimie physique* (4e éd. française, de boeck 2013) p. 813-815.
- [3] <https://fr.wikipedia.org/wiki/R%C3%A9ticulation>.
- [4] P. Combette, I. Ernoult, « *Physique des polymères - structure, fabrication, emploi* ». CNRS Edition, 2001.
- [5] W. Kurz, J. P. Mercier, G. Zambelli « *Traité des matériaux. Vol1 : Introduction à la science des matériaux* », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).
- [6] C. Oudet « *Polymères, Structure et Propriétés* », Ed Masson (1994).
- [7] D. Urban, K. Tanaka, « *Polymer dispersions and their industrial applications* », Ed. Wiley-VCH (2002).
- [8] C. M. Dommanget, Thèse de l'Université de Lyon 1, (2013).
- [10] Reinitzer, *Monatsh. Chem.*, 9, 421 (1888).
- [11] « *Amorçagechimique* » Wikipédia, [https://fr.wikipedia.org/wiki/Amor%C3%A7age\\_\(chimie\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Amor%C3%A7age_(chimie)).
- [12] G. Odian, *Principle of polymerization*, Wiley Interscience(1991).
- [13]. T. Tanaka, D. J. Fillmore, *J. Chem. Phys.* 70 03 (1979).
- [14] J. Zeng, J. R. Schulup, L. T. Fan, *J. of Appl. Polym. Sci.*, 78, 1224-1232 (2000).
- [15] F. Roussel, Thèse de doctorat de l'Université du Littoral, Dunkerque, France (1996)
- [16] J. Prost. *The Smectic State Advances in Physics* .λ33.NO.1.146 (1984)

---

*CHAPITRE 2*

*SYNTHESE DES RESEAUX*

*DE COPOLYMERES*

---

# Chapitre 2

## Synthèse des réseaux de copolymères

***Avant-propos** : Comme nous l'avons souligné précédemment dans le premier chapitre, un gel chimique est formé d'un réseau de polymère réticulé immergé dans un solvant de faible masse molaire.*

*Le but de cette étude est de déterminer les diagrammes de phases des systèmes réseaux de copolymères/cristal liquide et de vérifier le comportement thermodynamique de ces derniers. Pour cela, une étape préliminaire indispensable est de présenter le mode opératoire de préparation des réseaux de copolymères chimiquement bien définis. En outre, nous présentons dans ce chapitre les différents matériaux utilisés et la technique de préparation de ces réseaux*



## 2.1 Introduction :

Précédemment, on a défini un gel comme étant un réseau tridimensionnel de polymère retenant un liquide. Les gels possèdent une propriété commune avec les solides, celle de ne pas s'écouler sous leur propre poids mais aussi une caractéristique des liquides [1], celle de se déformer sous l'effet d'une certaine contrainte.

### ➤ Gels chimiques et gels physiques

Il existe des gels chimiques et des gels physiques. Cette classification s'appuie sur le phénomène de formation du gel et plus particulièrement du réseau de polymères enchevêtrés, que l'on nomme réticulation.

Les gels chimiques se réfèrent bien plus au solide qu'au liquide. Les points de réticulations étant des liaisons covalentes [2-3], elles empêchent ces derniers de se déformer facilement sous l'effet d'une contrainte. Elles sont aussi thermorésistantes et ne peuvent pas se reformer lorsqu'on les coupe.

Dans notre travail, on s'intéresse à l'étude de la cinétique de gonflement et les diagrammes de phases de tels systèmes (réseau de polymère ou de copolymère réticulé immergé dans un solvant de faible masse molaire).

Pour cela, on doit disposer de réseaux de copolymère et de solvants chimiquement bien définis. Par conséquent, dans ce chapitre nous allons présenter les différents matériaux précurseurs (monomères et photo-amorceur) et la technique de préparation de ces réseaux, ainsi que les différents solvants qui seront utilisés pour caractériser les différents gels dans la suite de ce mémoire.

## 2.2 Matériaux utilisés :

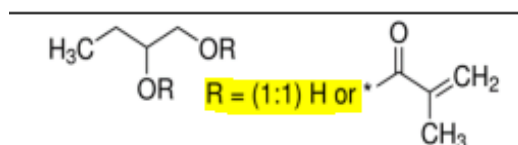
### 2.2.1. Monomères :

- Pour élaborer nos réseaux de copolymères, nous avons utilisé deux monomères monofonctionnels l'Hydroxy-Butyl-Méth-Acrylate, noté (HBMA) et le 2-Ethyl-Hexyl-Acrylate (EHA). L'agent réticulant utilisé est le monomère di-fonctionnel le Poly-Propylène-Glycol-Di-Acrylate (PPGDA).
- Comme photo amorceur nous avons utilisé le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phenyl-propane-1-one (Darocur1173).

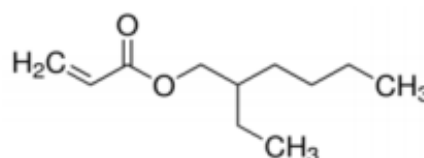
Dans ce qui suit, nous allons présenter les structures chimiques des matériaux précurseurs contenus dans une solution photo-réactive pour la synthèse des réseaux de copolymères.

✓ *Monomères monofonctionnels :*

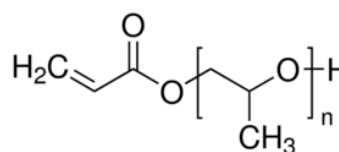
**Monomère 1 :** Hydroxy-Butyl-Méth-Acrylate (HBMA)



**Monomère 2 :** 2-Ethyl-Hexyl-Acrylate (EHA)

✓ *Agent réticulant :***Poly-Propylene-Glycol-Di-Acrylate (PPGDA)**

- **Structure (optionnelle)**

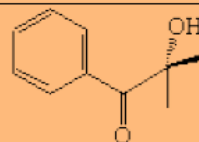


- **Formule moléculaire**

**2.2.2. Photo amorceur :**

On utilise le 2-Hydroxy-2-Méthyl-1-Phényl-Propane-1-one, appelé Darocur 1173 pour initier la réaction de photo polymérisation radicalaire.

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

**2.2.3. Solvant :**

Le solvant utilisé dans notre étude est le 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényl **5CB**. C'est un cristal liquide nématique thermo trope fournis par Sigma Aldrich.

• Formule moléculaire

C<sub>18</sub>H<sub>19</sub>N

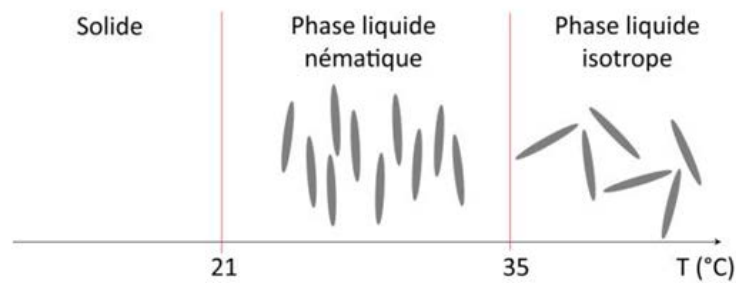
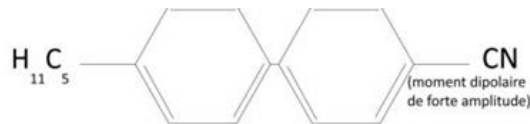
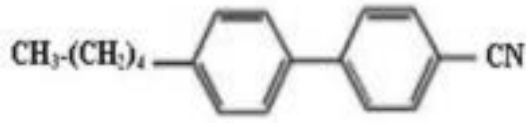


Figure 2.1 : Les différentes phases du 5CB en fonction de la température

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

Nous avons utilisé, pour la préparation des réseaux de copolymères [3], la chambre réactionnelle UV qui est représentée dans la figure ci-dessous :



Figure 2.2 : Dispositif de photo-polymérisation UV

### 2.3.1. Chambre de polymérisation (ou chambre réactionnelle) :

La chambre de polymérisation [4-9] est constituée d'un boîtier en verre, percés de deux trous 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 2.3.a).

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.

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 d'environ 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 2.3.b).



Figure 2.3.a : Boîtier réactionnel



Figure 2.3.b : Porte échantillon en téflon

Figure 2.3 : 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 [13], ayant une longueur d'onde caractéristique  $\lambda = 365 \text{ nm}$  et une intensité  $I_0 = 1,5 \text{ mW/cm}^2$  (figure 2.4).



Figure 2.4 : Lampe U V type Philips TL08

## 2.4 Synthèse des réseaux de copolymères HBMA/EHA :

### 2.4.1. Composition des solutions photo-réactives :

Nous avons commencé par la préparation des solutions photo-réactives qui sont constituées de trois éléments, à savoir deux monomères monofonctionnels HBMA et EHA, l'agent réticulant le PPGDA et le photo-amorceur (Darocur 1173).

Nous avons réalisé cette synthèse en masse (sans l'ajout de solvant) puisque le HBMA et le EHA sont liquides.

Nous avons fait varier la concentration en agent réticulant (PPGDA) pour étudier l'influence de l'architecture du réseau sur le gonflement.

### 2.4.2. Préparation des échantillons :

La préparation des mélanges de copolymère ont été réalisées à partir des quantités de monomères données dans les tableaux ci-dessous. Les quantités de monomères ont été variées, tandis que la quantité de photo-amorceur a été fixée à la valeur de 0,5% en masse.

Dans cette étude, on s'est intéressé d'une part à l'effet de l'agent réticulant sur l'architecture du réseau et d'autre part, à l'effet de la composition du mélange HBMA-co-EHA. A cet effet, notre objectif est d'étudier le comportement du mélange de ces matériaux sur les diagrammes de phases.

Masse (%) HBMA	Masse (%) EHA	Masse (%) PPGDA	Masse (%) Darocur
20	80	1	0.5
20	80	2	0.5
20	80	3	0.5

Masse (%) HBMA	Masse (%) EHA	Masse (%) PPGDA	Masse (%) Darocur
80	20	1	0.5
80	20	2	0.5
80	20	3	0.5

**Tableau 2.1 :** Liste des différentes formulations photo-réactives en vue de la synthèse de réseaux de copolymères de type isotrope

### 2.4.3. Matériaux utilisés dans la préparation des échantillons :

Les six mélanges ainsi obtenu ont été mis dans des piluliers enrobés de para-film pour empêcher l'évaporation des monomères et ainsi obtenir un changement de la composition du mélange. Ensuite, ces piluliers sont enrobés de papier aluminium pour les protéger de la lumière qui risque de déclencher la photo-polymérisation. Enfin, ces piluliers sont mis sur un agitateur pendant une journée pour homogénéiser la solution et ainsi faciliter la polymérisation.



**Fig. 2.5.a :** Pilulier



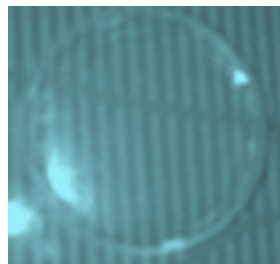
**Fig. 2.5.b :** Balance de précision



**Fig. 2.5.c :** Agitateur mécanique

**Figure 2.5 :** Dispositifs utilisés pour la préparation des mélanges de copolymères

Afin de procéder à l'étape de polymérisation pour obtenir un réseau de copolymère homogène et isotrope, nous avons versé le contenu de chaque pilulier dans un moule de téflon que nous avons placé ensuite dans la chambre réactionnelle sous la lampe U V. La photo ci-dessous (figure 2.6) illustre le réseau de copolymère HBMA-co-EHA/PPGDA obtenu par photo-polymérisation UV.



**Figure 2.6 :** Réseau de copolymère synthétisé par photo polymérisation (pastille)

## 2.5 Analyse spectroscopique à transformée de Fourier (FTIR) :

### 2.5.1. Définition :

Une spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique utilisée pour obtenir les spectre d'absorption, d'émission, la photoconductivité ou la diffusion Raman dans l'infrarouge d'un échantillon solide, liquide ou gazeux.

Un spectromètre FTIR permet de collecter simultanément les données spectrales sur un spectre large. Ceci lui confère un avantage significatif sur les spectromètres à dispersion qui ne peuvent mesurer l'intensité que dans une gamme réduite de longueurs d'onde à un instant donné.

Il 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. Le spectromètre infrarouge utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est le modèle Agilent Technologies – Cary 640 FTIR (Figure 2.7).



Figure 2.7 : Spectromètre infrarouge a transformée de Fourier (FTIR).

### 2.5.2. Principe :

- **Le but** de toute spectroscopie d'absorption (FTIR, ultraviolet-visible (UV-Vis)...) est de mesurer la quantité de lumière absorbée par un échantillon, en fonction de la longueur d'onde.
- **Le principe** de la spectroscopie par transformée de Fourier est une façon moins intuitive d'obtenir la même information. Plutôt que d'illuminer l'échantillon avec un faisceau de lumière monochromatique, cette technique utilise un faisceau contenant une combinaison de multiples fréquences de la lumière, et on mesure l'absorption par l'échantillon. Le faisceau est ensuite modifié pour contenir une combinaison de fréquences différentes, on mesure de nouveau l'absorption par l'échantillon et l'opération est répétée de nouveau, de multiple fois. Une fois toutes les données acquises, un ordinateur prend toutes ces données et calcule à rebours pour en déduire l'absorption à chaque longueur d'onde.

- 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.

### 2.5.3. Applications :

La spectroscopie FTIR peut être utilisée dans toutes les applications où un spectromètre à dispersion était utilisé par le passé. De plus, les avantages multiplexe et de débit ont pu ouvrir de nouveaux domaines d'application. On peut par exemple citer :

- La chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie infrarouge (GC-IR), où un chromatographe en phase gazeuse est utilisé pour séparer un mélange. Les fractions contenant un seul composé sont alors dirigées vers un spectromètre FTIR, pour déterminer le spectre infrarouge de l'échantillon. Cette technique est complémentaire avec la chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (GC-MS). La méthode GC-IR est particulièrement utile pour identifier des isomères, qui par définition ont la même masse. L'avantage-clé de la méthode GC-IR est que l'interférogramme peut être saisi dans un temps très bref, typiquement moins d'une seconde. La spectroscopie FTIR a aussi été utilisée pour analyser des fractions en sortie de chromatographie en phase liquide [18].
- La thermogravimétrie-spectrométrie infrarouge (TG-IR) : le spectre IR des gaz émis lors de la décomposition thermique est obtenu en fonction de la température [19]. Le micro-échantillonnage (de très petits échantillons), comme en analyse médico-légale, peuvent être examinés à l'aide d'un microscope infrarouge dans la chambre de mesure. Une image de la surface peut alors être obtenue par balayage [9]. On peut également citer dans ce cas la caractérisation par FTIR de toiles de maître [10].

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

### 2.6.1. Suivi de la cinétique de polymérisation :

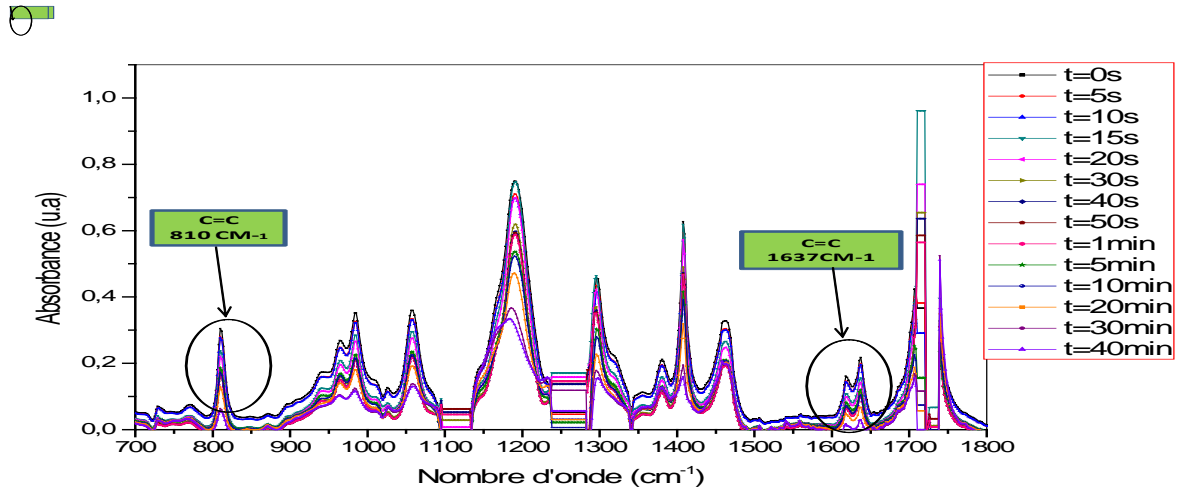
- 2.6.1.1. Cas du mélange de poly (20%HBMA/80%EHA/PPGDA) :

Pour le mélange 20%HBMA/80%EHA nous avons utilisé trois différents pourcentages d'agent réticulant PPGDA. Le but de cette partie de travail est d'étudier l'influence de l'agent réticulant sur le taux de conversion des monomères en un réseau solide, afin d'éviter la présence de monomères ou d'oligomères qui resteront piégés dans la matrice copolymère.



**a. Cas de 1%PPGDA :**

La figure 2.8 représente le spectre infrarouge correspondant au suivi cinétique de la réaction de photo-polymérisation du mélange 20%HBMA/80%EHA/1%PPGDA sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV appliquée. Les spectres infrarouge sont relevés entre  $t = 0$  et  $t = 40$  minutes, c'est-à-dire jusqu'à la conversion totale des monomères présents dans la solution initiale en un réseau.



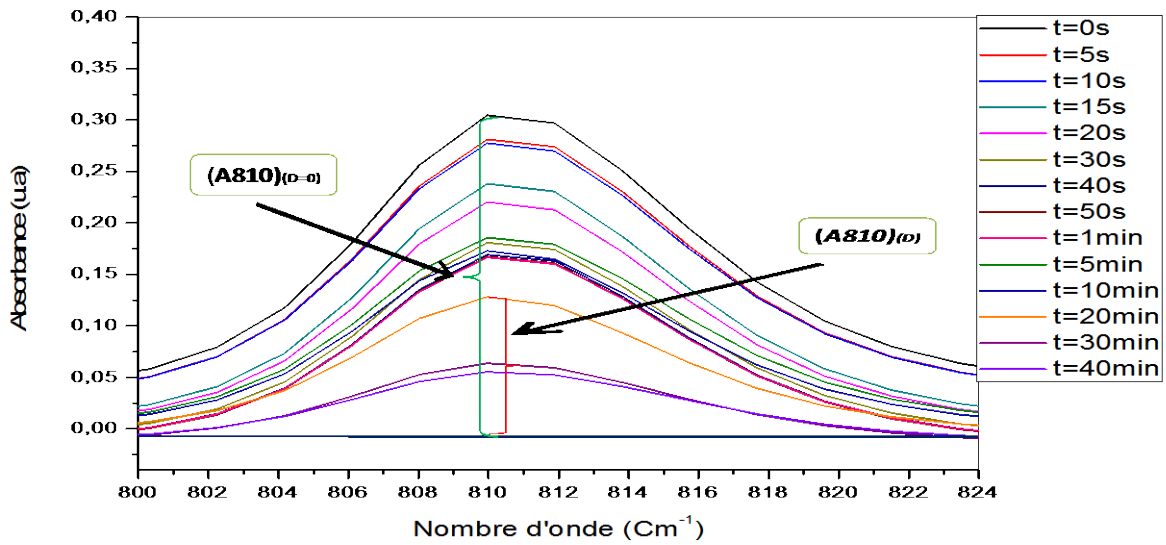
**Figure 2.8 :** Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange de poly (20%HBMA/80%EHA/1%PPGDA)

Nous nous sommes intéressées au spectre dans la bande  $700\text{-}1800\text{cm}^{-1}$  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  $810$  et à  $1637\text{cm}^{-1}$ .

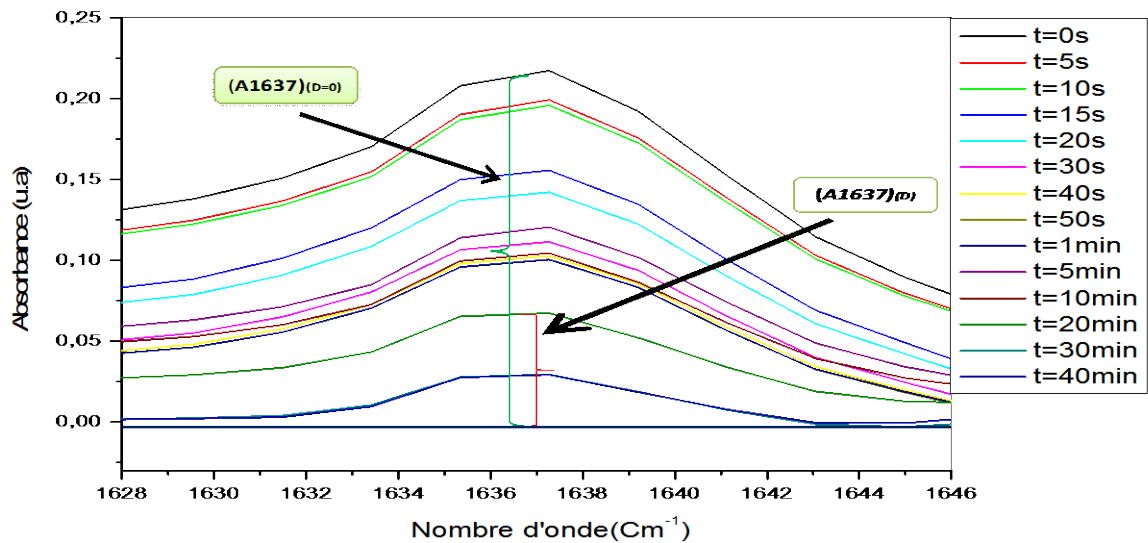
L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée toutes les 5 secondes pendant une minute, puis toutes les 5 minutes jusqu'à 40 minutes.

Les figures 2.9 et 2.10 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  $810$  et  $1637\text{cm}^{-1}$ .

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.



**Figure 2.9 :** Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly (20%HBMA/80%EHA/1%PPGDA) à 810 cm-1



**Figure 2.10 :** Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly (20%HBMA/80%EHA/1%PPGDA) à 1637 cm<sup>-1</sup>

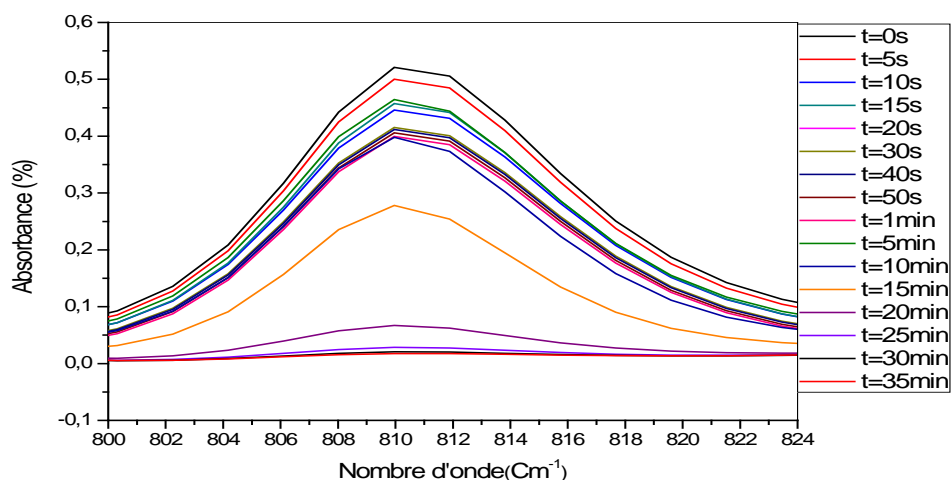
D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance  $A$  d'une espèce à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration molaire de cette espèce. Lorsqu'on applique une dose  $D$ , sa disparition peut être évaluée par le taux de conversion :

$$\tau(\%) = 100 \times \frac{(1-A(810)_D)}{A(810)_{D=0}} \quad (2.1)$$

La faible amplitude du pic observé correspond à  $t = 40$  min, indique qu'il reste une petite quantité de monomères et d'oligomères restant à l'état liquide. Le taux de conversion obtenu est de 70.3 %, indiquant que la conversion n'est pas totale.

### b : Cas de 2% de PPGDA

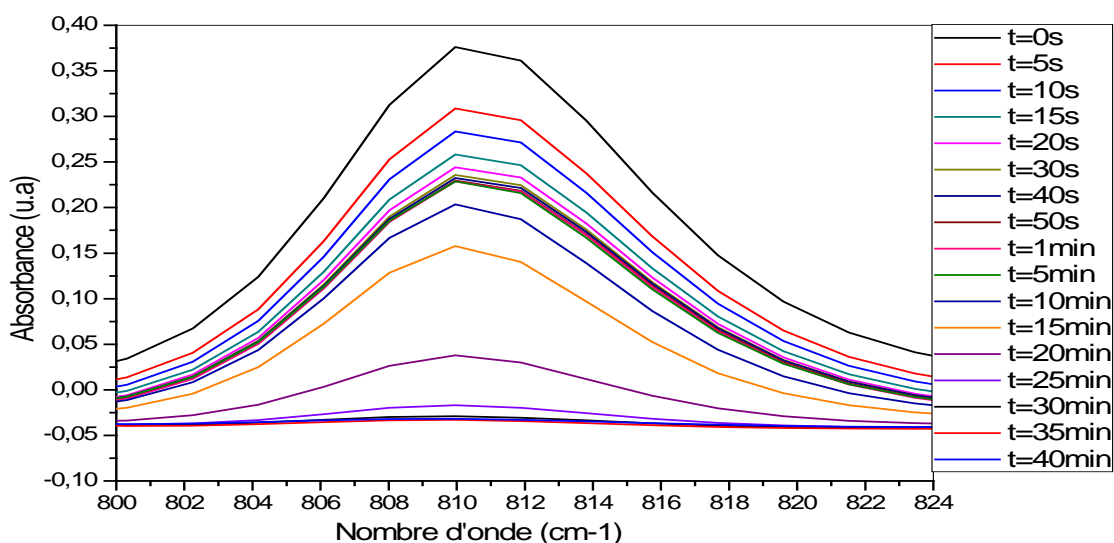
Dans les cas qui suivent, nous nous sommes intéressés seulement à la bande  $810\text{ cm}^{-1}$ , puisque les deux bandes donnent le même résultat. La figure 2.11 représente un agrandissement de la courbe du suivi de la cinétique de photo polymérisation de la solution réactive sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV pour la bande  $810\text{ cm}^{-1}$ . Le taux de conversion obtenu dans ce cas-là est de 79,8%, indiquant que la conversion n'est pas totale.



**Figure 2.11 :** Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly (20% HBMA/80% EHA/2% PPGDA) à  $810\text{ cm}^{-1}$

### c : Cas de 3% de PPGDA

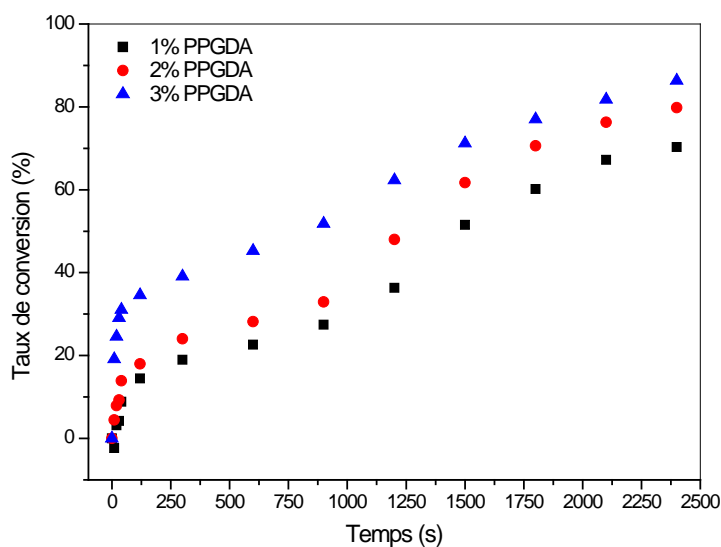
La figure 2.12 représente un agrandissement du spectre infrarouge correspondant au suivi cinétique de la réaction de photo polymérisation du mélange 20% HBMA/80% EHA/3% PPGDA. Le taux de conversion obtenu est de 86.35 %, indiquant une conversion plus importante que celles des deux autres cas précédents.



**Figure 2.12** : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly (20%HBMA/80%EHA/2%PPGDA) à  $1637\text{ cm}^{-1}$

En comparant ces trois résultats, on constate que lorsque la concentration en agent réticulant augmente, le taux de conversion augmente en fonction du temps.

Pour mieux vérifier l'effet de la concentration sur le temps de conversion, nous avons représenté ce phénomène en illustrant les courbes de cinétique de conversion des réseaux de 20%HBMA/80%EHA/1%,2%,3%PPGDA en fonction du temps pour les trois concentrations différentes (voir figure 2.13). On constate clairement que la conversion est rapide jusqu'à 5 mn, ensuite elle devient plus lente pour les trois réseaux réticulés à 1%, 2% et 3% PPGDA. D'après la figure 2.13, le phénomène est identique pour les trois réseaux.



**Figure 2.13** : Taux de conversion des réseaux (20%HBMA/80%EHA/1% ,2% ,3% PPGDA) en fonction du temps à  $810\text{ cm}^{-1}$

Par ailleurs, le réseau réticulé à 3%PPGDA possède un taux de conversion plus important que celui des deux autres et par conséquent, une conversion quasi complète.

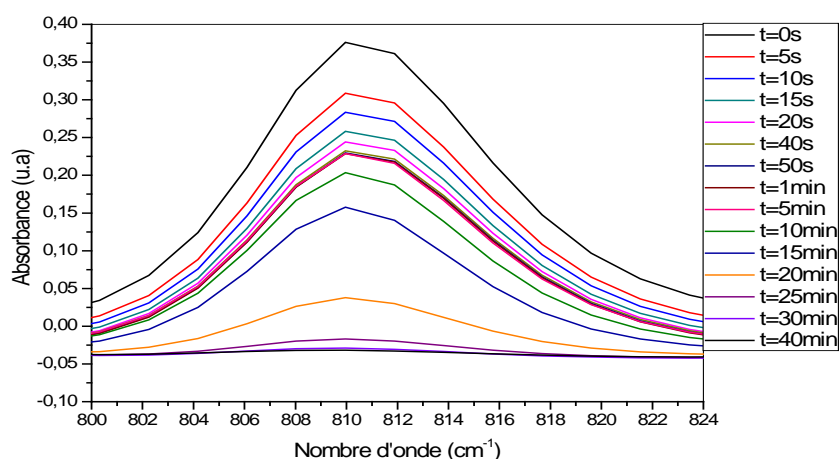
Pour ces trois réseaux on observe une cinétique moins rapide d'une part et d'autre part, le palataux n'est pas atteint, ce qui implique qu'après 40 min la conversion n'est pas totale. Cela est dû à la structure de monomère HBMA qui contient deux groupes (C=C) tandis que le EHA contient un seul.

### 2.6.1.2. Cas de système poly (80%HBMA/20%EHA/PPGDA) :

Pour ce mélange, nous avons utilisé les mêmes concentrations en agent réticulant.

#### a : Cas de 1% de PPGDA

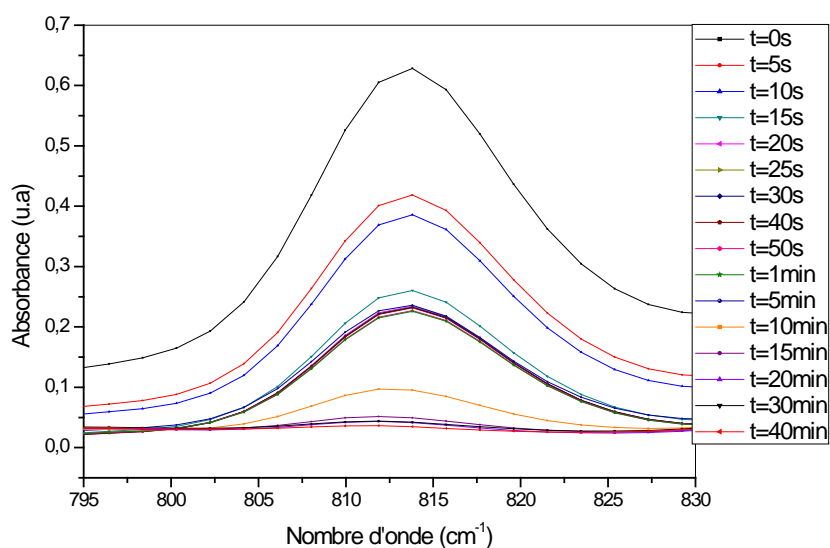
La figure 2.14 représente un agrandissement du spectre infrarouge correspondant au suivi cinétique de la réaction de photo polymérisation du mélange 20%HBMA/80%EHA/3%PPGDA. Le taux de conversion obtenu est de 97,68 %, indiquant une quasi-totalité de la polymérisation.



**Figure 2.14 :** Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly (80%HBMA/20%EHA/1%PPGDA) à 810  $\text{cm}^{-1}$

#### b. Cas de 2% de PPGDA

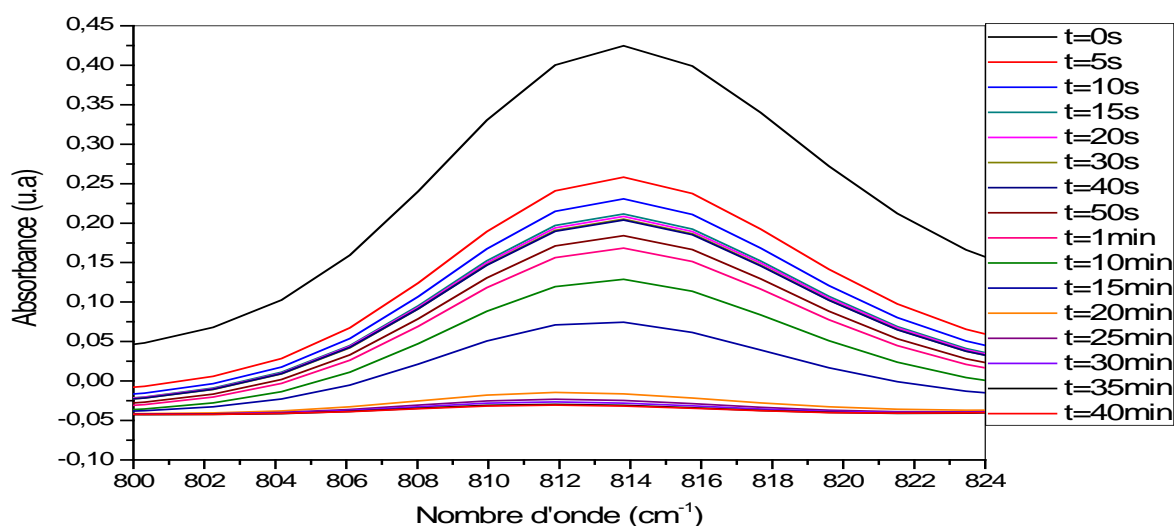
La figure 2.15 représente un agrandissement du spectre infrarouge correspondant au suivi cinétique de la réaction de photo polymérisation du mélange 80%HBMA/20%EHA/2%PPGDA. Le taux de conversion obtenu est de 98,38 %, indiquant une quasi-totalité de la polymérisation.



**Figure 2.15** : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly (80%HBMA/20%EHA/2%PPGDA) à  $810\text{ cm}^{-1}$

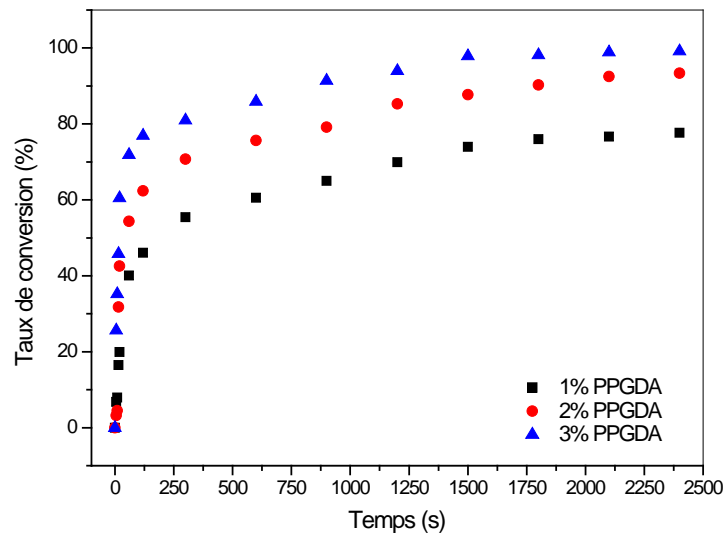
### b : Cas de 3% de PPGDA

La figure 2.16 représente un agrandissement du spectre infrarouge correspondant au suivi cinétique de la réaction de photo polymérisation du mélange 80%HBMA/20%EHA/3%PPGDA. Le taux de conversion obtenu est de 99,16 %, indiquant une conversion quasi-total des monomères.



**Figure 2.16** : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique du mélange de poly (80%HBMA/20%EHA/3%PPGDA) à  $814\text{ cm}^{-1}$

Les trois résultats obtenus montrent que lorsque la concentration en agent réticulant augmente, le temps de conversion décroît en fonction du temps.



**Figure 2.17 :** Taux de conversion des réseaux (80%HBMA/20%EHA/1% ,2% ,3% PPGDA) en fonction du temps à  $810 \text{ cm}^{-1}$

La figure 2.17 illustre les courbes de cinétique de conversion des réseaux de 80%HBMA/20%EHA/1%,2%,3%PPGDA en fonction du temps pour les trois concentrations différentes. Le même phénomène est observé que celui du cas précédent, c'est-à-dire que la conversion est rapide jusqu'à 5 mn, ensuite elle devient plus lente pour les trois réseaux réticulés à 1%, 2% et 3%PPGDA. D'après la figure 2.17, le phénomène est identique pour les trois réseaux.

Par ailleurs, le réseau réticulé à 3%PPGDA possède un taux de conversion plus important que les deux autres et par conséquent, une conversion quasi complète.

## 2.7 Conclusions :

Nous pouvons conclure que le taux de conversion des monomères augmente d'une part, avec l'augmentation de la concentration en agent réticulant PPGDA et d'autre part, avec l'augmentation de la proportion du EHA par rapport à celle du HBMA. Le premier résultat provient du fait que le réseau le plus dense contient plus de monomères di-fonctionnels qui favorisent la formation de la matrice copolymère. Le second résultat se déduit du fait que la formule chimique de l'acrylate EHA favorise la conversion beaucoup plus que celle du méthacrylate HBMA.

*Références bibliographiques*

---

- [1] W. Broslow, *Macromolecules*, 4, 742 (1971).
- [2] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/EPA%20Chemicals%20under%20the%20TSCA>
- [3] Bingham, E.; Cohrssen, B.; Powell, C.H.; *Patty's Toxicology Volumes 1-9* 5th ed. John Wiley & Sons. New York, N.Y. (2001)., p. V6 599.
- [4] M. Ilavsky, K. Bonchal, K. Dusek, *Makromo. Chem. Phys.*, 190, 883 (1989).
- [5] B. Erman, J. Mark, « *Structure and Properties of Rubber Like Networks* », Oxford University Press : New York (1997).
- [6] <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/source/OSHA%20Chemical%20Sampling%20Information>
- [7] Lyman WJ; p. 31 in *Environmental Exposure From Chemicals Vol I*, Neely WB, Blau GE, eds, Boca Raton, FL: CRC Press (1985)
- [8] Lewis, R.J. *Sax's Dangerous Properties of Industrial Materials*. 9th ed. Volumes 1-3. New York, NY: Van Nostrand Reinhold, 1996., p. 1801
- [9] Bingham, E.; Cohrssen, B.; Powell, C.H.; *Patty's Toxicology Volumes 1-9* 5th ed. John Wiley & Sons. New York, N.Y. (2001)., p. V6 600
- [10] Van Der Walle HB et al; *Contact Dermatitis* 9(1): 10-20 (1983)
- [11] Collings, Peter J.; Hird, Michael (1997). Gray, George William; Goodby, J. W.; Fukuda, A., eds. *Introduction to Liquid Crystals: Chemistry and Physics*. Taylor and Francis Ltd. ISBN 0-7484-0643-3.
- [12] Gray, George William (January 1998). "Reminiscences from a life with liquid crystals". *Liquid Crystals*. 24 (1): 5–14. doi:10.1080/026782998207523.
- [13] Gray, George William; Harrison, Ken J.; Nash, J A. (1973). "New family of nematic liquid crystals for displays". *Electronics Letters*. 9 (6): 130–131. doi:10.1049/el:19730096
- [14] MALTEN KE ET AL; *CONTACT DERMATITIS* 5 (3): 178-84 (1979).



## *Chapitre 3*

# *Cinétique de gonflement du système HBMA- EHA-PPGDA/5CB*

---

# *Chapitre 3*

## *Cinétique de gonflement du système HBMA-EHA- PPGDA/5CB*

*Avant-propos : Dans le précédent chapitre, nous avons élaboré les échantillons modèles pour les caractériser par gonflement.. Nous avons ensuite étudié le phénomène de photo polymérisation en fonction de la densité de réticulation et de la concentration du mélange du copolymère. Dans ce chapitre, nous présentons l'étude des propriétés thermodynamique du système HBMA/EHA/PPGDA-5CB par gonflement.*

### 3.1 Introduction :

Le volume du réseau de copolymères change leur comportement à des stimuli externes tels que, la composition du solvant [1], l'irradiation de la lumière [2], le pH [3-4], la température [5-6], et le champ électrique [7-8]. Ces copolymères sont utilisés dans divers domaines, à savoir les médicaments à libération contrôlée, la biotechnologie [9-10], la médecine, la robotique, etc.



Figure 3.1.a : Médicament à libération contrôlée



Figure 3.1.b : Implant médicale

Figure 3.1 Exemple d'utilisation de copolymères

Dans la littérature, les copolymères à base des monomères Hydroxy-Butyl-Méth-Acrylate (HBMA) et 2-Ethyl-Hexyl-Acrylate (EHA) ont fait l'objet de très peu d'étude. Ils sont connus par leur transparence et leur résistance à la rupture et l'élasticité. Dans le but de comprendre le rôle des interactions de type isotrope sur les processus de gonflement, nous avons réalisé des mesures de gonflement de ces réseaux dans le cristal liquide 5CB ainsi que les diagrammes de phases de ces systèmes.

### 3.2 Présentation du mode opératoire :

#### 3.2.1. Dispositif utilisé :

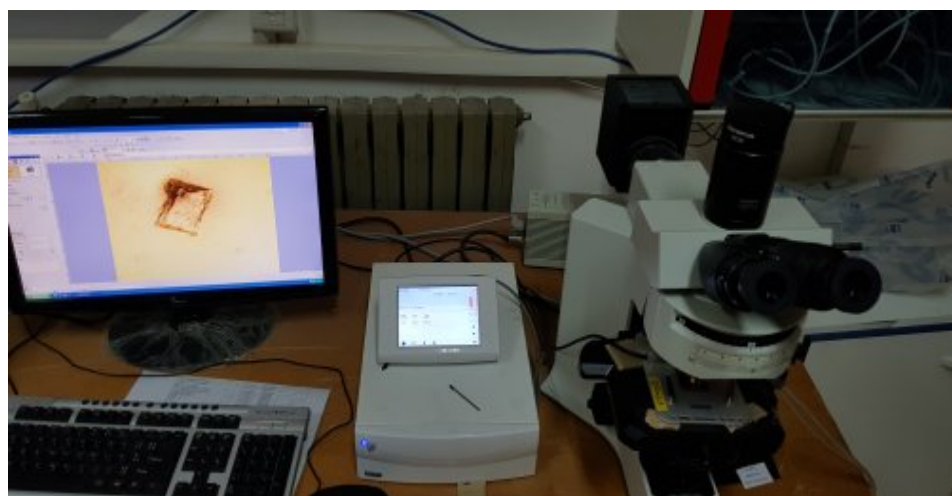


Figure 3.2 : Dispositif utilisé pour l'étude du gonflement des réseaux de copolymères dans le 5CB

Pour l'étude de gonflement des réseaux de poly (HBMA/EHA/PPGDA), nous avons procédé à une caractérisation sous microscopie optique en fonction de la température. Le dispositif est équipé d'une platine de chauffage et de refroidissement Linkam THMS, dont la température est contrôlée par un programmeur de température TMS92 (voir figure 3.2).

### 3.2.2. Technique utilisée :

L'étude porte sur la caractérisation des réseaux de poly (HBMA/EHA/PPGDA) sous microscopie optique en mesurant le rapport des dimensions des échantillons gonflés et initial à sec. On considère de très petits échantillons de forme carrée, de l'ordre de 1mm de côté et une épaisseur de l'ordre de 150  $\mu\text{m}$ , coupés à partir des pastilles obtenues par polymérisation radicalaire. Ces derniers sont mis dans une petite capsule contenant une goutte de cristal liquide 5CB. Cette capsule est placée dans la platine de chauffage et de refroidissement, dont la température est contrôlée par le programmeur de température. Cette analyse est basée sur l'observation oculaire des différentes transitions qui ont lieu lorsque l'échantillon est chauffé.

## 3.3 Résultats et discussions :

### 3.3.1. Protocole expérimental :

Les mesures des dimensions des échantillons gonflés en fonction de la température se font suivant une rampe de température de 5°C par minute. Chaque palier de température correspond à un équilibre thermodynamique. Les mesures des dimensions correspondantes à une température désirée se font à l'aide de photos prises d'un appareil photos appartenant au dispositif de mesures. Les résultats sont ensuite traités par le logiciel Image-Pro Express 6.0 qui permet de calculer les côtés moyens de l'échantillon.

### 3.3.2. Mesure du taux de gonflement :

On définit la valeur  $\lambda$  qui est la moyenne des six rapports des dimensions dans l'état gonflé (figure 3.4.1.b) sur celles dans l'état initial à sec (figure 3.4.1.a). La valeur  $\lambda$  que l'on mesure représente le taux de gonflement unidirectionnel, qui est en fait la racine cubique du taux de gonflement.

$$\lambda = Q^{1/3} = \frac{1}{6}(\lambda_a + \lambda_b + \lambda_c + \lambda_d + \lambda_e + \lambda_f) \quad (3.1)$$

$$\lambda = Q^{1/3} = \frac{1}{6}\left(\frac{a_1}{a_0} + \frac{b_1}{b_0} + \frac{c_1}{c_0} + \frac{d_1}{d_0} + \frac{e_1}{e_0} + \frac{f_1}{f_0}\right) \quad (3.2)$$

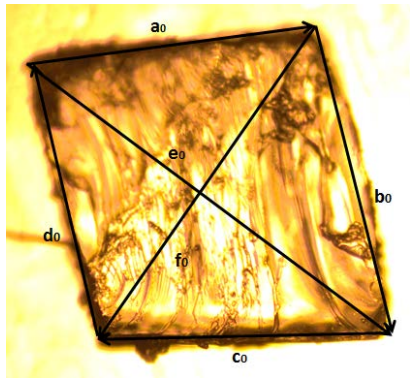


Figure 3.3.a : Etat sec

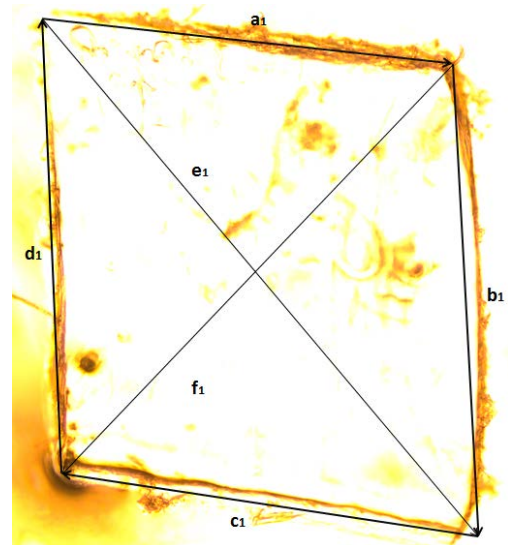


figure 3.3.b : Etat gonflé

Figure 3.3 : Photos d'un échantillon de HBMA/EHA/PPGDA à l'état sec a (état initial) et à l'état d'équilibre thermodynamique b

L'échantillon gonfle de la même façon dans toutes les directions du fait de l'isotropie du réseau de copolymère, ainsi le taux de gonflement est identique suivant les trois directions de l'espace  $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z$  (figure 3.3). Les courbes de gonflement ont été obtenues en soumettant aux échantillons des rampes de température en escalier (en montée). Pour chaque système, plusieurs échantillons ont été systématiquement mesurés et les courbes présentées dans la suite de ce chapitre représentent en fait la moyenne de résultats obtenus sur plusieurs échantillons différents (trois au minimum) préparés et analysés dans les mêmes conditions.

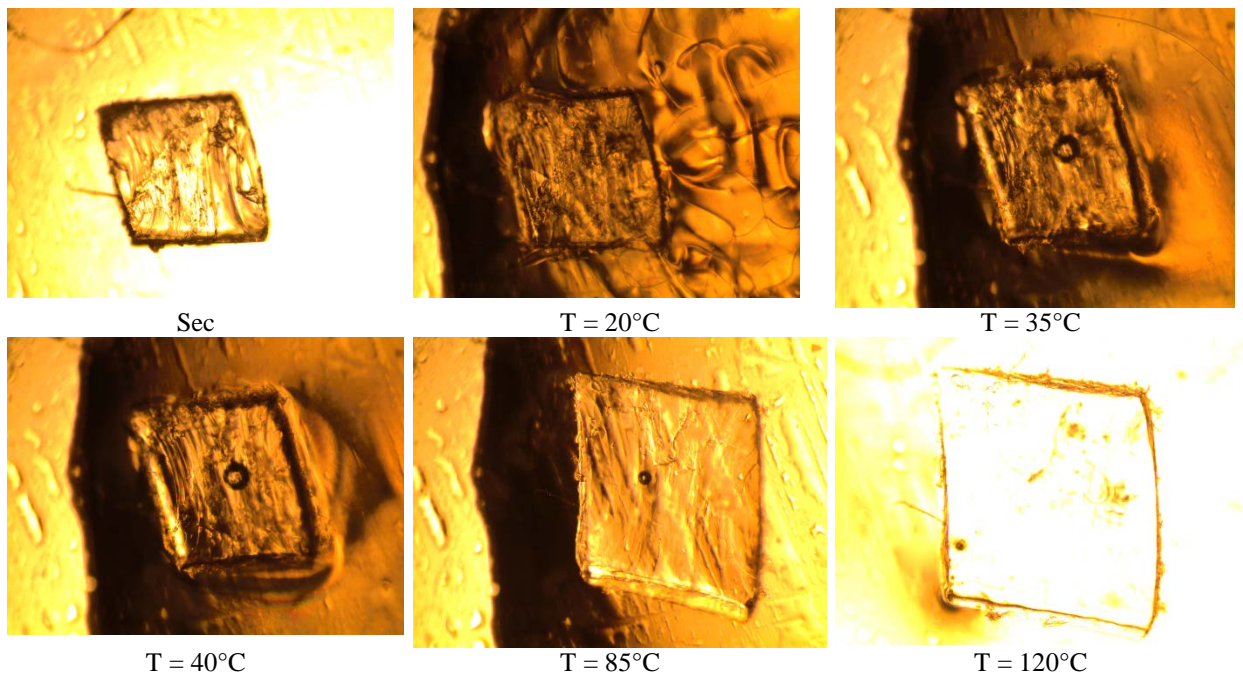


Figure 3.4 : Photos de cinétique de gonflement à l'équilibre, du système HBMA/EHA/5CB en fonction de la température.

La figure 3.5 illustre les photos du copolymère HBMA/EHA/PPGDA gonflé dans le cristal liquide 5CB, à différentes températures.

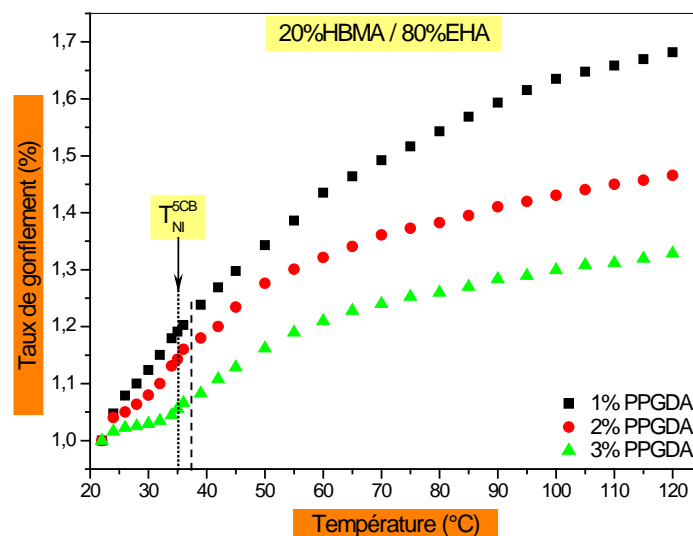
Chaque photo illustre un état d'équilibre pour une température donnée. On constate qu'à partir de  $T = 35,5^{\circ}\text{C}$ , qui représente la température nématique-isotrope du cristal liquide 5CB, l'échantillon commence à gonfler considérablement. En dessous de cette dernière, l'échantillon gonfle très peu.

### 3.4 Etude du système HBMA/EHA/PPGDA-5CB

#### 3.4.1. Effet de la densité de réticulation sur le taux de gonflement

##### ▽ 3.4.1.1. Cas du réseau 20%HBMA/80%EHA/PPGDA :

Pour illustrer l'influence du taux de réticulation du monomère PPGDA sur le comportement de la cinétique de gonflement du réseau de copolymère (HBMA-co-EHA), nous avons représenté sur la figure 3.5, les courbes expérimentales de cinétique de gonflement du réseau de copolymère gonflé dans le 5CB en fonction de la température pour trois concentrations différentes de l'agent réticulant PPGDA en variant la température de  $22^{\circ}\text{C}$  à  $120^{\circ}\text{C}$ , suivant une rampe de température de  $5^{\circ}\text{C}$  par minute.



**Figure 3.5 :** Comportement du gonflement des systèmes 20%HBMA/80%EHA/PPGDA-5CB en fonction de la température et de la densité de réticulation.

Le trait vertical en pointillé sur ce graphe représente la température de transition de phase nématique-isotrope  $T_{NI}^{5CB} = 35,5^{\circ}\text{C}$ . Il est intéressant de constater qu'au tour de la  $T_{NI}^{5CB}$ , le taux de gonflement est important pour les deux réseaux réticulés à 1% et 2%, alors que celui à 3% est faible. Au-delà de cette température, les trois réseaux gonflent considérablement. A la température limite de chauffe  $T = 102^{\circ}\text{C}$ , les trois réseaux n'ont toujours pas atteint leur gonflement maximum, c'est-à-dire l'équilibre thermodynamique. Les valeurs du taux de gonflement des réseaux réticulés

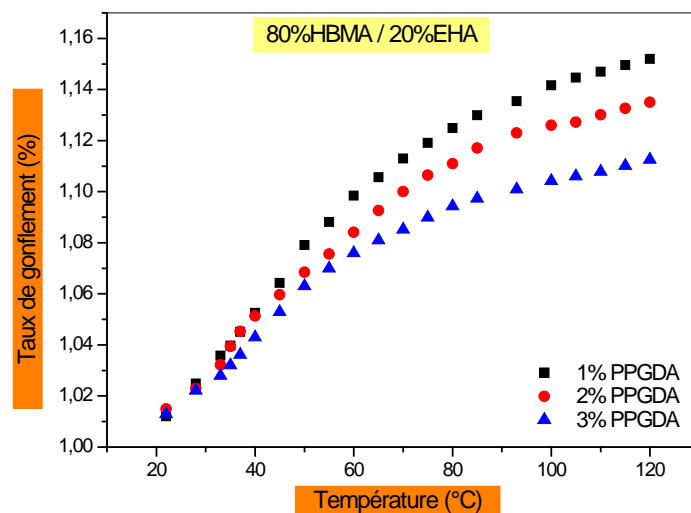
à 1%, 2% et 3% sont 1,681, 1,465 et 1,328 respectivement. Ceci s'explique du fait que le réseau le plus lâche possède un nombre de nœuds de réticulations réduit (espace entre deux nœuds de réticulation est plus important) par rapport aux autres réseaux plus denses, ce qui implique un espace inter-réticulaire plus important. Par ailleurs, les deux autres réseaux présentent un gonflement moins important que le précédent, d'où un espace inter-réticulaire réduit.

On peut en déduire de ces trois courbes que le taux de gonflement est proportionnelle à la température et inversement proportionnelle à la concentration en agent réticulant.

Ce phénomène nous suggère que le 5CB dans sa phase isotrope est un bon solvant pour ce réseau que dans sa phase nématique.

#### ∇ 3.4.1.2. Cas du réseau 80%HBMA/20%EHA/PPGDA :

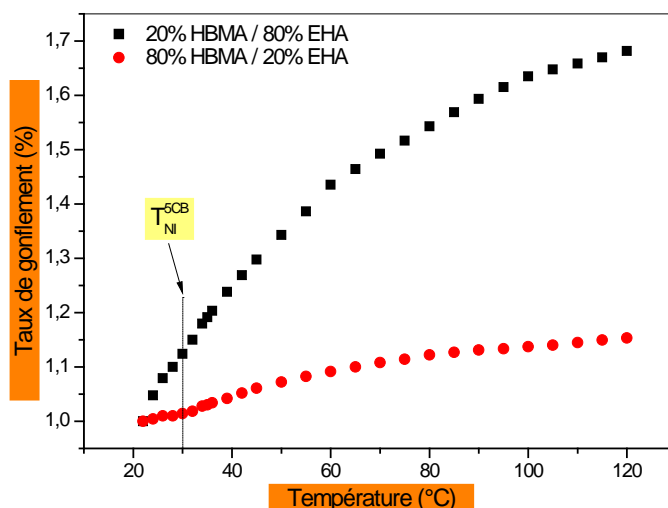
Dans le cas des réseaux 80%HBMA/20%EHA réticulés à 1%, 2% et 3%, la figure 3.8 illustre le même comportement des trois réseaux. Les valeurs du taux de gonflement obtenus à  $T = 120^{\circ}\text{C}$  pour 1%, 2% et 3% sont respectivement 1,152, 1,135 et 1,112. Ces résultats montrent clairement que le taux de gonflement diminue par rapport aux résultats précédents. Donc, on peut affirmer que la composition du mélange initial du copolymère influe considérablement sur le taux de gonflement. Pour obtenir un meilleur résultat, nous avons intérêt, d'une part à élaborer des réseaux de copolymères de faible proportion en monomère HBMA par rapport au monomère EHA et d'autre part, à utiliser aussi de faible quantité de réticulant PPGDA.



**Figure 3.8** Comportement du gonflement des systèmes 80%HBMA/20%EHA/PPGDA-5CB en fonction de la température et de la densité de réticulation.

### 3.4.2. Etude de l'influence de la composition du mélange du copolymère

Pour mieux observer l'influence de la composition du mélange HBMA/EHA, nous avons représenté sur la figure 3.9 les courbes de cinétique de gonflement des deux réseaux pour différentes concentrations des deux monomères monofonctionnels, en maintenant la quantité de l'agent réticulant constante à 1%.



**Figure 3.9** : Influence de la composition du mélange HBMA/EHA/1%PPGDA en fonction de la température.

On observe clairement que la diminution de la quantité du HBMA et l'augmentation de celle du monomère EHA agit considérablement sur le taux de gonflement. L'augmentation de la quantité du monomère EHA augmente le taux de gonflement. De ce fait, on peut dire que le groupement fonctionnel acrylique favorise le gonflement, alors que le groupement fonctionnel méthacrylique défavorise le gonflement.

## 3.5 Diagrammes de phases d'un réseau isotrope dans un solvant nématique

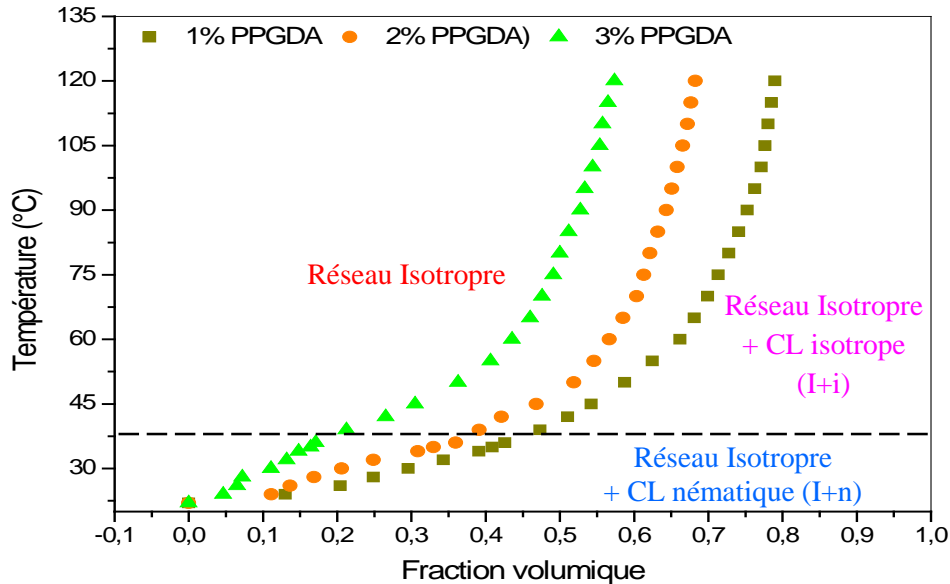
### 3.5.1. Description d'un diagramme de phases caractéristique :

Un diagramme de phase est une illustration graphique représentant les domaines de l'état physique d'un système en fonction de variables choisies. Le cristal liquide possède deux phases différentes dépendant chacune de la température. La température de transition de phase du 5CB est de 35,5°C. En dessous de cette température, le 5CB est dans sa phase nématique et en dessus de celle-ci, il est dans sa phase isotrope.



### ▽ 3.5.1.1. Diagrammes de phases des réseaux 20%HBMA/80%EHA/PPGDA :

Les diagrammes de phases « concentration-température » expérimentaux, nous permettent de connaître la fraction volumique de solvant dans le gel en fonction de la température. Pour réaliser cela, nous mesurons la moyenne des rapports des dimensions du gel gonflés et à l'état sec.



**Figure 3.10 :** Diagrammes de phases expérimentaux du système 20%HBMA-80%EHA-PPGDA/5CB

Le réseau possède une phase isotrope, tandis que le cristal liquide possède deux phases, suivant la température. La figure 3.10 illustre les diagrammes de phases des systèmes 20%HBMA-80%EHA-PPGDA/5CB. On remarque que chaque courbe sépare trois domaines différents. Le premier domaine correspond à la phase isotrope du réseau et la phase nématique du cristal liquide en excès (I+n). Cette phase occupe la partie gauche du diagramme et s'étend sur toute la gamme de température, même en dessous de la température de transition nématique-isotrope du solvant qui correspond ici à  $T_{NI}^{5CB}$ . La partie droite du diagramme de phases possède deux régions. En dessous de la  $T_{NI}^{5CB}$ , le réseau est toujours isotrope et le CL se trouve dans sa phase nématique (I+n). Le gel reste toujours isotrope, car les chaînes de polymères isotropes jouent le rôle d'impuretés qui empêchent la formation d'une phase liquide cristalline stable à l'intérieur du réseau. Au-dessus de la  $T_{NI}^{5CB}$ , le CL devient isotrope et l'on a une seule phase (I+i).

Une analyse détaillée des diagrammes de phases des trois systèmes montre que la miscibilité entre les réseaux et le 5CB diminue quand ce dernier est dans sa phase nématique. Ceci est équivalent à dire, que le taux de gonflement d'un réseau isotrope dans un solvant nématique diminue lorsque le CL est dans sa phase nématique.

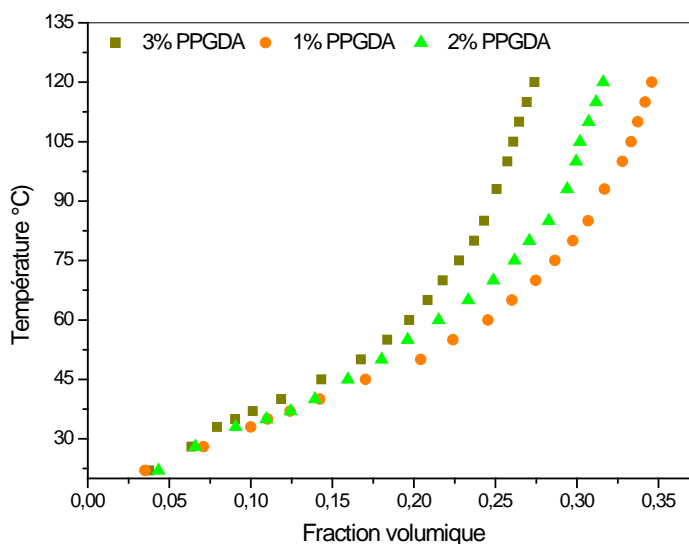
Ce phénomène s'explique que sous la  $T_{NI}$ , le système est composé d'une phase nématique (l'excès de solvant) et d'une phase isotrope (le gel). Le fait que l'une des deux phases soit organisée et que l'autre ne le soit pas, conduit alors à un phénomène d'incompatibilité entre ces deux phases, qui

est principalement d'origine entropique. Ainsi, les molécules de CL gonflant le réseau ont tendance à quitter le réseau et diffuser vers la phase liquide pour établir, en dehors de la matrice, des interactions de type CL dans l'excès de solvant environnant. En revanche, au-dessus de la  $T_{NI}$ , ce phénomène entropique n'existe pas, car les deux phases (gel et solvant) sont isotropes et par conséquent la miscibilité entre les deux phases est favorisée et devient plus importante.

En outre, on observe une augmentation de la fraction volumique du cristal liquide 5CB lorsque la concentration en agent réticulant diminue, ce qui conduit à un gonflement plus important.

### ▽ 3.5.1.2. Diagrammes de phases des réseaux 80%HBMA/20%EHA/PPGDA :

La même constatation est observée dans le cas des réseaux 80%HBMA/20%EHA/1%, 2%, 3%PPGDA. La fraction massique décroît de plus en plus que celles correspondantes aux deux types de réseaux précédents.



**Figure 3.13** : Diagrammes de phases expérimentaux du système 80%HBMA-20%EHA-PPGDA/5CB

A travers cette étude, on peut conclure que le taux de gonflement ne dépend pas seulement de la température et de la concentration du réticulant, mais aussi de la composition du mélange précurseur du copolymère. L'augmentation de la quantité du EHA par rapport à celle du HBMA favorise l'augmentation du gonflement.

## 3.6 Caractérisation thermo-physique par analyse calorimétrique différentielle :

### 3.6.1. Introduction :

L'enthalpimétrie différentielle à balayage « AED » (DSC en anglais) est la méthode couramment employée pour déterminer les transitions thermiques. La DSC est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de la masse d'un échantillon en fonction du temps, pour une température ou un profil de température donné, par la 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 à étudier.



Figure 3.14 : Dispositif de la DSC

### 3.6.2. Principe de la DSC :

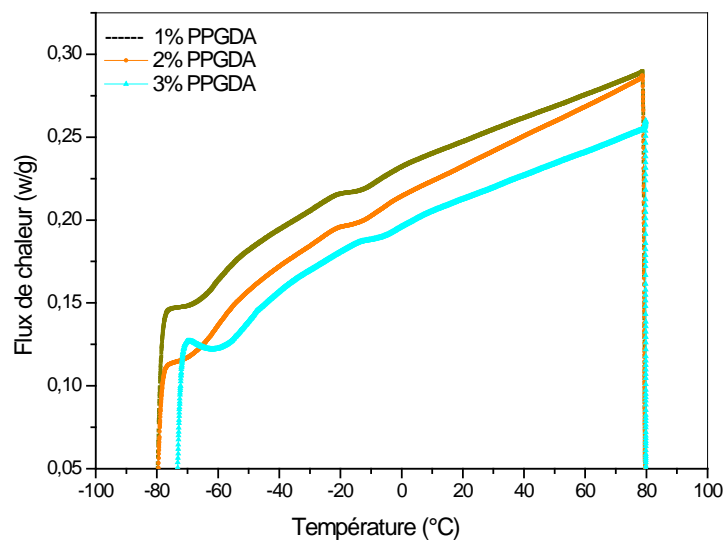
Le principe de la calorimétrie différentielle à balayage repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps de référence inerte appelé témoin, en imposant un programme de température contrôlée. Cette technique est utilisée particulièrement pour les polymères, puisque tout changement de phase se traduit par des changements énergétiques. 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 » (figure 3.14).

### 3.6.3. Etude de l'influence de la concentration du mélange HBMA/EHA et de l'agent réticulant PPGDA sur la température vitreuse :

#### ▽ CAS de 20%HBMA/80%EHA

La figure 3.15 représente trois thermogrammes des réseaux de 20%HBMA/80%EHA/1%, 2%, 3%PPGDA. On distingue une transition vitreuse à  $-54,89^{\circ}\text{C}$  pour le réseau réticulé à 1%PPGDA et à  $-53,68^{\circ}\text{C}$  pour celui réticulé à 2%PPDA et enfin à  $-52,27^{\circ}\text{C}$  pour le réseau réticulé à 3% PPGDA. Ce résultat montre que le premier réseau présente une température de transition vitreuse légèrement inférieure à celle du deuxième et du troisième réseau, ce qui explique que ces deux réseaux cristallisent avant le premier.

Cela nous ramène à dire que la cinétique de gonflement du deuxième et troisième réseau s'arrête avant celle du premier réseau. On conclut que le premier réseau possède un taux de gonflement supérieur à celui du deuxième et ce dernier possède un taux de gonflement supérieur à celui du troisième réseau. Donc, le taux de gonflement est inversement proportionnel à la densité de réticulation.



**Figure 3.15 :** Thermogrammes obtenus pour les matrices de 20%HBMA/80%EHA/1%, 2%, 3%PPGDA

Pour mieux observer le phénomène, un agrandissement a été fait. La figure 3.16 illustre un zoom des thermogrammes des trois réseaux de 20%HBMA/80%EHA/1%, 2%, 3%PPGDA. On observe clairement le décalage de la température de transition vitreuse des trois réseaux. Le réseau réticulé à 1%PPGDA possède la plus faible  $T_g$ , d'où le taux de gonflement le plus élevé. Par contre, le réseau réticulé à 3%PPGDA possède la  $T_g$  la plus élevée, d'où le taux de gonflement le plus faible.

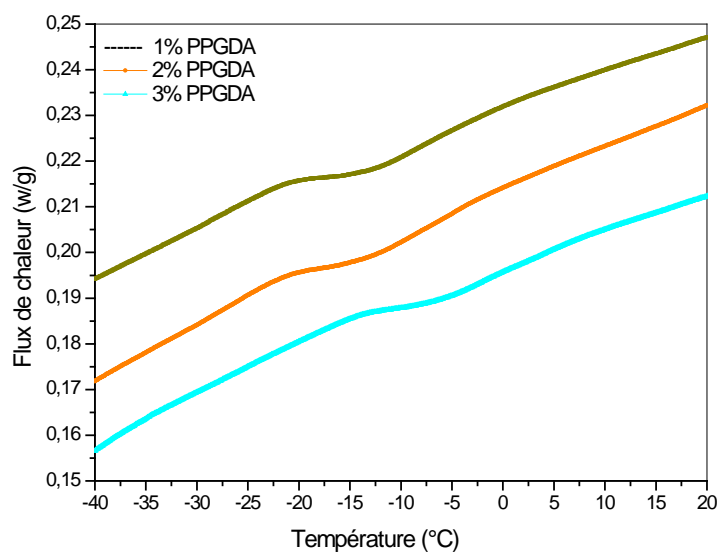


Figure 3.16 : Zoom des thermogrammes obtenus pour les matrices des réseaux 20%HBMA/80%EHA/1%, 2%, 3% PPGDA

### 3.7 Conclusions :

L'analyse quantitative du taux de gonflement des réseaux de copolymères HBMA/EHA en fonction de trois paramètres, à savoir la densité de réticulation en PPGDA, la concentration en monomères monofonctionnels HBMA et EHA et la température nous a amené à conclure que le gonflement est proportionnel à la température et inversement proportionnel au réticulant. En outre, le taux de gonflement augmente avec l'augmentation du EHA et la diminution du HBMA dans la composition du mélange.

L'analyse par DSC nous a permis de compléter l'étude par microscopie optique et de montrer que le réseau le plus lâche, c'est-à-dire 20%HBMA/80%EHA/1%PPGDA possède un gonflement plus important et ce, à cause de ses meilleures propriétés élastiques. En revanche, l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire le maximum de gonflement n'a pas été atteint pour les trois réseaux, et ce, à cause de la température limite fixée par le dispositif expérimental qui est de 120°C.

*Références bibliographiques*

---

- [1] Y. Hirokawa, T. Tanaka, Volume phase transition in anionic gel, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 6379.
- [2] P.L. Ritger, N.A. Peppas, A simple equation for description of solute release. II. Fickian and anomalous release from swellable devices, *J. Controlled Release* 5(1987) 37.
- [3] A.R. Khare, N.A. Peppas, Swelling/deswelling of anionic of anionic copolymer gels, *Biomaterials* 16 (1995) 559.
- [4] C.L. Bell, N.A. Peppas, Poly(methacrylic acid-g-ethylene glycol) hydrogels as pH responsive materials, in: *Biomaterials for Drug and Cell Delivery*, Materials Research Society: Pittsburgh, PA, 1994, pp. 199-204.
- [5] A.S. Hoffman, Application of thermally reversible polymers and hydrogels in therapeutics and diagnostics, *J. Controlled Release* 6 (1987) 297.
- [6] T. Bouchaour, F. Benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, Swelling of crosslinked poly acrylates in isotropic and anisotropic solvents, *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 1-9.
- [7] K. Boudraa, T. Bouchaour, U. Maschke, Swelling of poly(acrylates) interpenetrating polymer networks in isotropic solvents, *International Review of Physics* 1 (5) (2007) 345-349.
- [8] B.Dali Youcef, T. Bouchaour, U. Maschke, Swelling behaviour of isotropic poly(n-butyl acrylate) networks in isotropic and anisotropic solvents, *Macromol. Symp.* 273 (2008) 66-72.
- [9] T. Tanaka, I. Nishio, S.T. Sun, S.U. Nishio, Collapse of gels in an electric field, *Science* 218 (1982) 467.
- [10] A.R. Berens, H.B. Hopfenberg, Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: Part 2. Separation of diffusion

---

## ***Chapitre 4***

***Optimisation du taux de  
gonflement du système***

***HBMA-EHA-  
TPGDA/5CB***

---

# Chapitre 4

## Optimisation du taux de gonflement du système HBMA-EHA-TPGDA/5CB

*Avant-propos* : Dans le troisième chapitre nous avons étudié le gonflement des réseaux de copolymères dans le cristal liquide 5CB. Les paramètres qui agissent sur ce gonflement sont la température et la densité de réticulation du monomère di-fonctionnel et la composition du mélange de copolymère. Dans ce chapitre nous utilisons la méthode de surfaces de réponses 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

Actuellement, bon nombre de procédés de fabrication ou d'expériences en laboratoire deviennent de plus en plus complexes, car ils dépendent d'un grand nombre de variables à régler intuitivement [1-4]. Si ces expériences sont effectuées sans une méthodologie rigoureuse il est fort probable qu'elles vont soit conduire à des impasses (modèle impossible à ajuster, résultats incohérents, etc...) soit à des résultats de qualités médiocres. C'est pourquoi la méthode des plans d'expériences est préconisée afin d'optimiser ce type de démarche [5-8]. L'objectif principal de cette méthode est d'obtenir un maximum d'information en un minimum de temps. Une telle problématique est primordiale dans le milieu expérimental, où minimiser le nombre d'expériences à réaliser est synonyme de gain de temps et d'argent [9-11].

Le principe général des plans d'expériences consiste à n'étudier que certains points du domaine expérimental sous investigation, tout en réussissant pourtant à appréhender le phénomène physique étudié sur l'ensemble du domaine considéré. Une difficulté importante de la méthodologie réside alors dans la manière de choisir les points d'études de façon optimales [12-14].

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 [15-17]. La méthode des plans d'expériences permet en effet d'obtenir un maximum d'informations à un coût minimal.

D'une manière générale, la méthode des plans d'expériences cherchera à déterminer et à établir les liens existant entre deux types de variables :

- **La réponse** : grandeur mesurée ou observée afin de connaître les effets des facteurs étudiés sur le système,
- **Le facteur** : grandeur physique modifiable par l'expérimentateur, sensée influencer sur les variations de la réponse.

Plus précisément, elle vise aussi bien à comprendre les relations liant la réponse avec les facteurs, que les facteurs entre eux. Pour cela, la solution proposée consiste dans tous les cas à établir un modèle, exprimant la réponse en fonction des facteurs ainsi que les facteurs entre eux (interactions). La technique des plans d'expériences permet d'obtenir une modélisation expérimentale des phénomènes physiques et ainsi d'apprécier la confiance à accorder aux résultats obtenus. Modéliser l'expérimentation, c'est d'être capable de prévoir la réponse du phénomène physique uniquement en fonction des paramètres étudiés lors de l'expérimentation en les faisant varier dans le domaine d'étude choisi.

## 4.2 Eléments de terminologie [18]

Avant de présenter la méthode des plans d'expériences, il est intéressant de bien définir les principaux termes utilisés dans la méthodologie de ces plans d'expériences.

### 4.2.1. Variable :

C'est une grandeur qui peut prendre plusieurs valeurs d'un ensemble auquel une mesure numérique peut être appliquée (par exemple : masse, concentration, température, pH...). Dans la technique des plans d'expériences, des variables (facteurs) mathématiques sont mises en relation avec des grandeurs physiques (réponses) (chimiques, physiques, biologiques, thermiques...) supposées intervenir dans le phénomène.

### 4.2.2. Facteurs quantitatifs et qualitatifs

Les facteurs (variables) sont les causes qui provoquent la perturbation du phénomène. Tous les facteurs qui sont susceptibles d'influencer le phénomène doivent être pris en compte, faute de quoi les résultats risquent d'être erronés et donc inutilisables. Selon le cas, chaque facteur peut être :

- **Un facteur quantitatif (niveau) :** c'est une grandeur expérimentale qui s'exprime par un nombre (concentration, pH, pression, température...). Les niveaux du facteur correspondent aux valeurs limites, niveau bas et niveau haut (voir figure 4.1), que l'expérimentateur décide de choisir dans son étude.
- **Un facteur qualitatif (modalité) :** c'est un ensemble discontinu d'états (faible, fort, type de matériau, couleur, etc...). Les niveaux choisis dans l'expérimentation sont appelés modalités, on les appelle aussi les niveaux du facteur étudié.

On peut étudier simultanément des facteurs quantitatifs et qualitatifs correspondant à un même plan expérimental. Le facteur étudié varie entre deux bornes :

- **Borne inférieure** (niveau **bas** noté **-1** (variable codée)),
- **Borne supérieure** (niveau **haut** noté **+1**).

Le domaine de variation d'un facteur est l'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre les niveaux bas et haut. Un facteur peut prendre plusieurs valeurs à l'intérieur de son domaine de variation.

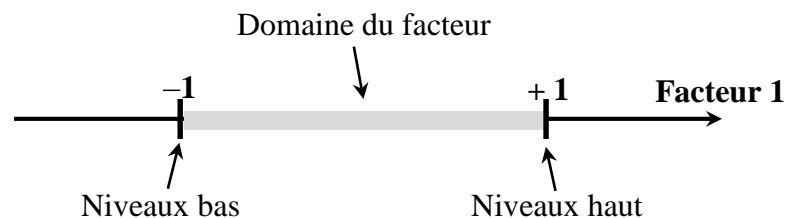


Figure 4.1 : Domaine de variation d'un facteur

### 4.2.3. Domaine de variation d'un plan d'expériences [18]

Le domaine expérimental est un espace d'étude délimité par les niveaux des facteurs. Le domaine d'étude (DE) est défini comme un ensemble de tous les points de la surface délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur. C'est un espace  $k$ -dimensionnel dans lequel chaque point représente une combinaison des valeurs possibles pour les  $k$  facteurs.

Pour  $k = 2$ , c'est un carré qui définit le domaine d'étude et les points expérimentaux sont alors situés aux quatre sommets du carré (Figure 4.2).

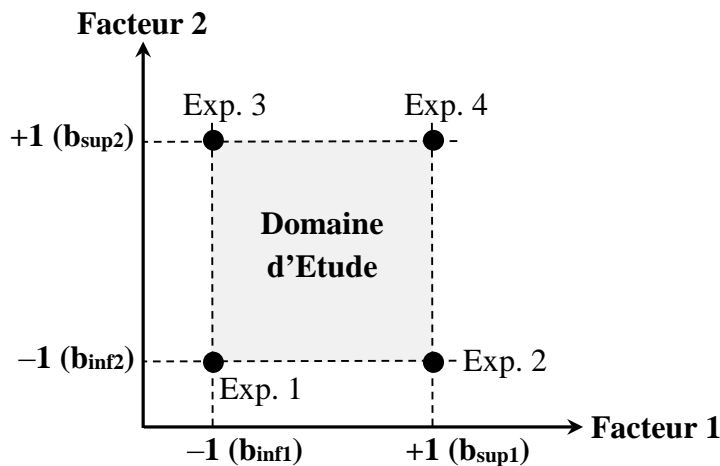


Figure 4.2 : Domaine d'étude d'un plan factoriel  $2^2$

Dans le cas où  $k = 3$ , le domaine d'étude est un cube dont les huit sommets représentent les huit essais (expériences) du plan (Figure 4.3).

Il est possible de dessiner le domaine d'étude jusqu'à trois facteurs. Au-delà de trois facteurs, une représentation en tableau est utilisée, appelée *matrice d'expériences*.

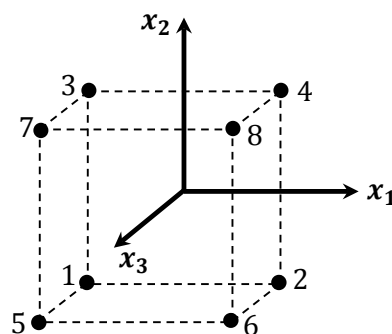


Figure 4.3 : Domaine d'étude d'un plan factoriel  $2^3$

### 4.3. Modélisation du procédé [18]

La méthode des plans d'expériences permet de relier un modèle expérimental à un modèle mathématique qui rend compte des expériences réalisées, mais qui possède également des qualités dites prévisionnelles. A partir de ce modèle mathématique, il sera possible de déterminer une valeur de la réponse en un point où aucune expérience n'a été réalisée.

La modélisation expérimentale est une technique qui doit permettre de définir les conditions d'utilisation optimale et ainsi de déterminer les facteurs à contrôler afin de maîtriser le procédé [17-18].

#### 4.3.1. Interprétation :

L'objectif de cette étude est la mise en forme d'un modèle mathématique, le plus souvent polynomial. Ce dernier permet de décrire les variations de la fonction réponse  $y$  (résultat attendu), prenant les valeurs  $y_1, y_2, \dots, y_N$  dépendant des valeurs de  $k$  facteurs  $x_1, x_2, \dots, x_k$ , variables susceptibles d'agir sur la réponse.

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

avec :  $N$  : nombre d'essais (expériences),

$k$  : nombre de facteurs (variables) du modèle étudié,

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

La méthode utilisée dans cette étude est la régression multilinéaire. C'est l'outil statistique le plus mis en œuvre pour l'étude de données multidimensionnelles. Une réponse quantitative  $y$  est mise en équation avec  $k$  variables quantitatives  $x_1, x_2, \dots, x_k$ .

#### 4.3.2. Modèle polynomial :

Pour qu'un optimum soit trouvé, la forme générale utilisée, est un polynôme du second degré.

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \cdot x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \varepsilon \quad (4.2)$$

$y$  est le vecteur des réponses,

$x_i$  sont les variables,

$\beta$  est le vecteur des coefficients et  $\varepsilon$  est le vecteur des écarts.

Cette réponse est modélisée par un polynôme dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer. Chaque point expérimental permet d'obtenir une valeur de la réponse. 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 :

$$y = X\beta + \varepsilon \quad (4.3)$$

$X$  est la matrice du modèle, qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan du modèle postulé.

Le système étudié possède un nombre d'équations inférieur au nombre d'inconnues. Il possède  $n$  équations pour  $p + n$  inconnues. Pour résoudre ce système, on utilise une méthode de régression basée sur le critère des moindres carrés. On obtient ainsi les estimations des coefficients notées  $\hat{a}$ .

Le résultat obtenu s'écrit sous la forme :

$$\hat{\beta} = (X^t X)^{-1} X^t y \quad (4.4)$$

$X^t$  correspond à la matrice transposée de  $X$ . Il existe plusieurs logiciels qui exécutent ce calcul et donnent directement les valeurs des coefficients.

#### 4.4. Plans pour surfaces de réponse [18]

Les plans par surfaces de réponse sont les plus employés, car ils permettent le criblage des facteurs et ainsi conduisent parfois à des modélisations simples mais suffisantes. Pourtant, il existe de nombreux cas où il est nécessaire d'avoir une bonne modélisation des phénomènes étudiés, où il faut passer à des modèles mathématiques du second degré. On fait alors appel aux plans pour surfaces de réponse.

Le modèle mathématique postulé utilisé avec les plans pour surfaces de réponse est un modèle du second degré avec interactions d'ordre 2. Il est utilisé pour les variables continues :

– pour deux facteurs :

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \varepsilon \quad (4.5)$$

– pour trois facteurs :

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \varepsilon \quad (4.6)$$

Ces plans sont utiles à chaque fois que l'on se trouve près d'un maximum ou d'un minimum. La théorie développée au cours de la première partie de ce chapitre s'applique à ces plans. A la fin des essais, on a un système d'équations dont les coefficients sont obtenus grâce à la relation :

$$\hat{\beta} = (X^t X)^{-1} X^t y \quad (4.4)$$

Il existe plusieurs types de plans du second degré, mais nous allons présenter le plan qui nous intéresse, le plan composite cubique à faces centrées.

#### 4.5 Présentation des plans composites

La première partie de l'étude est un plan factoriel complet ou fractionnaire, complété par des points au centre pour vérifier la validité du modèle (termes du premier degré et termes d'interactions). Si les tests de validation sont positifs (la réponse mesurée au centre du domaine est statistiquement égale à la réponse calculée au même point), l'étude s'achève le plus souvent. Mais s'ils sont négatifs, on entreprend des essais supplémentaires pour établir un modèle du second degré. Les essais supplémentaires sont représentés par des points d'expériences situés sur les axes de coordonnées et par de nouveaux points centraux. Les points situés sur les axes de coordonnées sont appelés les *points en étoile*. Les plans composites présentent donc trois parties (Figure 4.4) :

1. Le plan factoriel : c'est un plan factoriel complet ou fractionnaire à deux niveaux par facteurs. Les points expérimentaux sont aux sommets du domaine d'étude.
2. Le plan en étoile : les points du plan en étoile sont situés sur les axes de chacun des facteurs et ils sont, en général, tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude.
3. Les points au centre du domaine d'étude. On prévoit toujours des points expérimentaux situés au centre du domaine d'étude, et cela aussi bien pour les plans factoriels que pour les plans en étoile.

Le nombre total  $N$  d'essais à réaliser est la somme des essais du plan factoriel ( $N_f$ ), des essais du plan en étoile ( $N_\alpha$ ) et des essais au centre ( $N_0$ ). Le nombre  $n$  des essais d'un plan composite est donné par la relation :

$$N = N_f + N_\alpha + N_0 \quad (4.8)$$

Les points factoriels sont en noirs, les points en étoile sont en gris clair, les points centraux sont en blanc (voir figure 4.4). Il y a 4 essais en étoile qui sont situés sur les 2 axes à une distance du centre égale à  $\alpha = (N_f)^{1/4}$ .  $\alpha = 1,414$  pour un plan à deux facteurs et  $\alpha = 1,681$  pour un plan à trois facteurs, en variable réduite.

Le nombre de niveaux est 5 pour chacun des facteurs et seulement 3 lorsque l'on est au plan composite à faces centrées ( $\alpha = \pm 1$ ).

Niveaux d'un plan composite centré sont :  $-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$ .

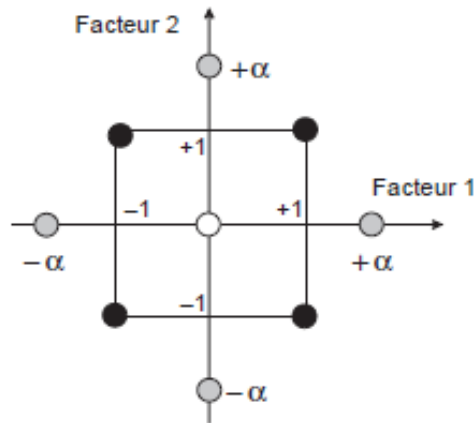


Figure 4.4 : Plan composite pour l'étude de deux facteurs.

Au total, ce plan nécessite 11 essais (voir tableau 4.1) pour déterminer l'équation du modèle dont nous avons vu qu'il comporte au maximum 6 paramètres ( $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{12}$ ). Le nombre d'essais est donc suffisant pour estimer convenablement ces paramètres. Pour améliorer la confiance des résultats prédit par ce plan, on peut augmenter le nombre d'essais au centre du domaine pour assurer la reproductibilité des expériences.

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	$y_4$
5	$-\alpha$	0	$y_5$
6	$+\alpha$	0	$y_6$
7	0	$-\alpha$	$y_7$
8	0	$+\alpha$	$y_8$
9	0	0	$y_9$
10	0	0	$y_{10}$
11	0	0	$y_{11}$

Tableau 4.1 : Plan d'expérience composite centrée à deux facteurs

#### 4.6. Application du plan composite à faces centrées pour l'étude du système HBMA-co-EHA/5CB :

Nous avons choisi le plan composite à faces centrées à deux facteurs et à trois niveaux. Les facteurs étudiés sont la température et la concentration en agent réticulant PPGDA. Les niveaux bas et haut de la température sont 20°C et 120°C respectivement, tandis que ceux de la concentration sont 1% et 3%. Le plan d'expériences obtenu par le logiciel MODDE 9.1 est représenté par le tableau 4.2. La première colonne correspond aux nombres d'essais à expérimenter, tandis que la troisième colonne correspond à l'ordre d'expériences à pratiquer. La cinquième colonne est dédiée aux variations du niveau du premier facteur et la sixième colonne à ceux du deuxième facteur. Enfin, la dernière colonne représente les valeurs du taux de gonflement (réponse) obtenus expérimentalement.

	1	2	3	4	5	6	7
1	Exp No	Exp Name	Run Order	Incl/Excl	Temperature	Concentration	Swelling ratio
2	1	N1	1	Incl	20	1	1,047
3	2	N2	5	Incl	120	1	1,681
4	3	N3	10	Incl	20	3	1,016
5	4	N4	9	Incl	120	3	1,328
6	5	N5	6	Incl	20	2	1,04
7	6	N6	8	Incl	120	2	1,465
8	7	N7	7	Incl	70	1	1,492
9	8	N8	11	Incl	70	3	1,24
10	9	N9	3	Incl	70	2	1,361
11	10	N10	4	Incl	70	2	1,36
12	11	N11	2	Incl	70	2	1,361

**Tableau 4.2.** Plan d'expériences en valeurs réelles fournie par le logiciel MODDE 9.1

Pour vérifier la qualité du modèle avec les résultats expérimentaux, nous avons d'abord représenté les diagrammes  $R^2$  et  $Q^2$  (figure 4.5). Le diagramme  $R^2$  représente la validité du modèle mathématique. Plus la valeur est proche de 1 et plus le modèle est bon. Le diagramme  $Q^2$  informe si les expériences suivent bien le modèle mathématique, c'est-à-dire, si les valeurs prédites par le modèle sont proches des valeurs déterminées expérimentalement. D'après les histogrammes suivants, le modèle est en bon accord avec nos résultats expérimentaux.



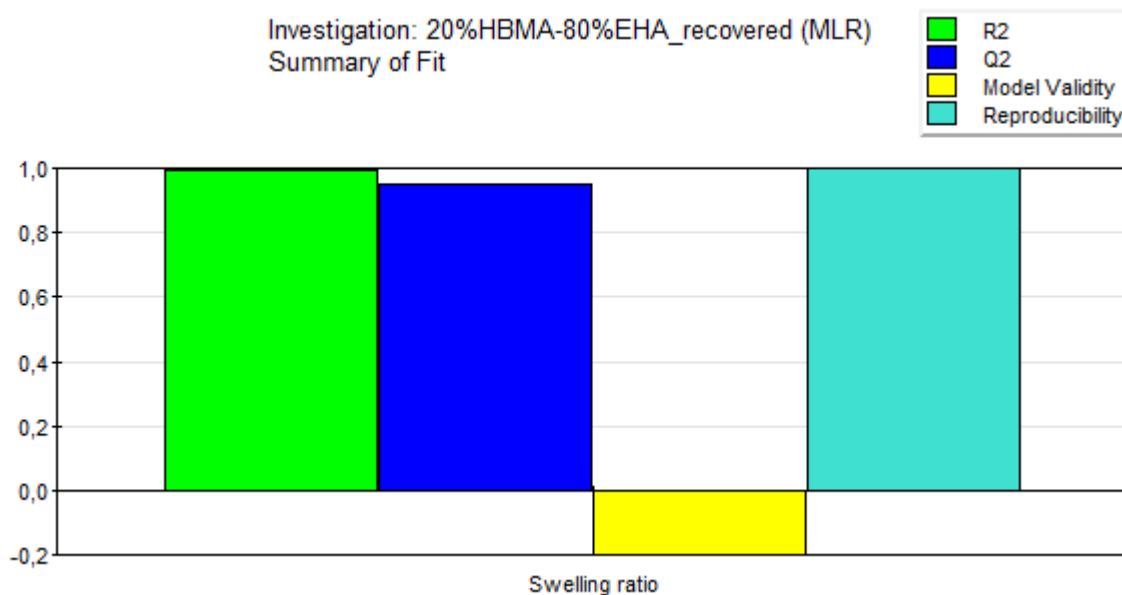


Figure 4.5. Histogrammes vérifiant la validité du modèle et la reproductibilité des expériences.

La figure 4.6 représente les valeurs expérimentales en fonction de celles prédites par le modèle. La linéarité de cette courbe indique une bonne corrélation entre l'expérience et le modèle mathématique.

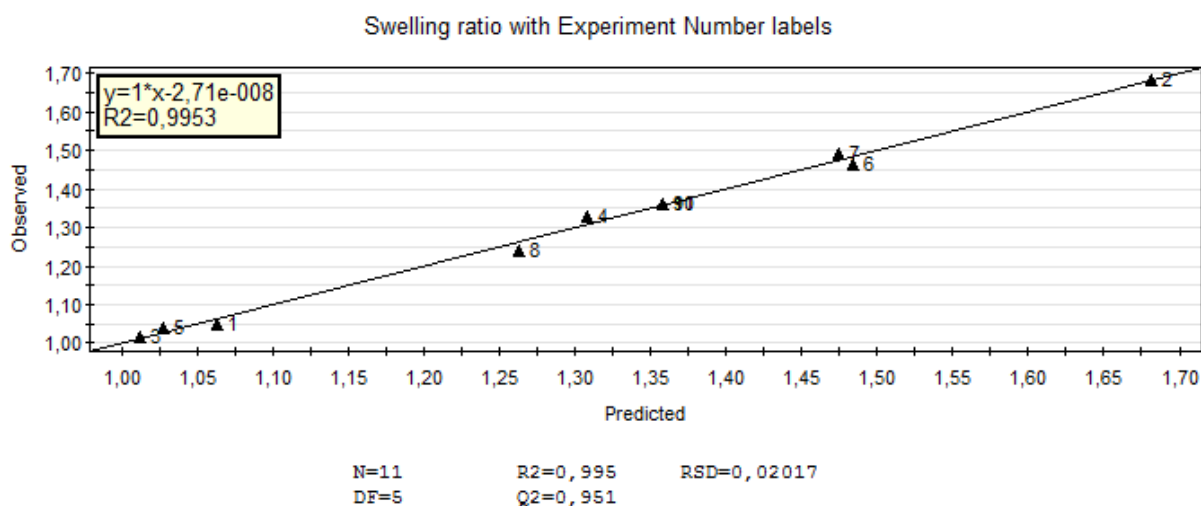
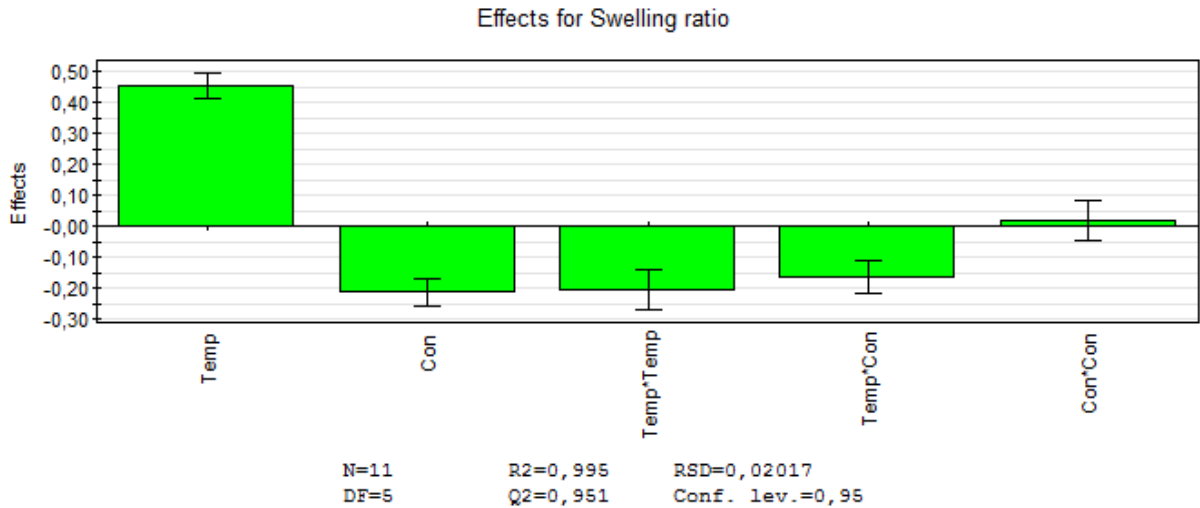


Figure 4.6. Courbe représentant les valeurs expérimentales du taux de gonflement en fonction des valeurs prédites

En général, la méthode des plans par surfaces de réponse est suffisante pour déterminer les paramètres influents sur la réponse. Par contre, il est utile de rajouter la méthode de criblage qui

permet de mettre en évidence les paramètres les plus influents (facteurs et interactions) sur la réponse. La figure 4.7 représente sous forme d'histogrammes, les valeurs des effets des facteurs ainsi que ceux des interactions.



**Figure 4.7.** Représentation en histogrammes des valeurs des effets

Les valeurs des effets des facteurs et leurs interactions fournis par le logiciel sont :

$\beta_0 = 2,717$ ,  $\beta_1 = 0,457$ ,  $\beta_2 = -0,212$ ,  $\beta_{12} = -0,161$ ,  $\beta_{11} = -0,2056$ ,  $\beta_{22} = 0,0213$  et  $\varepsilon = 0,0201$ .

On constate que l'effet le plus important est celui de la température avec une valeur de 0,457, suivi de celui de la concentration en agent réticulant PPGDA avec une valeur de  $-0,212$  pour le réseau le plus lâche. Le troisième effet correspond à l'interaction Température/Température avec la valeur de  $-0,2056$  qui correspond au terme du second degré du polynôme. Le quatrième effet est celui de l'interaction Température/Concentration pour une valeur de  $-0,161$ . Enfin le dernier effet correspond à l'effet de l'interaction Concentration/Concentration d'une valeur de 0,0213.

Les valeurs négatives de l'effet de la concentration et celles de l'interaction et du paramètre d'ordre deux de la température, indiquent que le taux de gonflement est inversement proportionnelle à la concentration, à l'interaction des deux facteurs et à l'interaction d'ordre deux du facteur température respectivement.

On peut conclure que les deux paramètres influent sur le taux de gonflement de ce réseau, mais l'effet de la température est deux fois plus important que celui de la concentration. En revanche, l'interaction Concentration/Concentration a un effet plus important que celui de l'interaction Température/Température.

Enfin, pour localiser l'optimum recherché, nous avons représenté graphiquement la surface de réponses, soit à deux dimensions (figure 4.8) soit à trois dimensions (figure 4.9). La première courbe illustre le contour de différentes régions de l'optimum (région rouge) vers la valeur la plus éloignée (région verte) où le taux de gonflement est le plus faible.

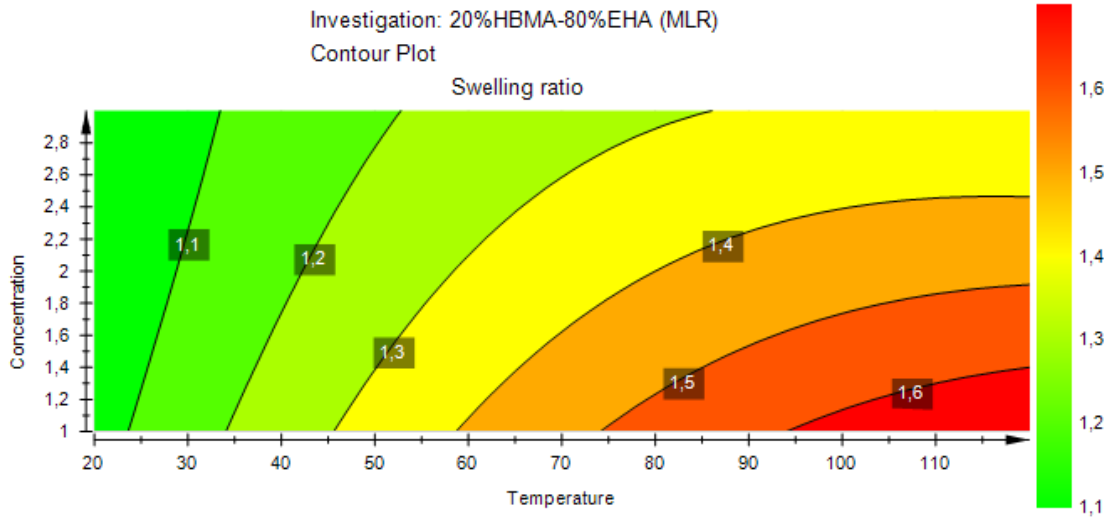


Figure 4.8. Contours des effets de la température et du réticulant sur le taux de gonflement.

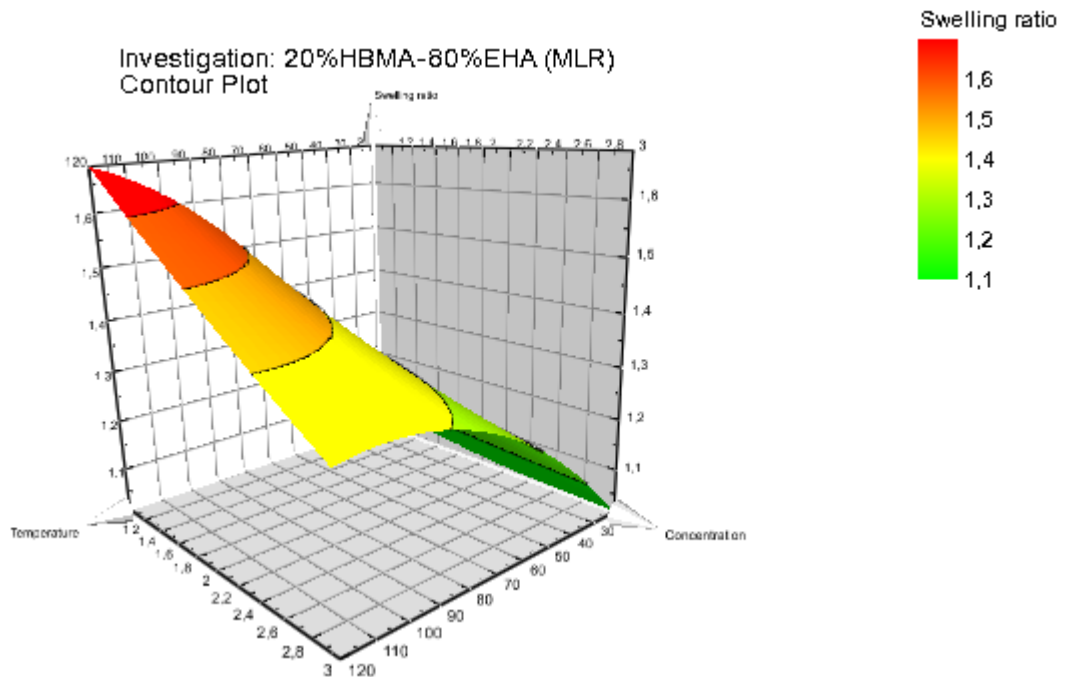


Figure 4.9 : Surface de réponses des effets de la température et du réticulant sur le taux de gonflement.

La figure 4.9 représente la surface de réponse des effets de la température et de la concentration en agent réticulant PPGDA. On peut constater aisément que l'optimum se situe à la température de 120°C et pour la concentration de 1% de PPGDA et a pour valeur 1,681.

La position de l'optimum, située sur l'arête du cube, sous forme de pointe, indique que le résultat attendu n'est toujours pas atteint. Le vrai optimum se situe au-delà de 120°C et en deçà de 1%. D'une part le dispositif de chauffage du microscope est limité seulement à cette température et d'autre part, si on diminue la concentration en agent réticulant, le copolymère devient collant et difficile à manipuler. Donc, il faut envisager de travailler avec un microscope plus performant.

#### **4.7. Conclusions :**

Le taux de gonflement du copolymère HBMA/EHA/PPGDA dans le cristal liquide 5CB a été optimisé à l'aide du plan composite à faces centrées, en fonction de la température et la concentration en agent réticulant du monomère di-fonctionnel PPGDA. Cette étude a montrée que le taux de gonflement dépend étroitement de la température, de la concentration en agent réticulant et aussi de l'interaction entre ces deux derniers, d'où l'importance des plans d'expériences dans le secteur de la recherche.

L'effet le plus important est celui de la température, suivi de la concentration en agent réticulant, puis celui du paramètre d'ordre deux de la température et enfin celui de l'interaction des deux facteurs. Par ailleurs, l'effet d'ordre deux de la concentration est négligeable devant celui des autres.

*Références bibliographiques*

- [1] D. Ranjan, P. Srivastava, M. Talat, S. H. Hasan, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **2009**, *158*, 524-539.
- [2] T. K. Trinh, L. S Kang, **2011**, *89*, 1126-1135.
- [3] K. Mammar, A. Chaker, *Leon. J. Sci.*, **2013**, *23*, 84-96.
- [4] M. Jamshidi et al., *RSC Adv.*, **2015**, *5*, 59522-59532.
- [5] G. E. Box, K. B. Wilson, *J. Roy. Sta. Soc. Ser. B*, *13*, 1 (1951).
- [6] G. E. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, « Response Surface methods Statistics for Experimenter », Wiley: New York (1978).
- [7] G. Taguchhi, « System of Experimental Design », UNIPUB/Krauss International White Plains, New York (1987), Vols. 1 and 2.
- [8] J. Goupy, « La méthode des plans d'expériences. Optimisation de choix des essais et de l'interprétation des résultats », Dunod, Bordas : Paris (1988).
- [9] F. de Assi Santos e Silva, C. A. Vieira de Azevedo, *Acad. J.* **2015**, *137*, 3733-3740.
- [10] H.D. Setiabudi, R. Jusoh, S.F.R.M. Suhaimi, S.F. Masrur, *J. Taiw. Inst. Chem. Eng.* **2016**, *63*, 363-370.
- [11] Fatma Nur Arslan, Huseyin Kara, *J. Food Measur. and Charact.* **2017**, *11*, 902-912.
- [12] K. Ahmadi, Y. Abdollahzadeh, M. Asadollahzadeh, A.Hemmati, H. Tavakoli and R. Torkaman, *Talanta* **2015**, *137*, 167-173
- [13] E. S. Hecht, A. L. Oberg, D. Muddiman, *HHS Pub. Acc.*, **2016**, *27*, 767-785.
- [14] B. Dali Youcef, T. Bouchaour, Z. Bouberka, M. Bigan, U. Maschke, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 45230-45235.
- [15] F. Reed Johnson et al., *Value in HEALTH*, **2013**, *16*, 3-13.
- [16] J. S. Meisel et al., *J. Inves. Derm.*, **2016**, *136*, 947-956.
- [17] R. Gomez-Bombarelli et al., *nat. Mat.*, **2016**, *15*, 1120-1127.
- [18] J. Goupy, *Les plans d'expériences*, DUNOD, 5<sup>e</sup> Edition, Paris **2013**.

# *CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES*

## CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Le travail de ce mémoire s'articule principalement sur deux parties ; la première concerne la synthèse et la caractérisation des réseaux poly (HBMA/EHAPPGDA) par gonflement dans le cristal liquide 5CB. Par ailleurs, la seconde partie consiste à utiliser la méthode de plan d'expériences pour optimiser le taux de gonflement en fonction des variables les plus influents sur ce dernier.

Nous avons préparé nos réseaux de copolymères grâce à la technique de photo-polymérisation radicalaire par le rayonnement UV. L'analyse par spectroscopie infrarouge nous a permis de suivre la cinétique de conversion des échantillons modèles et de vérifier la conversion des monomères en un réseau réticulé, isotrope transparent. Cette technique nous a permis de conclure que le temps de polymérisation sous irradiation UV n'est pas constant, mais dépend étroitement de la composition du mélange précurseur.

Le taux de gonflement unidirectionnel de deux réseaux isotrope (HBMA/EHA/PPGDA) dans le 5CB pour des concentrations différentes en PPGDA a été étudié. L'analyse quantitative du taux de gonflement nous a permis de conclure que le 5CB est un bon solvant pour des températures supérieures à la  $T_{NI}^{5CB}$ , pour un mélange HBMA/EHA, dans le cas où la quantité du EHA est supérieure à celle du HBMA et pour un réseau faiblement réticulé en agent réticulant PPGDA

En conséquence, les résultats obtenus ont montré que le taux de gonflement dépend à la fois de la température, de l'agent réticulant et de la composition du mélange précurseur du copolymère.

D'autre part, le taux de conversion des doubles liaisons acryliques carbonées n'est pas constant, mais dépend lui aussi de la densité de réticulant, en d'autres termes de l'architecture de réseau obtenue par photo-polymérisation. Ceci s'explique du fait que la longueur des chaînes et la distance inter-réticulaire sont différentes d'un mélange à un autre.

L'interprétation des résultats obtenus par l'étude de la calorimétrie différentielle nous a permis de déterminer la température de transition vitreuse de nos échantillons modèles de gonflement dans le solvant.

Ce travail a fait l'objet d'une étude très intéressante grâce à l'application de la méthode des plans d'expériences. L'emploi du plan composite à faces cubiques a permis d'optimiser le taux de gonflement en fonction des facteurs influents, tels la température, la concentration en agent réticulant PPGDA et la composition du mélange HBMA/EHA. Cette méthode a montré une bonne compatibilité avec les résultats expérimentaux obtenus. L'optimum a été obtenu pour une température élevée, une concentration en agent réticulant faible et une proportion en EHA plus forte que celle du HBMA.

Dans un futur proche, on envisage d'élaborer et de caractériser des hydrogels biocompatibles en fonction du pH du milieu. On s'intéresse plus particulièrement aux matrices polymères qui permettent de piéger une molécule cible et de la libérer dans un milieu bien défini à un instant bien défini.

## Résumé :

La synthèse des réseaux modèles de poly(Hydroxy-Butyl-Méth-Acrylate) (HBMA) et de poly(2-Ethyl-Hexyl-Acrylate) (EHA), par photo polymérisation, ainsi que leur caractérisation par analyse infrarouge, constitue la première étape de notre travail. Une caractérisation par microscopie optique des systèmes poly(HBMA/EHA) gonflés dans le cristal liquide 5CB, a révélé que le taux de conversion des monomères augmente d'une part, avec l'augmentation de la concentration en agent réticulant PPGDA et d'autre part, avec l'augmentation de la proportion du EHA par rapport à celle du HBMA. L'analyse quantitative du taux de gonflement des réseaux de copolymères HBMA/EHA en fonction de trois paramètres, à savoir la densité de réticulation en PPGDA, la concentration en monomères monofonctionnels HBMA et EHA et la température nous a amené à conclure que le gonflement est proportionnel à la température et inversement proportionnel au réticulant. En outre, le taux de gonflement augmente avec l'augmentation du EHA et la diminution du HBMA dans la composition du mélange.

Par ailleurs, le modèle théorique de diffusion de Fick s'accorde avec nos résultats expérimentaux de cinétique de gonflement des systèmes étudiés. Enfin, la méthode d'optimisation, le plan d'expériences factoriel 2k, qui consiste à déterminer les facteurs influant sur le gonflement et la réponse quand ces facteurs varient, a montré un bon accord avec les résultats expérimentaux.

Mots clés : Photo polymérisation, réseaux, polyacrylates, gels, solvants isotropes, cristaux liquides, densité de réticulation, miscibilité, gonflement, diagrammes de phases, analyse infrarouge, microscopie optique.

## Summary :

The synthesis of model networks of poly (Hydroxy-Butyl-Methyl Acrylate) (HBMA) and poly (2-ethyl-hexyl-Acrylate) (EHA), by photo-polymerization, as well as their characterization by infrared analysis, constitutes the first stage of our work. Optical microscopy characterization of the poly (HBMA / EHA) systems swollen in the 5CB liquid crystal, revealed that the conversion rate of the monomers increases on the one hand, with the increase in the concentration of crosslinking agent PPGDA and on the other hand. on the other hand, with the increase in the proportion of EHA compared to that of HBMA. Quantitative analysis of the swelling rate of the HBMA / EHA copolymer networks as a function of three parameters, namely the PPGDA crosslinking density, the nonfunctional HBMA and EHA monomer concentration, and the temperature led us to conclude that the swelling is proportional to the temperature and inversely proportional to the crosslinking agent. In addition, the swelling rate increases with the increase of the EHA and the decrease of the HBMA in the composition of the mixture.

In addition, Fick's theoretical diffusion model is consistent with our experimental results of the kinetics of swelling of the studied systems. Finally, the optimization method, the factorial 2k experimental design, which consists in determining the factors influencing the swelling and the response when these factors vary, showed a good agreement with the experimental results.

Key words: Photo polymerization, gratings, polyacrylates, gels, isotropic solvents, liquid crystals, crosslinking density, miscibility, swelling, phase diagrams, infrared analysis, light microscopy.

## ملخص:

تركيب شبكات نماذج بولي (هيدروكسي-بوتيل-ميث أكريليت (HBMA) (وبولي (2-إيثيل هيكسيل-أكريليت (EHA) ، من خلال الصور البلمرة، وكذلك توصيف من خلال تحليل الأشعة تحت الحمراء، هو الأول مرحلة من عملنا. كشفت توصيف نظم المجهر الضوئي بولي (HBMA) (EHA) /تورم في البلورة 5CB السائل الذي يزيد معدل التحويل مونومر من جهة، مع زيادة تركيز يشابك وكيل وغيرها PPGDA من ناحية أخرى ، مع الزيادة في نسبة EHA مقارنة مع ذلك من HBMA. التحليل الكمي للشبكات بوليمرات تضخم نسبة HBMA / EHA وفقا لثلاثة معايير ، وهي كثافة يشابك في PPGDA ، وأحادي الوظيفة HBMA تركيز مونومر و EHA ودرجة الحرارة أدت بنا إلى استنتاج أن التورم يتناسب مع درجة الحرارة ويتناسب عكسيا مع وكيل crosslinking. بالإضافة إلى ذلك ، يزداد معدل التورم مع زيادة EHA وانخفاض HBMA في تكوين الخليط. بالإضافة إلى ذلك ، فإن نموذج نشر Fick النظري متوافق مع نتائجنا التجريبية لحركية التورم في الأنظمة المدروسة. وأخيرا، فإن الطريقة الأمثل، وتخطيط التجارب العاملة K2، وهو لتحديد العوامل المؤثرة في تورم والرد عندما تختلف هذه العوامل، أظهرت اتفاق جيد مع النتائج التجريبية. كلمات البحث: صور البلمرة، والشبكات، وبولياكريلات والمواد الهلامية، والمذيبات الخواص، البلورات السائلة، يشابك الكثافة، وامتزاج، وتورم، مخططات المرحلة، تحليل الأشعة تحت الحمراء، المجهر الضوئي.