



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN



THÈSE

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : PHYSIQUE DES POLYMERES

Par :

M^R : MELLAL Tayeb

Sur le thème

« Optimisation par plans d'expériences du gonflement de réseaux de copolymère dans les solvants »

Soutenue publiquement le 01 / 12 / 2021 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr BOUSSAID Abdelhak	Pr, Université de Tlemcen	Président
Mr DALI YOUCEF Boumédiène	Pr, Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr DEROUICHE Yazid	Pr, Université de Djelfa	Examineur
Mr BOUDRAA Kamel Eddine	Pr, Université de Saida	Examineur
Mr BOUCHAOUR Tewfik	Pr, Université de Tlemcen	Examineur
Mr HABCHI Mohamed	MCA, Ecole Supérieure en Sciences Appliqués, Tlemcen	Examineur

Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM, Pôle «ROCADE »

Remerciements

Je tiens tout d'abord à exprimer toute ma gratitude et mes sincères remerciements à Dieu le tout puissant, qui grâce à lui j'ai pu réaliser cet humble travail de thèse.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, au sein de l'équipe Gels et Réseaux, sous la direction du Professeur DALI YOUCEF Boumédiène. Je tiens à le remercier vivement, dont la confiance, les encouragements et le soutien n'ont jamais failli. Je lui dois une rare qualité d'accompagnement dans ce travail de transformation de mes connaissances et de mes représentations.

Je remercie vivement le Professeur BOUSSAID Abdelhak de nous avoir fait l'honneur en acceptant de présider le jury de thèse.

Je remercie également Monsieur DEROUICHE Yazid, Professeur à l'Université de Djelfa, pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant de juger ce travail de thèse. Qu'il trouve notre gratitude et notre reconnaissance.

Mes vifs remerciements vont également au Professeur BOUCHAOUR Tewfik, de nous avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Je remercie également Monsieur BOUDRAA Kamel, Professeur à l'Université de Saida, d'avoir consacré de son temps précieux pour examiner les travaux de cette thèse.

Mes vifs remerciements vont aussi à Monsieur HABCHI Mohammed, Maître de Conférences à l'Ecole Supérieure en Sciences Appliquées de Tlemcen, pour avoir accepté de juger les travaux de cette thèse et pour l'intérêt qu'il m'a bien voulu accorder à ce travail, ainsi que sa contribution dans notre publication.

Je remercie également le Professeur BERRAYAH Abdelkader, directeur du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules qui a mis à ma disposition le matériel nécessaire pour l'élaboration des travaux expérimentaux de ma thèse.

Mes remerciements vont également à Monsieur Sid Ahmed, ingénieure au sein de notre laboratoire de recherche, pour sa disponibilité, ses conseils, pour la pertinence de ses remarques et ses réponses aux nombreuses interrogations rencontrées. Je remercie également Monsieur HAMRI Salah, Amine, Madame BOUCHIKHI Nouria et Mademoiselle MERAH Dounya, qui ont toujours su me soutenir aux moments appropriés et m'ont accompagné durant ce travail de thèse. Je les remercie pour tout le savoir-faire qu'ils m'ont apporté.

Je tiens à remercier tous ceux qui ont participé de près ou de loin à ce travail, en particulier mes parents, mes frères, mes sœurs, ainsi que ma petite famille, pour leur disponibilité, leurs conseils et toutes leurs compétences qu'ils détiennent et qu'ils ont su me transmettre durant mes années de travaux de thèse.

Ma reconnaissance va de même à tous les membres du groupe de Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules. Je réserve une place particulière à Djilali, mon collègue de vie, avec ses conseils qu'il m'a prodigué le long de ma thèse et qui m'ont beaucoup aidé.

Enfin, à titre plus personnel, je tiens à remercier les Professeurs BOUCHAOUR et BOUSSAID pour leurs conseils et leurs orientations.

Sommaire	
Liste des symboles	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
Chapitre I : Généralités sur les matériaux polymères et les gels	7
I.1 Historique des polymères	8
I.2 Définition	8
I.2.1 Monomères	8
I.2.2 Polymères	8
I.3 Formation des polymères	9
I.3.1 Polymérisation par addition ou polyaddition	9
I.3.2 Polymérisation par condensation ou polycondensation	9
I.3.3 Degré de polymérisation	10
I.3.4 Conditions de polymérisation particulières	10
I.4 Classification des polymères	11
I.4.1 Type de polymères selon le comportement avec la température	11
I.4.1.1 Polymères thermoplastiques	11
I.4.1.2 Polymères thermodurcissables	13
I.4.2 Type de polymère selon les unités	14
I.4.2.1 Homopolymères	14
I.4.2.2 Copolymères	14
I.4.2.2.a Copolymères statistiques	15
I.4.2.2.b Copolymères alternés	15
I.4.2.2.c Copolymères séquencés linéaires ou copolymères à bloc	15
I.4.2.2.d Copolymères séquencés et greffés	16
I.4.3 Polymères ramifiés	16
I.4.4 Polymères réticulés	17
I.4.5 Polymères amorphes et polymères cristallisés	17
I. 5 Les gels	17
I.5.1 Les gels de polymères	18
I.5.1.1 Les gels physiques	18
I.5.1.2 Les gels chimiques	19
I.6 Les cristaux liquides	19
I.6.1 Différentes dispersions cristaux liquides /polymères et gels	20
I.6.1.1 Les matériaux cristaux liquides /polymères	21
I.6.1.2 Les matériaux cristaux liquides /gel	22
Références	24
Chapitre II : Synthèse de réseaux de copolymères poly(hydroxy-butyl-méthacrylate-co-2-éthyl-hexyl-acrylate)	26
II.1 Matériaux utilisés	27

II.1.1 Monomères	27
II.1.2 Solvants	28
II.1.2.1 Le cristal liquide	28
II.1.2.2 Solvants isotropes	29
II.1.2.2.a Méthanol	29
II.1.2.2.b Ethanol	29
II.1.2.2.c Cyclohexane	29
II.2 Polymérisation radicalaire induite par rayonnement UV	30
II.2.1 Le rayonnement UV et ses interactions avec la matière	30
II.2.2 Dispositif expérimental et source UV	31
II.2.3 Caractérisation des copolymères	31
II.2.3.1 Synthèse et préparation des échantillons	31
II.2.3.2 Mécanisme de l'amorçage et de copolymérisation	33
II.3 Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier	34
II.3.1 Types de spectromètres	34
II. 3.2 Fonctionnement du spectromètre FT-IR	34
II. 3.3 Génération du spectre FT-IR	35
II.3.4 Suivi de la cinétique de polymérisation	37
II.3.5 Taux de conversion des copolymères poly(HBMA-co-EHA)	39
II.3.5.1 Cas des copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA)	39
II.3.5.2 Cas des copolymères poly(HBMA-co-EHA/TPGDA)	40
II.3.5.3 Cas des copolymères poly (HBMA-co-EHA/HDDA)	41
II.3.5.2 Cas des copolymères poly(HBMA-co-EHA/Nature du réticulant)	42
II.4 Conclusions	45
Références	47
Chapitre III : Cinétique de gonflement de réseaux de copolymère poly(hydroxy-butyle-méthacrylate-co-2-éthylhexyl-acrylate)	
III.1 Equilibre de gonflement des réseaux de poly(HBMA-co-EHA)	49
III.1.1 Présentation et description du mode opératoire	49
III.1.2 Influence de la densité de réticulation	51
III.1.2.1 Cas des systèmes poly(HBMA-co-EHA)/5CB	51
III.1.2.2 Cas des systèmes poly(HBMA-co-EHA/PPGDA)/5CB	54
III.1.2.3 Cas des systèmes poly(HBMA-co-EHA/TPGDA)/5CB	55
III.1.2.4 Cas des systèmes poly(HBMA-co-EHA/HDDA)/5CB	56
III.1.3 Influence de la nature de la réticulation	56
III.1.4 Diagrammes de phases expérimentaux	59
III.1.4.1 Diagrammes de phases des systèmes poly(HBMA-co-EHA/PPGDA)/5CB	60
III.1.4.2 Diagrammes de phases des systèmes poly(HBMA-co-EHA/TPGDA)/5CB	61

III.1.4.3 Diagrammes de phases des systèmes poly(HBMA-co-EHA/ HDDA)/5CB	61
III.2 Equilibre de gonflement d'une matrice de poly(HBMA-co-EHA) dans les solvants isotropes	62
III.3 Présentation du mode opératoire	63
III.3.1 Technique utilisée	63
III.3.2 Protocole expérimental	63
III.4 Résultats et discussions	63
III.4.1 Etude de la cinétique de gonflement du poly(HBMA-co-EHA/ PPGDA) en fonction de la nature du solvant	64
III.4.2 Etude de la cinétique de gonflement du poly(HBMA-co-EHA/ TPGDA) en fonction de la nature du solvant	66
III.4.3 Etude de la cinétique de gonflement du poly(HBMA-co-EHA/ HDDA) en fonction de la nature du solvant	67
III.5 Etude de la cinétique de gonflement en fonction de la concentration	69
III.5.1 Cas des copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA)	69
III.5.2 Cas des copolymères poly (HBMA-co-EHA/TPGDA)	71
III.5.3 Cas des copolymères poly(HBMA-co-EHA/HDDA)	73
III.6 Etude de la cinétique de gonflement en fonction de la nature de l'agent réticulant	75
III.6.1 Cas des systèmes poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)/Ethanol	75
III.6.2 Cas des systèmes poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) /Méthanol	77
III.6.3 Cas des systèmes poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)/Cyclohexane	79
III.7 Conclusion	80
Références	82
Chapitre IV : Optimisation du taux de gonflement des réseaux de copolymères poly(hydroxy-butyle-méthacrylate-co-2-éthylhexyl-acrylate)	84
IV.1 Démarche de la planification expérimentale	85
IV.1.1 Objectifs	85
IV.1.2 Réponse	85
IV.1.3 Facteurs	85
IV.1.4 Domaine expérimental	86
IV.1.5 Codage des facteurs	86
IV.2 La méthode des plans d'expériences	87
IV.2.1 Méthodologie des plans sans contrainte	87
IV.2.2 Méthodologie des plans avec contraintes	88
IV.2.3 Surfaces de réponse	89
IV.2.4 Modélisation mathématique de la réponse	90
IV.2.5 Méthode de Screening	90

IV.3 Optimisation du taux de gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA)/	91
5CB en fonction de la réticulation et de la température	
IV.3.1 Le plan composite Cubique à Faces Centrées (A Central Composite Face-Centered Design CCF)	91
IV.3.1.1 Analyse mathématique des résultats	91
IV.3.1.2 Matrice d'expériences en variables codées et réels	92
IV.3.1.2.a Régression linéaire multiple (MLR)	93
IV.3.1.2.b Méthode des moindres carrés partiels (PLS)	93
IV.3.1.3 Analyse statistique des résultats	94
IV.3.1.3.a Analyse globale du système	96
IV.3.1.3.b Analyse des résidus	97
IV.3.1.3.c Analyse des effets	99
IV.3.1.3.d Surfaces de réponses	102
IV.3.1.3.e Courbes iso-réponses	103
IV.4 Optimisation du taux de gonflement des réseaux de copolymères poly(HBMA-co-EHA) dans le cristal liquide 5CB en fonction de la nature de réticulation	104
IV.4.1 Cas du plan d'expériences D-Optimal	104
IV.4.1.1 Critère D : Optimisation de la qualité de l'information	104
IV.4.1.1.1 Facteur quantitatif	105
IV.4.1.1.2 Facteur qualitatif	106
IV.4.2 Matrice d'expériences en valeurs réelles	106
IV.4.2.1 Analyse statistique des résultats	106
IV.4.2.2 Analyse statistique des résidus	107
IV.4.2.3 Analyse des effets	108
IV.4.2.4 Surfaces de réponses	109
IV.4.2.5 Courbes iso-réponses en 4D	110
IV.4.3 Comparaison des deux plans d'expériences CCF et D-Optimal	111
IV.5 Optimisation du taux de gonflement des réseaux poly (HBMA-co-EHA/ Réticulant) dans les solvants organiques en fonction de la concentration et de la nature de l'agent réticulant	111
IV.5.1 Cas du plan L9 niveau 3 modèle linéaire	112
IV.5.1.1 Analyse globale du système	112
IV.5.1.2 Analyse statistique des résultats	112
IV.5.1.3 Analyse statistique des résidus	113
IV.5.1.4 Analyse statistique des résultats après désactivation des expériences atypiques	114
IV.5.1.5 Analyse des coefficients	115
IV.5.2 Cas du plan D-optimal modèle quadratique pour deux facteurs	116
IV.5.2.1 Matrice d'expériences en valeurs réelles	116
IV.5.2.2 Analyse statistique des résidus	117
IV.5.2.3 Analyse des coefficients	118
IV.5.2.4 Analyse de l'effet des interactions	119

IV.5.2.5 Tableau récapitulatif des résultats	119
IV.5.2.6 Comparaison des deux plans d'expériences L9 niveau 3 et D-Optimal	120
IV.5.3 Plan Full Fac à deux facteurs à trois niveaux	120
IV.5.3.1 Matrice d'expériences en valeurs codées	120
IV.5.3.2 Analyse statistique des résidus	121
IV.5.3.3 Analyse des coefficients	122
IV.5.3.4 Analyse de l'effet des interactions	123
IV.5.3.5 Comparaison des plans D-Optimal et Full Fac à deux facteurs	124
IV.5.4 Plan Full Fac trois facteurs à trois niveaux	124
IV.5.4.1 Matrice d'expériences en valeurs réelles	124
IV.5.4.2 Analyse statistique des résidus	126
IV.5.4.3 Analyse statistique des coefficients du modèle	127
IV.5.4.4 Tableau récapitulatif des résultats	128
IV.5.4.5 Comparaison des deux plan Full Fac à deux et à trois niveaux	128
IV.6 Conclusions	128
Références	130
Chapitre V : Caractérisation des réseaux de poly(hydroxy-butyle-méthacrylate-co-2-éthylhexyl-acrylate) par la calorimétrie différentielle à balayage DSC	
V.1 Introduction	133
V.2 Résultats et interprétation	133
V.2.1 Méthodes de mises en œuvre	133
V.2.2 Résultats expérimentaux	134
V.2.2.1 Thermogrammes (DSC)	135
V.2.2.2 Etude de l'influence de la concentration des monomères sur la température de transition vitreuse	138
V.3 Applications des modèles théoriques – Optimisation de la T_g	140
V.3.1 Modèle de Fox	140
V.3.2 Modèle de Gordon-Taylor	141
V.3.3 Modèle de Couchman-Karasz	142
V.3.3 Etude comparative des trois modèles théoriques	143
V.4 Optimisation de la température de transition vitreuse	144
V.4.1 Influence de la teneur en HBMA et EHA	144
V.4.1.1 Cas des poly(20%HBMA/80%EHA)	144
V.4.1.2 Cas des poly(40%HBMA/60%EHA)	145
V.4.1.3 Cas des poly(50%HBMA/50%EHA)	146
V.4.1.4 Cas des poly(60%HBMA/40%EHA)	146
V.4.1.5 Cas des poly(80%HBMA/20%EHA)	147
V.4.2 Evolution de la T_g des copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA)	148
V.4.2.1 Cas du modèle théorique de Fox	148
V.4.2.2 Cas du modèle théorique de Gordon-Taylor	148

V.4.2.3 Cas du modèle théorique de Couchman-Karasz	149
V.5 Conclusions	154
Références	156
Conclusion générale	158
Perspectives	161
Liste des publications	162
Liste des communications internationales	162
Annexes	164
Résumé	

Liste des abréviations

HBMA	Hydroxy-Butyl-MéthAcrylate
2-EHA	2-Ethylhexyl-Acrylate
HDDA	1,6-Hexane-Diol-Diacrylate
PPGDA	Polypropylène-Glycol-Diacrylate
TPGDA	Tripropylène-Glycol-Diacrylate
CL	Cristal liquide
UV	Rayonnement UV-visible
FTIR	Rayonnement Infrarouge à Transformée de Fourier
MOP	Microscopie Optique à Polariseur
DSC	Differential Scanning Calorimetry
T _g	Température de transition vitreuse
G-T	Gordon-Taylor
C-K	Couchman-Karasz
RSM	Response Surface Methodology (Méthodologie de Surfaces de Réponses)
CCF	Plan factoriel composite à faces centrées
DP	Degré de polymérisation

Liste des figures

Figure I.1 : Exemple de polyaddition : Polymérisation du polyéthylène	9
Figure I.2 : Exemple de polycondensation	10
Figure I.3 : Représentation schématique de l'opération de polymérisation	10
Figure I.4 : Schéma d'un polymère à liaisons croisées	13
Figure I.5 : Caoutchouc vulcanisé : les liaisons croisées formées par des ponts de soufre en chaînes de polymères	14
Figure I.6 : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire	14
Figure I.7 : Représentation de copolymères statistiques	15
Figure I.8 : Représentation de copolymères alternés	15
Figure I.9 : Représentation de copolymères «dibloc» et «tribloc»	16
Figure I.10 : Illustration de copolymères séquencés et greffés	16
Figure I.11 : Polymères ramifiés :a) Homopolymère ramifié, b) Copolymère ramifié	16
Figure I.12 : Polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes	17
Figure I.13 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé	17
Figure I.14 : Schéma de principe du gonflement et dégonflement d'un réseau de polymère	18
Figure I.15 : Schéma de formation et de structure d'un gel physique	19
Figure I.16 : Schéma de structure d'un gel chimique réticulé	19
Figure I.17 : Cristal liquide : phase intermédiaire aux phases solide et liquide	20
Figure I.18 : a) Principe de fonctionnement électro-optique d'une cellule PDLC en mode normal. b) Exemple de configuration pour une goutte de cristal liquide	22
Figure I.19 : Schématisation de plusieurs voies de préparation de différentes formes de gel	23
Figure I.20 : Représentation de liaison hydrogène intermoléculaire en rouge et intermoléculaire en noir	23
Figure II.1 : Dispositif expérimental utilisé pour la photo-polymérisation UV ; (a) Chambre contenant l'échantillon, (b) Dispositif complet avec lampe UV	31
Figure II.2 : Mécanisme de décomposition du photo amorceur, le Darocur 1173, sous rayonnement UV	34
Figure II.3 : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR	35

Listes des figures

Figure II.4 : Génération du spectre FT-IR : (A) Interférogramme de référence, (B) Interférogramme échantillon, (C) Spectre simple faisceau de référence, (D) Spectre simple faisceau échantillon et (E) Spectre en absorbance	36
Figure II.5 : Spectromètre infrarouge « Agilent Cary 640 »	37
Figure II.6 : Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange (HBMA-co-EHA/1%PPGDA) correspondant au nombre d'onde 600 à 1700 cm^{-1}	37
Figure II.7 : Spectre infrarouge de la cinétique de copolymérisation du mélange (HBMA-co-EHA/1%PPGDA) correspondant au nombre d'onde 810 cm^{-1}	38
Figure II.8 : Spectre infrarouge de la cinétique de copolymérisation du mélange (HBMA-co-EHA/1%PPGDA) correspondant au nombre d'onde 1637 cm^{-1}	38
Figure II.9.a : Taux de conversion des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) correspondant au nombre d'onde à 810 cm^{-1}	39
Figure II.9.b : Taux de conversion des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) correspondant au nombre d'onde 1637 cm^{-1}	40
Figure II.10.a : Taux de conversion des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/TPGDA) correspondant au nombre d'onde à 810 cm^{-1}	40
Figure II.10.b : Taux de conversion des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/TPGDA) correspondant au nombre d'onde à 1637 cm^{-1}	41
Figure II.11.a : Taux de conversion des réseaux de poly (HBMA-co-EHA/HDDA) correspondant au nombre d'onde à 810 cm^{-1}	42
Figure II.11.b : Taux de conversion des réseaux de poly (HBMA-co-EHA/HDDA) correspondant au nombre d'onde à 1637 cm^{-1}	42
Figure II.12.a : Taux de conversion des mélanges (HBMA-co-EHA/1%réticulant) correspondant au nombre d'onde à 810 cm^{-1}	43
Figure II.12.b : Taux de conversion des mélanges (HBMA-co-EHA/2%réticulant) correspondant au nombre d'onde à 810 cm^{-1}	43
Figure II.12.c : Taux de conversion des mélanges (HBMA-co-EHA/3%réticulant) correspondant au nombre d'onde à 810 cm^{-1}	44
Figure II.13.a : Taux de conversion des mélanges (HBMA-co-EHA/1%réticulant) correspondant au nombre d'onde à 1637 cm^{-1}	44
Figure II.13.b : Taux de conversion des mélanges (HBMA-co-EHA/2%réticulant) correspondant au nombre d'onde à 1637 cm^{-1}	45

Listes des figures

Figure II.13.c : Taux de conversion des mélanges (HBMA-co-EHA/3%réticulant) correspondant au nombre d'onde à 1637 cm^{-1}	45
Figure III.1 : Dispositif expérimental utilisé pour l'étude du gonflement des réseaux de copolymères dans le cristal liquide 5CB	50
Figure III.2 : Photos d'un échantillon de poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) à l'état sec <i>a</i>) (état initial) et à l'état d'équilibre thermodynamique <i>b</i>) (état gonflé)	51
Figure III.3 : Photos de la cinétique de gonflement à l'équilibre, du système poly (HBMA /EHA/2%PPGDA)/5CB en fonction de la température	51
Figure III.4.a : Comportement de gonflement des systèmes a) poly(EHA/1%PPGDA)/ 5CB, b) poly(HBMA/1%PPGDA)/5CB et c) poly(HBMA-co-EHA/1%PPGDA) en fonction de la densité de réticulation et pour différentes températures	52
Figure III.4.b : Comportement de gonflement des systèmes poly(EHA/2%PPGDA)/5CB, poly(HBMA/2%PPGDA)/5CB et poly(HBMA-co-EHA/2%PPGDA) en fonction de la densité de réticulation et pour différentes températures	53
Figure III.4.c : Comportement de gonflement des systèmes poly (EHA/3%PPGDA)/5CB, poly(HBMA/3%PPGDA)/5CB et poly(HBMA-co-EHA/2%PPGDA) en fonction de la densité de réticulation et pour différentes températures	53
Figure III.5 : Comportement de gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA/PPGDA)/ 5CB en fonction de la densité de réticulation et pour différentes températures	54
Figure III.6 : Comportement de gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA/TPGDA)/5CB en fonction de la densité de réticulation et pour différentes températures	55
Figure III.7 : Comportement de gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA/HDDA)/ 5CB en fonction de la densité de réticulation et pour différentes températures	56
Figure III.8 : Comportement de gonflement des réseaux poly (HBMA-co-EHA/1%réticulant) en fonction de la nature de l'agent réticulant et pour différentes températures	57
Figure III.9 : Comportement de gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/2%réticulant) en fonction de la nature de l'agent de réticulation et pour différentes températures	58
Figure (III.10) : Comportement de gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/3% /réticulant) en fonction de la nature de réticulation et pour différentes températures	58
Figure (III.11) : Diagramme de phases expérimental du système poly(HBMA-co-EHA/2%TPGDA)/5CB)	60

Listes des figures

Figure III.12 : Diagrammes de phases expérimentaux du système poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) (réseau isotrope) + solvant nématique (5CB)	60
Figure III.13 : Diagrammes de phases expérimentaux du système poly(HBMA-co-EHA/TPGDA) (réseau isotrope) + solvant nématique (5CB)	61
Figure III.14 : Diagrammes de phases expérimentaux du système poly(HBMA-co-EHA/HDDA) (réseau isotrope) + solvant nématique (5CB)	62
Figure III.15 : Comportement de gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/1% PPGDA) en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants	64
Figure III.16 : Comportement de gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/2% PPGDA) en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants	65
Figure III.17 : Comportement de gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/3% PPGDA) en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants	65
Figure III.18 : Comportement de gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/1% TPGDA) en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants	66
Figure III.19 : Comportement de gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/2% TPGDA) en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants	66
Figure III.20 : Comportement de gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/3% TPGDA) en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants	67
Figure III.21 : Comportement de gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/1% HDDA) en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants	68
Figure III.22 : Comportement de gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/2% HDDA) en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants	68
Figure III.23 : Comportement de gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/3% HDDA) en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvant	69
Figure III.24 : Comportement du gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) dans <i>a</i>) éthanol, <i>b</i>) méthanol et <i>c</i>) le cyclohexane en fonction du temps, à température ambiante et pour différentes concentrations	71
Figure III.25 : Comportement du gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/TPGDA) dans <i>a</i>) éthanol, <i>b</i>) méthanol et <i>c</i>) le cyclohexane en fonction du temps, à température ambiante et pour différentes concentrations	73

Listes des figures

Figure III.26 : Comportement du gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/HDDA) dans <i>a)</i> éthanol, <i>b)</i> méthanol et <i>c)</i> le cyclohexane en fonction du temps, à température ambiante et pour différentes concentrations	75
Figure III.27 : Comportement du gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) dans l'éthanol <i>a)</i> 1% Agent réticulant, <i>b)</i> 2% Agent réticulant et <i>c)</i> 3% Agent réticulant en fonction du temps, à température ambiante et pour une concentration	77
Figure III.28 : Comportement du gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) dans le méthanol <i>a)</i> 1% Agent réticulant, <i>b)</i> 2% Agent réticulant et <i>c)</i> 3% Agent réticulant en fonction du temps, à température ambiante et pour une concentration	78
Figure III.29 : Comportement du gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) dans le cyclohexane <i>a)</i> 1% Agent réticulant, <i>b)</i> 2% Agent réticulant et <i>c)</i> 3% Agent réticulant en fonction du temps, à température ambiante et pour une concentration	80
Figure IV.1 : Domaine expérimental d'un plan d'expérience	86
Figure IV.2 : Exemple de disposition des points expérimentaux dans un domaine sans contraintes, à deux facteurs	88
Figure IV.3 : Zone des points candidats constituant les expériences possibles dans le domaine d'étude	88
Figure IV.4 : Meilleurs points sélectionnés par le logiciel	89
Figure IV.5 : Ensemble des réponses qui correspond à tous les points du domaine d'étude qui forme la surface de réponse	89
Figure IV.6 : Diagrammes R2 et Q2 des systèmes poly(HBMA-co-EHA/réticulant)/5CB obtenus par le plan CCF	97
Figure IV.7 : Normalité des résidus du taux de gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)/5CB	98
Figure IV.8 : Graphes d'adéquation des modèles dans le cas des trois copolymères	99
Figure IV.9 : Diagrammes des effets des facteurs mis en jeu sur le taux gonflement des trois copolymères réticulés avec <i>a)</i> PPGDA, <i>b)</i> TPGDA et <i>c)</i> HDDA	100
Figure IV.10 : Courbe d'interaction de taux de gonflement des copolymères <i>a)</i> poly(HBMA-co-EHA/PPGDA), <i>b)</i> poly(HBMA-co-EHA/TPGDA) et <i>c)</i> poly(HBMA-co-EHA/HDDA)	101
Figure IV.11 : Surfaces de réponse de taux gonflement des copolymères : <i>a)</i> poly(HBMA-co-EHA/PPGDA), <i>b)</i> poly(HBMA-co-EHA/TPGDA) et <i>c)</i> poly(HBMA-co-EHA/HDDA)	103
Figure IV.12 : Courbes iso-réponses de taux gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)/5CB obtenus par la méthode du plan CCF	104

Listes des figures

Figure IV.13 : Diagrammes R2 et Q2 des systèmes poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)/5CB	107
Figure IV.14 : Normalité des résidus	107
Figure IV.15 : Graphes d'adéquation du modèle des poly(HBMA-co-EHA/réticulant)	108
Figure IV.16 : Diagrammes des Effets	108
Figure IV.17 : Surfaces de réponse du taux de gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)/5CB obtenus par le plan D-Optimal	110
Figure IV.18 : Courbes iso-réponses du taux gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)/5CB obtenus par le plan D-Optimal	111
Figure IV.19 : Diagrammes R2 et Q2 des systèmes poly(HBMA-co-EHA/réticulant)/ Solvants organiques	113
Figure IV.20 : Normalité des résidus du poly(HBMA-co-EHA/réticulant) gonflés dans l'éthanol, méthanol et cyclohexane	114
Figure IV.21 : Diagrammes R2 et Q2 des systèmes poly(HBMA-co-EHA/réticulant)/ Solvants organiques	114
Figure IV.22 : Graphe d'adéquation du modèle du taux de gonflement des copolymères poly(HBMA-co-EHA/réticulant) gonflés dans l'éthanol	115
Figure (IV.23 : Diagrammes des effets des coefficients sur le taux gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA/réticulant)/Ethanol	115
Figure IV.24 : Normalité des résidus des poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cas des trois solvants	117
Figure IV.25 : Courbe d'adéquation du modèle des poly (HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cas des trois solvants	118
Figure IV.26 : Diagrammes des effets des facteurs agissant sur le taux de gonflement des poly (HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cas des trois solvants	118
Figure IV.27 : Courbes d'interaction de taux de gonflement des poly (HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cas des trois solvants	119
Figure IV.28 : Normalité des résidus des poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cas des trois solvants	122
Figure IV.29 : Graphes d'adéquation du modèle des poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cas des trois solvants	122
Figure IV.30 : Diagrammes des effets des facteurs influents sur le taux de gonflement des poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cas des trois solvants, après désactivation	123

Listes des figures

Figure IV.31 : Courbes d'interaction des facteurs agissant sur le taux de gonflement des poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cas des trois solvants	124
Figure IV.32 : Normalité des résidus des poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cas des trois solvants obtenus par le plan Full Fac niveau 3	126
Figure IV.33 : Graphes d'adéquation du modèle des poly (HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cas des trois solvants	127
Figure IV.34 : Diagrammes des coefficients du taux de gonflement des poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cas des trois solvants	127
Figure V.1 : Illustration de l'appareillage de la DSC	134
Figure V.2 : Tête de mesure du calorimètre	134
Figure V.3 : Exemple de thermogramme obtenu par la DSC	135
Figure V.4 : Thermogrammes (DSC) des polymères poly(HBMA/PPGDA)	135
Figure V.5 : Thermogrammes (DSC) des polymères poly(EHA/PPGDA)	136
Figure V.6.a : Thermogrammes (DSC) des réseaux poly(HBMA-co-EHA/1% PPGDA)	136
Figure V.6.b : Thermogrammes (DSC) des réseaux poly(HBMA-co-EHA/2% PPGDA)	137
Figure V.6.c : Thermogrammes (DSC) des réseaux poly(HBMA-co-EHA/3% PPGDA)	137
Figure V.7 : Modélisation de l'évolution de la T_g en fonction de la densité du PPGDA pour les poly(HBMA), poly(EHA) et poly(20%HBMA/80%EHA) par les trois modèles théoriques	145
Figure V.8 : Modélisation de l'évolution de la T_g en fonction de la densité du PPGDA pour les poly(HBMA), poly(EHA) et poly(40%HBMA/60%EHA) par les trois modèles théoriques	145
Figure V.9 : Modélisation de l'évolution de la T_g en fonction de la densité du PPGDA pour les poly(HBMA), poly(EHA) et poly(50%HBMA/50%EHA) par les trois modèles théoriques	146
Figure V.10 : Modélisation de l'évolution de la T_g en fonction de la densité du PPGDA pour les poly(HBMA), poly(EHA) et poly(60%HBMA/40%EHA) par les trois modèles théoriques	147
Figure V.11 : Modélisation de l'évolution de la T_g en fonction de la densité du PPGDA pour les poly(HBMA), poly(EHA) et poly(80%HBMA/20%EHA) par les trois modèles théoriques	147
Figures V.12 : Modélisation de l'évolution de la T_g en fonction de la teneur en HBMA et EHA par le modèle de Fox pour les poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) (% massique)	148

Listes des figures

- Figures V.13 :** Modélisation de l'évolution de la T_g en fonction de la teneur en HBMA et EHA par le modèle de Gordon-Taylor pour les poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) (% massique) 149
- Figures V.14 :** Modélisation de l'évolution de la T_g en fonction de la teneur en HBMA et EHA par le modèle de Couchman-Karasz pour les poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) (% massique) 149
- Figures V.15 :** Evolution de la T_g en fonction de la teneur en HBMA et EHA par le modèle de Fox pour les poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) (% massique) 151
- Figures V.16 :** Evolution de la T_g en fonction de la teneur en HBMA et EHA par le modèle de Gordon-Taylor pour les poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) (% massique) 152
- Figures V.17 :** Evolution de la T_g en fonction de la teneur en HBMA et EHA par le modèle de Couchman-Karasz pour les poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) (% massique) 154

Liste des tableaux

Tableau II.1 : Matériaux précurseurs contenus dans une solution photo réactive en vue de la synthèse de réseaux modèles de poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)	28
Tableau II.2 : Liste des différentes formulations photo-réactives en vue de la synthèse de réseaux de polymères poly(HBMA/PPGDA) et poly(EHA/PPGDA)	32
Tableau II.3 : Liste des différentes formulations photo-réactives en vue de la synthèse de réseaux de copolymères poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)	32
Tableau II.4 : Liste des différentes formulations photo-réactives en vue de la synthèse de réseaux de copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA)	33
Tableau IV.1 : Codage des facteurs	86
Tableau IV.2 : Niveaux choisis des deux facteurs en valeurs codées et réels	92
Tableau IV.3 : Matrice d'expériences en valeurs codées et réels	93
Tableau IV.4 : Qualité descriptive et prédictive du modèle	96
Tableau IV.5 : Qualité descriptive et prédictive du modèle	98
Tableau IV.6 : Coefficients du modèle mathématique pour le poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) par le plan CCF	99
Tableau IV.7 : Niveaux choisis pour les trois facteurs	105
Tableau IV.8 : Plan d'expériences en valeurs réelles fournie par le logiciel MODDE 9.1	106
Tableau IV.9 : Qualité descriptive et prédictive du modèle	107
Tableau IV.10 : Niveaux choisis pour les deux facteurs	112
Tableau IV.11 : Plan d'expériences en valeurs réelles fournie par le logiciel MODDE 9.1 dans le cas de l'éthanol, méthanol et cyclohexane	112
Tableau IV.12: Qualité descriptive et prédictive du modèle	113
Tableau IV.13: Qualité descriptive et prédictive du modèle après désactivation	114
Tableau IV.14 : Niveaux choisis pour les deux facteurs	116
Tableau IV.15 : Plan d'expériences D-Optimal modèle quadratique en valeurs réelles fournie par le logiciel MODDE 9.1 dans le cas de l'éthanol, méthanol et cyclohexane	116
Tableau IV.16 : Qualité descriptive et prédictive du modèle	117
Tableau IV.17: Qualité descriptive et prédictive du modèle après désactivation	118
Tableau IV.18 : Niveaux choisis pour les deux facteurs	120

Liste des tableaux

Tableau IV.19 : Plan d'expériences en valeurs réelles fournie par le plan Full Fac à deux facteurs dans le cas des trois solvants	121
Tableau IV.20 : Qualité descriptive et prédictive du modèle	121
Tableau IV.21 : Effets des coefficients du taux de gonflement des poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans les trois solvants	123
Tableau IV.22 : Optimum du taux de gonflement obtenus par le plan Full Fac niveau 3	124
Tableau IV.23 : Niveaux choisis pour les trois facteurs	125
Tableau IV.24 : Plan d'expériences en valeurs réelles fournie par le plan Full Fac niveau 3	125
Tableau IV.25 : Qualité descriptive et prédictive du modèle	126
Tableau IV.26 : Qualité descriptive et prédictive du modèle après désactivation	126
Tableau V.1 : Différentes valeurs de la T_g et de ΔC_p des polymères étudiés	138
Tableau V.2 : Différentes valeurs de la T_g et de ΔC_p des copolymères poly(50%HBMA/ 50%EHA/PPGDA)	138
Tableau V.3 : Différentes valeurs de la T_g et de ΔC_p pour les copolymères poly(60%HBMA/40%EHA/PPGDA) et poly (40%HBMA/60%EHA/PPGDA)	139
Tableau V.4 : Différentes valeurs de la T_g et ΔC_p pour les copolymères poly(80%HBMA/20%EHA/PPGDA) et poly (20%HBMA/80%EHA/PPGDA)	139
Tableau V.5 : Différentes valeurs de la T_g pour les copolymères poly(HBMA-co-EHA) réticulées avec différents pourcentages des monomères calculés par le modèle de Fox	141
Tableau V.6 : Différentes valeurs de la T_g pour les poly(HBMA-co-EHA) réticulées avec différents pourcentages des monomères calculée par le modèle de Gordon-Taylor	142
Tableau V.7 : Différentes valeurs de la T_g pour les poly(HBMA-co-EHA) réticulées avec différents pourcentages des monomères calculé par l'équation de Couchman-Karasz	143
Tableau V.8 : Différences entre les valeurs de la T_g expérimentale et modélisée pour les poly(HBMA-co-EHA) réticulées avec différents pourcentages des monomères	144

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Ce travail s'inscrit dans la thématique « Optimisation par plan d'expériences du comportement de gonflement des systèmes réseaux de copolymères/solvants isotropes et anisotropes ». Il fait suite à de nombreux travaux déjà entrepris [1-4] au sein de notre équipe de recherche « Gels et Réseaux » du Laboratoire sur les Macromolécules de l'Université de Tlemcen.

Des études visent à étudier le comportement du gonflement des réseaux de copolymères dans les cristaux liquides et les solvants organiques et inorganiques [3-5]. Situées à l'interface chimie radicalaire/polymères, ces études concernent plus particulièrement la synthèse et la caractérisation de matériaux polymères aux propriétés spécifiques (copolymères à blocs nanostructurés, nanoparticules, conjugués polymères-biomolécules, revêtements monocouches covalents, métallo-polymères, ...) et trouvant des applications dans divers domaines, tels que les additifs, l'environnement, la santé et l'énergie ou l'électronique moléculaire. En fonction de leurs architectures macromoléculaires, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles. On parle alors de modes de copolymères, le mode statistique, le mode alterné, le mode séquencé et le mode greffé. Les copolymères statistiques (à enchaînement aléatoire) et alternés sont des matériaux homogènes. Les copolymères peuvent être réticulés. Un polymère réticulé est un polymère dont certaines de ses chaînes sont reliées entre elles par des ponts chimiques covalents.

La cinétique de gonflement et de dégonflement d'un corps élastique est un problème fondamental en physique classique. Les gels, constitués d'un réseau de polymères réticulés élastiques et d'un fluide qui remplit l'espace interstitiel du réseau, ont déjà constitué un excellent système pour étudier ce problème fondamental [5-8]. Le processus de gonflement est, par définition, une augmentation du volume d'un gel ou d'un solide lié à l'absorption d'un liquide ou d'un gaz. L'absorption de liquides entraîne des changements dans les propriétés mécaniques du matériau gonflé et peut créer une pression supplémentaire lorsqu'elle se produit dans des espaces confinés, ce qui entraîne diverses déformations du matériau gonflé (c.-à-d. plis et rides de surface) [9-11]. Le processus discuté peut également modifier de manière significative les propriétés d'adsorption-désorption des adsorbats [12-13]. Dans la dissolution du polymère, le gonflement est la première étape de l'interaction entre les molécules liquides et le réseau polymère, qui est généralement suivie d'une solvataion des chaînes polymères.

Pour étudier les phénomènes physique ou chimique, il existe actuellement plusieurs méthodes d'optimisation, avec des bases mathématiques cherchant à la fois à modéliser, à analyser et à résoudre numériquement ou analytiquement différents problèmes qui consistent à avoir un maximum ou un minimum d'une fonction sur un ensemble.

Dans les recherches opérationnelles, tels que l'informatique, l'économie et les mathématiques et surtout les statistiques, l'optimisation joue un rôle très important. Elle trouve sa place aussi bien dans les mathématiques appliquées (fondamentales pour l'industrie,

ingénierie) en analyse numérique, en théorie du contrôle, etc. Aujourd'hui, pour la conception expérimentale, la construction de modèles, l'étude des effets des différents facteurs et de leurs interactions, et la recherche des conditions optimales [14-15], l'outil statistique efficace et rapide est appelé la méthodologie de surface de réponse RSM (Response Surface Methodology). Dans cette méthode, divers facteurs qui varient simultanément sont adaptés à la fonction quadratique [16]. Par RSM, plusieurs avantages pour l'optimisation sur le seul facteur à une approche temporelle qui est fastidieuse et ne prend pas non plus en compte l'interaction des facteurs [17]. Dans le domaine de matériau, RSM proportionne le matériau constitutif pour obtenir des proportions de mélange optimales utilisées comme modèle mathématique pour la prédiction des propriétés souhaitées [18]. La méthode RSM a été aussi appliquée à des recherches du ciment et du béton [19-22], même de façon limitée aux applications des bétons armés de fibres d'acier. Par conséquent, cette étude se concentre sur l'application des plans de d'expériences à surface de réponse, d'où la méthode RSM a été utilisée dans la prévision et l'optimisation du taux de gonflement des réseaux modèles de copolymères de type poly(HBMA-co-EHA) réticulées dans les solvants isotropes et anisotropes, à savoir les effets de la température, la nature et la densité de réticulation et la nature du solvant.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit se compose de cinq chapitres. Le premier chapitre présente une étude bibliographique sur les polymères, les copolymères, ainsi que les gels physiques et chimiques. En premier lieu, nous présentons des notions sur les réseaux de polymères et les copolymères. En second lieu, nous rappelons la notion des hydrogels et quelques propriétés remarquables de tels matériaux.

Le deuxième chapitre décrit le protocole expérimental utilisé pour la synthèse de réseaux de copolymères poly(HBMA-co-EHA) par une technique de photo-polymérisation par rayonnement UV en étudiant le suivi de la cinétique de conversion de la double liaison acrylique C=C en simple liaison C-C. Ce processus a été caractérisé par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR, permettant ainsi de calculer le taux de conversion de la fonction acrylique.

Le troisième chapitre se compose de deux parties. La première partie traite la cinétique de gonflement de ces réseaux de copolymères poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cristal liquide 5CB, tandis que la deuxième partie concerne l'étude du comportement de gonflement des mêmes réseaux dans les solvants organiques, tels que l'éthanol, le méthanol et le cyclohexane. Cette étude a été effectuée en fonction de la nature et de la densité du réticulant ainsi que de la température.

Le quatrième chapitre est dévolu à la méthode d'optimisation par plans d'expériences du taux de gonflement de nos réseaux modèles dans les deux types de solvants. Cette méthode permet, à partir d'un modèle polynomial, de déterminer quelles sont les variables d'entrée (température, concentration et nature de la réticulation), les plus influents sur la réponse (taux de gonflement). Six plans d'expériences ont été étudiés, à savoir le plan composite à faces centrées (CCF), le plan D-optimal modèle quadratique (dans le cas du cristal liquide et les solvants organiques), le plan L9 niveau 3 et le plan Full Fac à deux et trois niveaux.

Les surfaces de réponse obtenues permettent de prédire n'importe quelle réponse, dans le domaine d'étude, sans même faire d'expériences.

Les propriétés thermodynamiques des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/réticulant) ont été étudié dans le chapitre cinq. L'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) a été utilisée pour caractériser les échantillons de nos réseaux de copolymères, en étudiant la température de transition vitreuse T_g en fonction de l'architecture de ces derniers. Les résultats obtenus sont modélisés par des modèles théoriques, tels que Fox, Gordon-Taylor et Couchman-Karasz.

Références

- [1] B. Dali Youcef, T. Bouchaour, Z. Bouberka, M. Bigan, U. Maschke, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 45230.
- [2] T. Bouchaour, Z. Bouberka, B. Dali Youcef, U. Maschke, *J. Appl. Polym. Sci.* **2017**, *134*, 45452.
- [2] S. Hamri, D. Lerari, M. Sehailia, B. Dali Youcef, T. Bouchaour, K. Bachari, *Int. J. Plast. Tech.* **22**, 247-261(2018).
- [3] N. Zeggai, B. Dali Youcef, F. Dubois, T. Bouchaour, P. Supiot, L. Bedjaoui, U. Maschke, *Polymer Testing*, **2018**, *72*, 432-438.
- [4] N. Zeggai, Z. Bouberka, F. Dubois, T. Bouchaour, B. Dali Youcef, L. Delarace, J. Potier, P. Supiot, U. Maschke, *J. Appl. Polym. Sci.* **2021**, *138*, 50449-50459.
- [5] P. J. Flory, R. Rehner, *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 521.
- [6] K. Dusek, "Response Gels: Volume transitions I & II", Ed., *Adv. Polym. Sci.* **1993**, 109-110.
- [7] Y. Li, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **1990**, *92*, 1390.
- [8] Y. Osaka, A. R. Khokhlov, "Polymer Gels and Networks", Eds., Marcel Dekker, New York **2001**.
- [9] W. Hong, X. Zhao, Z. Suo, *Appl Phys Lett.* **2009**, *95*, 111901.
- [10] EP. Chan, EJ. Smith, RC. Hayward, *Adv Mater.*, **2008**, *20*, 711.
- [11] M. Guvendiren, JA. Burdick, S. Yang, *Soft Matter.* **2010**, *6*, 2044–2049.
- [12] IA. Udoetok, RM. Dimmick, LD. Wilson, JV. Headley, *Carbohydr. Polym.*, **2015**, *136*, 329–340.
- [13] NB. Tran, JY. Kim, YC. Kim, YJ. Kim, JH. Kim. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2016**, *133*(16).
- [14] T.F. Awolusi, O.L. Oke, O.O. Akinkurolere, A.O. Sojobi, *Case. Stud. Const. Mater.*, **2019**, *10*, e00212.
- [15] M. Haque, S. Ray, A. F. Mita, *Case Stud. Const. Mater.*, **2021**, *14*, e00505.
- [16] B. Simsek, T. Uygunoglu, H. Korucu, M. M. Kocakerim, *J. Clean. Prod.*, **2018**, *170*, 437- 445.
- [17] S. M. Bashar, C. K. Veerendrakumar, F. N. Muhd *J. Clean. Prod.*, **2018**, *171*, 1605-1621.

- [18] T. Megha, R. Anu, K. Soni, J. Sheeja *J. Clean. Prod.*, **2018**, *178*, 398-407.
- [19] G. I. Sezer, K. Ramyar, B. Karasu, A. B. Göktepe, A. Sezer, *Mat. & Design.*, **2008**, *29*, 224-231.
- [20] K. Sotiriadis, E. Nikolopoulou, S. Tsivilis, *Cem. Concr. Comp.*, **2012**, *34*, 903-910.
- [21] T. Sotiriadis, E. Nikolopoulou, S. Tsivilis, A. Pavlou, E. Chaniotakis, R.N. Swamy, *Const. & Build. Mater.*, **2013**, *43*, 156-164.
- [22] T. Schade, B. Middendorf, *Materials.*, **2021**, *14*, 5573.

Chapitre I

Généralités sur les matériaux polymères et les gels

Avant-propos : Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique sur le thème général des polymères et des copolymères, des gels et les hydrogels, les cristaux liquides ainsi que les méthodes de synthèses.

I. Historique des polymères

Les polymères naturels ont été parmi les premiers matériaux utilisés par l'homme, tels que le bois et les fibres végétales, le cuir, les tendons d'animaux, la laine, etc. La notion de macromolécule n'est apparue que tardivement dans l'histoire de la chimie. Bien que présagée par Wilhelm Eduard Weber, ou encore Henri Braconnot au début du XIX^e siècle, de nombreux chercheurs ne voyaient là que des agrégats ou micelles. Il fallait attendre les années 1920-1930 pour que l'idée de macromolécule soit acceptée, notamment grâce aux travaux d'Hermann Staudinger.

Le développement industriel consécutif de la science macromoléculaire a été ensuite accéléré par la seconde guerre mondiale. Les États-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 des substituts 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.

Selon la température, les propriétés mécaniques des polymères varient. De plus, comme ils sont métastables, il y a donc une évolution de leur comportement en fonction du temps. Ce changement peut être simulé en utilisant les méthodes de modélisation moléculaires. Le concept de macromolécule a été formulé au début du vingtième siècle par le chimiste pionnier allemand, Staudinger. Il étudia, dès 1920, la structure et les propriétés de ces molécules géantes et inhabituelles à cette époque. Ses travaux, constituant la base de la science des polymères, lui permirent de recevoir le prix Nobel de chimie, beaucoup plus tard, en 1953. Les hypothèses de Staudinger furent très controversées par les scientifiques. En effet, ils pensaient que les polymères étaient formés par de petites molécules soudées entre elles, ou par des particules colloïdales [1-2].

I.2 Définition

I.2.1 Monomères

Les monomères sont les composés de base des matériaux polymères. Relevant de la chimie organique, ils s'associent par des liaisons covalentes des atomes de carbone et des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, et plus éventuellement des atomes de chlore, de fluor, de soufre, etc. Chaque atome de carbone, tétravalent, est relié aux atomes voisins par quatre liaisons covalentes [3-4], orientés dans l'espace vers les quatre sommets d'un tétraèdre régulier [5].

I.2.2 Polymères

Un polymère est une substance composée de longues chaînes moléculaires appelées macromolécules. Une macromolécule résulte de l'enchaînement par liaison covalente,

d'unités constitutives (ou groupes d'atomes) appelés « mères » (provenant du grec «meros» qui signifie «partie») [6].

I.3 Formation des polymères

On appelle polymérisation la réaction chimique, ou le procédé, permettant la synthèse d'un polymère à partir de monomères. Les différentes réactions chimiques utilisables pour réaliser la synthèse des polymères se regroupent en deux familles :

I.3.1 Polymérisation par addition ou polyaddition

La polyaddition est une polymérisation par simples liaisons successives de monomères, sans apparition de sous-produit. La figure (I.1) illustre la polymérisation du polyéthylène à partir de monomères d'éthylène.

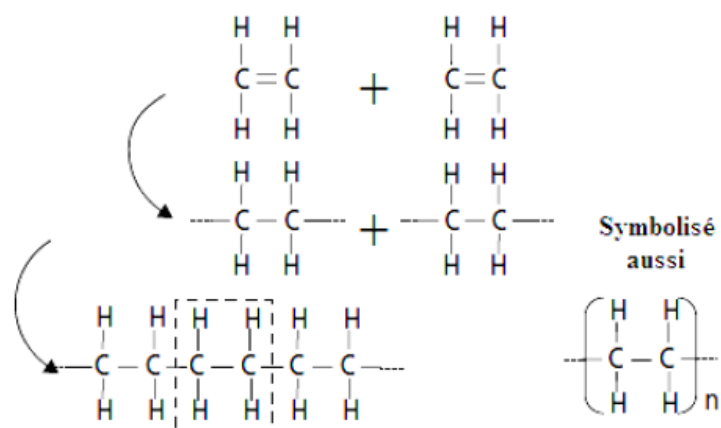


Figure (I.1) : Exemple de polyaddition : Polymérisation du polyéthylène.

La réaction peut éventuellement s'effectuer entre des monomères de nature différente, et donner lieu à une copolymérisation.

I.3.2 Polymérisation par condensation ou polycondensation

La polycondensation est une réaction entre monomères qui entraîne la formation du polymère, mais également d'un sous-produit. La figure (I.2) représente la polymérisation du polyester à partir de monomères d'éthylène glycol $C_2H_4(OH)_2$ et d'acide adipique $C_6H_8(OOH)_2$ avec formation d'eau.

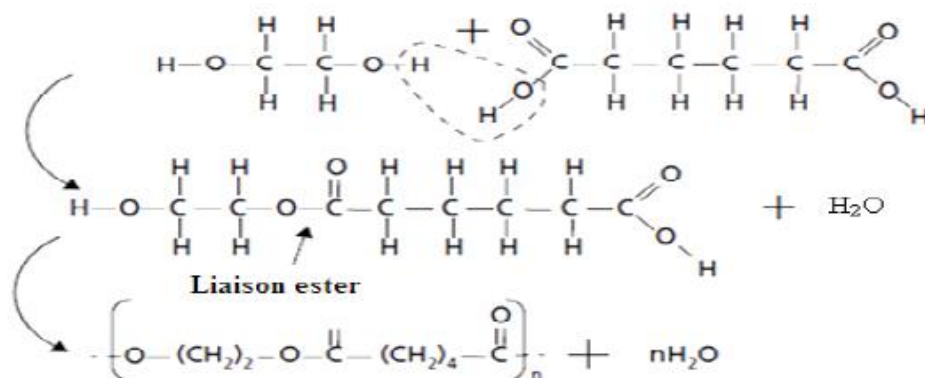


Figure (I.2) : Exemple de polycondensation.

I.3.3 Degré de polymérisation

Le degré de polymérisation (DP) représente le nombre moyen de monomères dans les macromolécules d'un polymère. Il peut être calculé par le rapport de la masse moléculaire moyenne d'une macromolécule du polymère considéré, à la masse moléculaire m du monomère correspondant.

$$DP = \bar{M}.m \quad (\text{I.1})$$

Ce résultat ne peut être déterminé que statistiquement, car dans un polymère, il existe toute une distribution de tailles de chaînes macromoléculaires, fonction des conditions de polymérisation (pression, température, concentrations en monomères, etc...). Le DP atteint couramment 102 à 104, dont sa valeur a une grande influence sur les propriétés du polymère considéré. Un DP élevé conduit à un matériau globalement plus rigide et plus résistant mécaniquement [5].

I.3.4 Conditions de polymérisation particulières

La réaction de polymérisation peut être favorisée par un champ électrique ou l'exposition à un rayonnement [7], à savoir :

- Electro-polymérisation (exemple : le polypyrrole)
- Photo-polymérisation (la méthode nécessite la présence d'un photo-amorceur).

Un cas particulier est le dépôt ultrafin de parylène obtenu après évaporation sous vide et transformation de précurseurs.

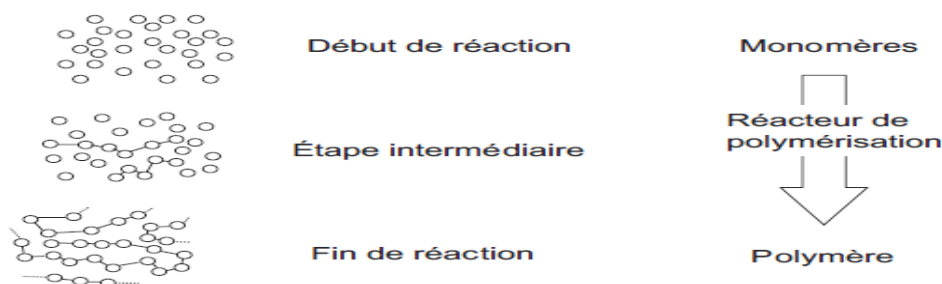


Figure (I.3) : Représentation schématique de l'opération de polymérisation.

I.4 Classification des polymères

En terme général, ces polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermomécaniques, qui sont les thermoplastiques thermodurcissables et les élastomères.

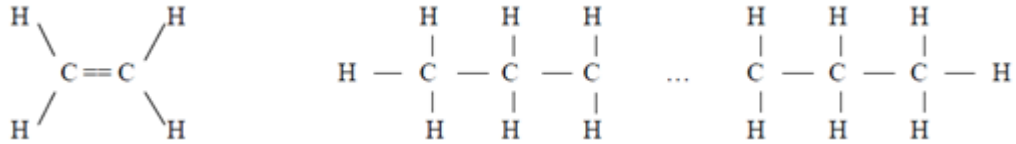
I.4.1 Type de polymères selon le comportement avec la température

I.4.1.1 Polymères thermoplastiques

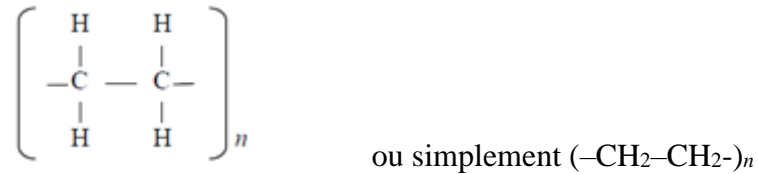
Une matière thermoplastique désigne, en terme général, une matière qui a la capacité de se ramollir répétitivement lorsqu'elle est chauffée au-dessus d'une certaine température et de se durcir lorsqu'elle est refroidie en dessous de cette température, sans perdre sa thermoplasticité initiale. Nous observons le même phénomène avec des matériaux composés d'atomes seuls ou de petites molécules. La force de Van der Waals entre atome est très faible et les molécules agissent alors en tant qu'entités indépendantes. Lorsque la température est suffisamment haute, ces molécules glissent les unes sur les autres de la même manière que des atomes isolés dans une substance simple, comme le cuivre par exemple. On peut également citer le verre et une grande partie des métaux, ainsi que les composés organiques.

En ce qui concerne les polymères fondus, la plus grande viscosité par rapport aux métaux s'explique par la plus grande difficulté de déplacer une chaîne entière de ce polymère. La structure des polymères thermoplastiques est soit amorphe (non organisée), soit cristalline qui est une organisation unidirectionnelle des chaînes. Cette deuxième organisation offre de meilleures propriétés mécaniques ainsi que thermiques. On notera par la suite que les thermoplastiques sont caractérisés par un degré de polymérisation (DP) qui est directement proportionnel à la masse molaire du polymère et à la viscosité de celui-ci. Les propriétés des polymères thermoplastiques qui permet le ramollissement et le durcissement répété, plus ou moins indéfiniment, est un avantage considérable, puisqu'il est à la base du moulage ou autres transformations finales de ces matériaux. Cependant, le fait que les propriétés des matières thermoplastiques dépendent de la température les rend plus ou moins vulnérables. Ceci rend donc le matériau thermoplastique potentiellement recyclable. Les techniques de transformation existent sous trois formes pour les thermoplastiques : le calandrage (laminage de résine thermoplastique), l'extrusion (mise sous pression à travers une filière) et le moulage par injection. Jusqu'à maintenant nous avons discuté les différents types de polymères en termes de monomères, sans spécifier leur composition chimique. Ainsi, déterminons quels éléments du tableau périodique de Mendeleïev se retrouvent dans la composition des polymères synthétiques. En général, les éléments que l'on retrouve le plus dans ces polymères synthétiques sont aussi les éléments les plus courants sur notre planète : l'élément H hydrogène et l'élément C carbone. Ce dernier étant l'atome polyvalent dans la colonne vertébrale constituant les polymères. Prenons alors comme exemple un polymère linéaire, le polyéthylène qui se compose de la manière suivante :

L'éthylène : Donne par polyaddition le polyéthylène :



On note que le monomère répété est le C₂H₄, ainsi pour un polymère de longueur *n* on note :

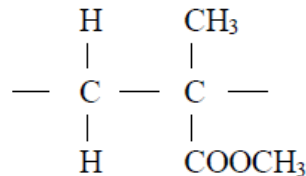


où l'on nomme *n* degré de polymérisation.

Le monomère d'éthylène comporte une double liaison carbone/carbone (C=C). En la présence d'un peroxyde ROOR → (2RO*), cette double liaison se détruit pour créer une liaison avec le peroxyde (RO* + C=C → RO-C-C*). Le monomère est alors un radical, ou une entité chimique, nécessitant une nouvelle liaison. Cette liaison fait avec un nouveau monomère d'éthylène dont la double liaison carbone/carbone a été cassée. Ce processus continue jusqu'à la terminaison du polymère par la liaison C-H. RO-C-C* + C=C → RO-C-C-C-C*, puis RO-C-C-...-C-C* + H → RO-C-C-...-C-C-H. Le polyéthylène trouve son utilité dans un grand nombre d'applications domestiques et industrielles, en tant que des tupperware, dans la tuyauterie et pour l'isolation de câbles, mais sa grande résistance et rigidité permettent aussi l'utilisation du polyéthylène en tant que pièces mécaniques dans des roulements etc. Mais il ne faut pas oublier les sacs en plastiques constitués par du LDPE (low density polyethylene) ou en français PEBD (polyéthylène basse densité). Cet arrangement fût découvert par accident en 1935 par Eric Fawcett. On peut ainsi retrouver des familles de polymères, comprenant une base, où seul un élément change. A l'exemple de la famille de polymères vinyliques, dans laquelle on retrouve des matériaux comme le polyéthylène et le polystyrène. Le monomère est le suivant pour tous ces éléments : X étant un groupe monovalent, ceci peut être un simple atome comme le chlore, produisant une chaîne de polyvinyl chlorhydrique ou PVC, ou un groupe d'atomes comme le cycle benzénique (C₆H₅) produisant une chaîne de polystyrène.

PVC : (-CH₂-CHCl-)_n ; Polystyrène : (CH₂-CH-C₆H₅)_n

Pour finir, nous pouvons prendre l'exemple du plexiglas ou polyméthyl méthacrylate.



Ce polymère trouve son usage dans tous les domaines nécessitant de la transparence combinée à une certaine résistance mécanique.

I.4.1.2 Polymères thermodurcissables

Pour une matière thermodurcissable, la modification chimique est induite par l'application de chaleur, et parfois de la pression, afin de prendre un polymère initialement liquide et de le durcir en une matière solide. Ainsi, les constituants individuels (monomères) se lient sous l'effet de l'énergie pour être plus rigide, ceci est souvent atteint en induisant des liaisons croisées (cross-linking). Les liaisons croisées sont un arrangement des molécules, ou il existe des liaisons entre les chaînes moléculaires. Un des meilleurs exemples est la vulcanisation du caoutchouc par l'addition de soufre et l'application de chaleur [7].

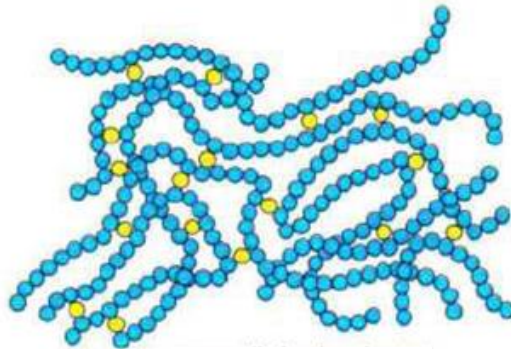


Figure (I.4) : Représentation d'un polymère à liaisons croisées.

En ce qui concerne les propriétés de ces matériaux thermodurcissables, retenons que contrairement aux thermoplastiques, les thermodurcissables ne peuvent être mis en œuvre qu'une fois seulement. Ainsi, après cette polymérisation, la matière devient infusible, insoluble et une fois durcie, son arrangement moléculaire ne peut plus être modifiée. C'est pour cette même raison que les thermodurcissables sont généralement très résistants à la chaleur, mais ils présentent aussi une bonne résistance mécanique, diélectrique et aux produits chimiques.

Les méthodes de transformation ou de moulage sont les mêmes que pour les thermoplastiques. On retrouve entre autres, souvent dans les thermodurcissables, le moulage par compression. Les polymères thermodurcissables se composent de monomères de base nettement plus complexes que ceux des thermoplastiques. Les polymères se classant dans cette catégorie sont moins abondants. Malgré cela, ils jouent un très grand rôle dans ce monde. On peut citer comme exemples, le caoutchouc et l'époxy.

La figure (I.5) schématise le caoutchouc vulcanisé, comme il fût découvert par Goodyear, où les liaisons croisées formées par des ponts de soufre sont en chaînes de polymères [8].

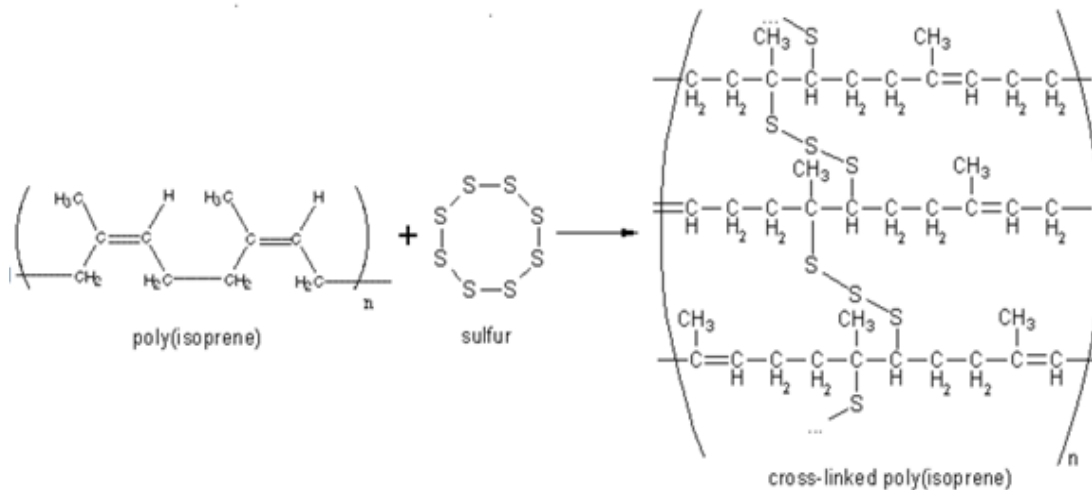


Figure (I.5) : Caoutchouc vulcanisé : les liaisons croisées formées par des ponts de soufre en chaînes de polymères [9].

Bien que le premier développement du caoutchouc vulcanisé soit encore sujet de discussion, le caoutchouc vulcanisé est omniprésent, et comme un grand nombre de polymères indispensable à notre vie. Les pneus d'aujourd'hui tout comme le latex, les chaussures, les pucks de hockey et les boules de bowling, sont composés de caoutchouc vulcanisé. Les polyisoprènes, caoutchouc naturels et synthétiques, sont des élastomères. Ils retrouvent leur arrangement initial après une déformation. Pour rendre ces polymères plus rigides, ils sont mélangés à un polyisoprène avec du soufre. Le soufre permet de créer des liaisons croisées et rend le produit final moins plastique, mais plus élastique.

I.4.2 Type de polymère selon les unités

I.4.2.1 Homopolymères

Le nom d'un polymère est généralement constitué du préfixe poly suivi du nom chimique

- soit du monomère dans le cas où le polymère résulte d'une simple polymérisation,
- soit du motif structural unitaire du polymère lorsque ce dernier résulte de la polyaddition ou de la polycondensation de plusieurs monomères [10].



Figure (I.6) : Représentation de la chaîne d'un polymère linéaire.

I.4.2.2 Copolymères

Les noms des copolymères sont constitués du préfixe poly, suivi, entre parenthèses, des noms chimiques des monomères donnés dans l'ordre décroissant des fractions massiques ou

molaires de ces composants dans le copolymère, chaque monomère étant séparé des autres par une barre oblique [5]. On distingue les familles suivantes [6] :

I.4.2.2.a Copolymères statistiques

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

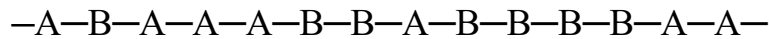


Figure (I.7) : Représentation de copolymères statistiques.

I.4.2.2.b Copolymères alternés

Les unités constitutives A et B du copolymère sont disposées en alternance le long de la chaîne. Les copolymères statistiques et alternés ont des propriétés intermédiaires entre celles de deux homopolymères $[A]_n$ et $[B]_m$ formés à partir des deux monomères différents.



Figure (I.8) : Représentation de copolymères alternés.

I.4.2.2.c Copolymères séquencés linéaires ou copolymères à bloc

Ce sont des molécules où chaque unité constitutive est répétée plusieurs fois de suite (block) pour former de longues séquences. Par exemple :



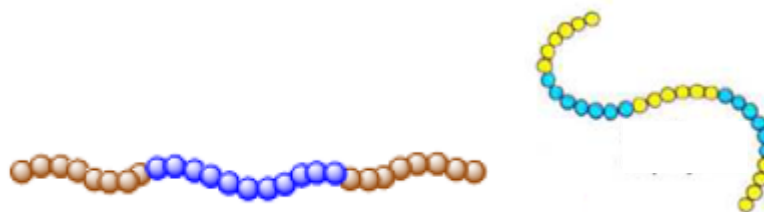


Figure (I.9) : Représentation de copolymère «dibloc» et «tribloc».

I.4.2.2.d Copolymères séquencés et greffés

L'exemple le plus simple est celui d'une chaîne d'un homopolymère principal sur lequel des chaînes secondaires d'un autre polymère sont greffées. Par exemple :

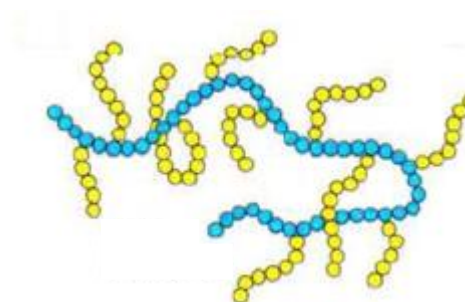
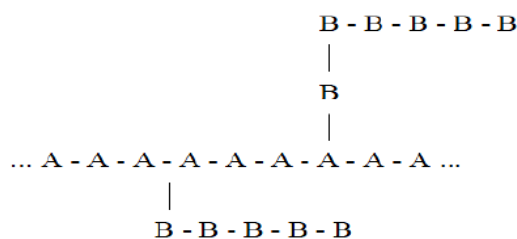


Figure (I.10) : Illustration de copolymères séquencés et greffés.

I.4.3 Polymères ramifiés

Des chaînes homo-polymériques ou co-polymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation (voir figure I.11). Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présentent un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires [11].

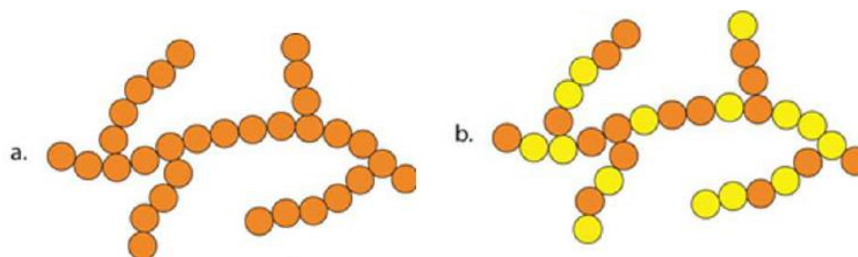


Figure (I.11) : Polymères ramifiés : a) Homopolymère ramifié, b) Copolymère ramifié.

I.4.4 Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau (voir figure I.12) [10].



Figure (I.12) : Polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes.

I.4.5 Polymères amorphes et polymères cristallisés

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance (voir figure I.13). Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles. Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être observées en lumière polarisée. Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline [11].

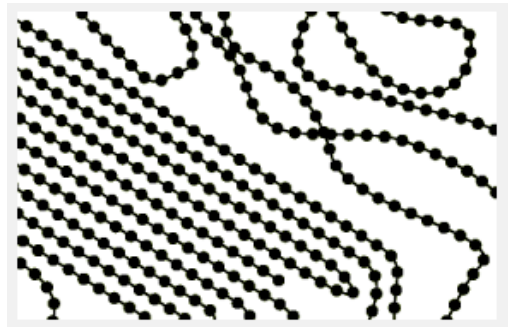


Figure (I.13) : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé [12].

I. 5 Les gels

L'étude des systèmes de polymères a débuté en 1805 avec une série d'expériences menées par Gouth sur les matériaux caoutchoutés qui se contractent lors de leur chauffage. Ce comportement s'oppose à celui de la majorité des matériaux (solides, gaz ou liquides) qui généralement se dilatent en fonction de la température. Un gel est constitué par un réseau tridimensionnel de chaînes de polymère dans un solvant. Lorsque le solvant est l'eau, les gels sont souvent appelés "hydrogels" [13] :

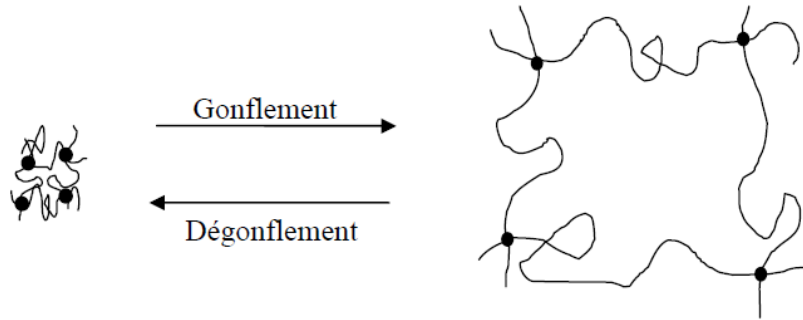


Figure (I.14) : Schéma de principe du gonflement et dégonflement d'un réseau de polymère.

Les propriétés mécaniques des gels sont similaires à celles des caoutchoucs. Ils possèdent une très grande capacité à se déformer tout en étant capable de revenir à leur état initial. Le processus de gonflement/dégonflement est donc réversible (voir figure (I.14)). Certains de ces gels sont dits « intelligents » et leur propriété de gonflement et de dégonflement dépend des conditions environnementales, tels que la pression, la température, le pH ou la qualité du solvant. Les chaînes de polymères peuvent alors soit se repousser et le système gonfle, soit se contracter et le système tout entier dégonfle. Dans ce qui suit, nous présentons quelques rappels sur la structure et la conformation d'une chaîne polymère. Nous donnerons par la suite quelques détails sur les propriétés thermodynamiques des gels de polymère. Nous aborderons également les propriétés et la cinétique du processus de gonflement [14] ou de dégonflement des hydrogels, ainsi que leurs propriétés.

I.5.1 Les gels de polymères

Un gel est un réseau de macromolécules formant une matrice de polymères gonflée dans un solvant. Ces macromolécules sont reliées par des liens stables appelés « nœud de réticulation », pour former un réseau tridimensionnel. Les gels peuvent être de nature « physique » ou « chimique » selon le type de « nœud de réticulation » existant entre les chaînes de polymères.

I.5.1.1 Les gels physiques

Les liaisons entre polymères sont réversibles et non permanentes, comme les liaisons hydrogène, les interactions coulombiennes, Van der Waals, dipôle/dipôle ou tout simplement les enchevêtrements entre les chaînes (voir figure (I.15)).

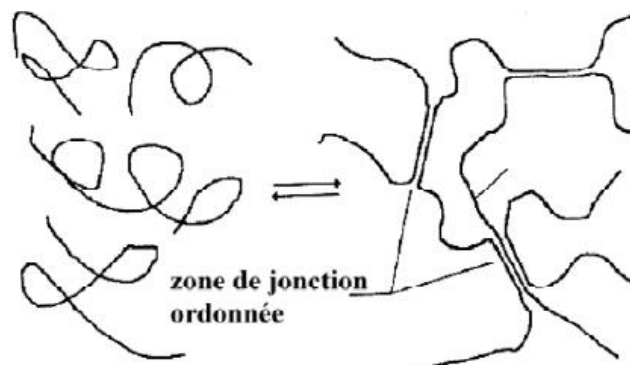


Figure (I.15) : Schéma de formation et de structure d'un gel physique [15].

La solution de gélatine est un exemple type de gel physique. Le caractère transitoire dû au passage de la solution au gel vient du fait que l'énergie de liaison est du même ordre de grandeur que l'énergie thermique. Le nombre de nœuds de réticulation ainsi que leur rigidité dépendent directement des états thermodynamique et mécanique du gel. Le processus est donc réversible et les associations se défont et se reforment d'une manière continue [16].

I.5.1.2 Les gels chimiques

Les gels chimiques sont constitués de chaînes de polymères liées entre elles par des liaisons covalentes figure (I.16). Les points de réticulation du réseau ont un caractère permanent et ne dépendent pas des conditions environnementales (température, pH, concentration, etc). Ce genre de réticulations rend les matériaux obtenus insolubles, quelque soit le solvant. Cependant, leur compatibilité avec le solvant et leur taux de gonflement, dépendent de la concentration et de la nature des points de réticulation. Les gels chimiques peuvent gonfler en absorbant des quantités de solvant plus ou moins grandes.

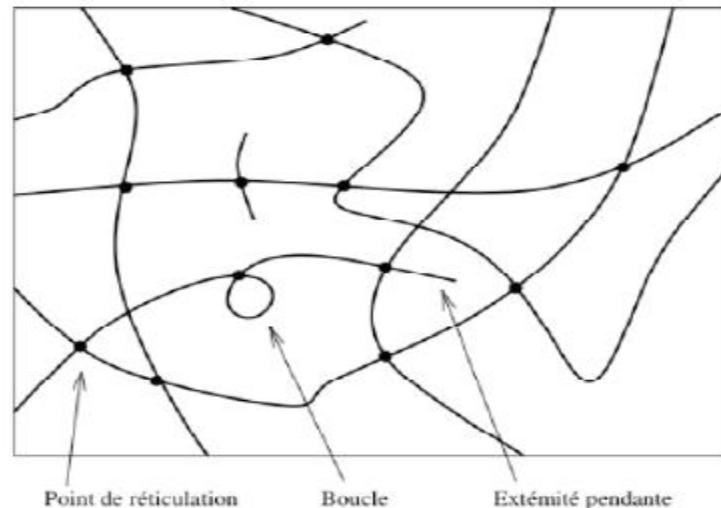


Figure (I.16) : Schéma de structure d'un gel chimique réticulé [12].

I.6 Les cristaux liquides

La recherche dans le domaine de l'ingénierie cristal liquide à l'ENST de Bretagne débute à la fin des années 80, avec l'application des matériaux FLC (Ferroelectric Liquid Crystal) à différents problèmes de traitement optique du signal (valve optique, corrélateur optique). L'objectif était alors d'exploiter les temps de commutation rapides des phases smectiques pour réaliser des fonctions dynamiques rapidement reconfigurables. Cette première approche a permis aux chercheurs du département optique de l'ENST de Bretagne de se familiariser avec ces matériaux et de bien en maîtriser les principales caractéristiques technologiques. Cette maîtrise a conduit à réaliser rapidement des fonctions, tels que des déflecteurs de faisceaux, des hologrammes numériques ou des filtres polarisants. Ces premiers résultats ont encouragé les chercheurs à étudier ces matériaux de façon plus

approfondie à travers des fonctions plus élaborées, comme des valves optiques à cristal liquide smectiques torsadés, ou à étudier leur confinement dans des fibres optiques ou des guides planaires (e.g. réalisation d'un coupleur Mach-Zehnder à fibre). Les succès obtenus ont alors conduit à généraliser cette démarche en sélectionnant davantage les matériaux en fonction des contraintes technologiques de leurs supports et des propriétés optiques recherchées. Vers la fin des années 90, les études ont été étendues aux phases composites (polymère cristal liquide) du fait de leurs propriétés optiques intéressantes (diffuseur, modulation de phase isotrope) et de leur plus grande robustesse [17]. Les cristaux liquides sont des matériaux présentant des propriétés physiques intermédiaires entre les phases solides et liquides. C'est Reinitzer qui en 1888 découvrit ces phases de matières condensées, pourtant le premier cristal liquide réellement stable fût seulement synthétisé vers 1973. Depuis, de multiples applications utilisant les cristaux liquides se sont développées (affichage, imagerie, télécommunication, médical, industrie, ...). La physique de base nous enseigne que la matière se présente sous trois états : solide, liquide ou gazeux. Cette classification est en fait incomplète, de nombreuses substances organiques ne présentent pas un changement d'état (ou transition de phase) unique entre le cristal et le liquide, mais une série de transitions faisant apparaître des états, dont les propriétés physiques sont intermédiaires entre le cristal et le liquide. Ces états baptisés cristaux liquides par Lehmann sont dits aussi mésomorphes (du grec : de forme intermédiaire) ou mésophases.

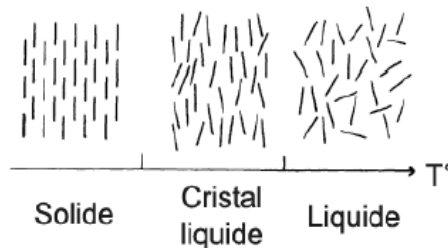


Figure (I.17) : Cristal liquide : phase intermédiaire aux phases solide et liquide.

Une conséquence immédiate est l'anisotropie des propriétés tensorielles des cristaux liquides (optiques, diélectriques, magnétiques, mécaniques, etc.). Cette anisotropie est généralement plus élevée que dans les cristaux : une biréfringence optique de 0,1 à 0,2 par exemple est courante dans les cristaux liquides. L'existence d'un ordre liquide garantit par ailleurs le caractère fluide des mésophases et dans une certaine mesure le basculement facile des axes optiques. Cette propriété est évidemment essentielle pour l'application aux affichages et plus généralement aux dispositifs électro-optiques. Suivant les différents degrés d'organisation des molécules dans l'espace, différentes mésophases sont définies [18-19]. Il existe plusieurs phases cristal liquide, les principales et les plus utilisées sont les phases nématiques (parallèle et torsadées), smectique (A et C) et cholestérique.

I.6.1 Différentes dispersions cristaux liquides /polymères et gels

L'intérêt des cristaux liquides se fait en grandissant et en parallèle avec la forte croissance de la consommation de technologies électro-optiques. Il est vite apparu que l'on pouvait mettre en avant les propriétés des CL [20-24] et les transposer dans plusieurs domaines comme l'électronique, la biologie, etc. L'ajout de propriétés mécaniques à ces molécules de

mésogènes contribue à répondre à ces besoins technologiques. Ainsi, l'intégration des CL dans une matrice polymère (ou gélifiant) est un procédé déterminant pour en améliorer la stabilité mécanique et apporter une dynamique du paramètre d'ordre du système.

I.6.1.1 Les matériaux cristaux liquides /polymères

Ces cristaux liquides dispersés dans une matrice polymère sont connus sous l'acronyme PDLC pour «Polymer Dispersed Liquid Crystal» dont leurs applications sont reliées principalement à l'affichage. Une autre application pratique et commercialisée est reliée aux fenêtres privées. C'est à dire que ces fenêtres peuvent être opaque ou transparentes selon les intentions de l'utilisation et selon que l'on applique un champ électrique ou non.

Les PDLC [25-27] consistent en une matrice de polymère avec des gouttelettes de cristaux liquides ayant quelques microns de diamètre. L'opacité (ou la transparence) est reliée aux indices de réfraction du polymère et du cristal liquide. Lorsque les deux concordent, il en résulte de la transparence. Les gouttelettes de cristaux liquides sont isotropes et ont ainsi des indices de réfraction différentes selon qu'on les mesure parallèlement (indice de réfraction ordinaire n_0) à l'axe directeur (direction de l'orientation). Notons que généralement n_e est d'environ 1.7 tandis que n_0 et l'indice de réfraction du polymère n_m sont d'environ 1.5. La matrice de polymère est choisie généralement en vue d'avoir un indice de réfraction le plus près possible de n_0 . Il peut être bon de mentionner que les indices de réfraction du cristal liquide ainsi que du polymère sont dépendants de la température, comme dans l'exemple de la cellule électro-optique fonctionnant en mode dit « normal » (anisotropie diélectrique positive). Lorsqu'il n'y pas de tension électrique appliquée, l'orientation du directeur dans chaque gouttelette est orientée aléatoirement les unes par rapport aux autres et il y a donc des différences d'indices de réfraction qui occasionnent de la diffusion, la cellule apparait opaque. En pratique, les gouttelettes ne sont jamais parfaitement sphériques du fait de la densité du réseau polymérique amenant le système à minimiser les forces élastiques à l'interface. C'est ce qui explique leur orientation aléatoire. Les gouttelettes étant légèrement allongées, les molécules de cristal liquide s'orientent dans le sens du plus grand axe sous la configuration bipolaire (figure I.18), par contre, lorsqu'on applique un champ suffisamment élevé il y a disparition de la diffusion (Transparent). Notons que pour que le film de PDLC réagisse au champ, il doit être placé entre deux plaques de verre, recouvertes d'un matériau conducteur appelé ITO (indium tin oxide). Il existe des systèmes passant de l'état opaque à l'état transparent (fonctionnement dit en mode normal), d'autre passant de l'état transparent à l'état opaque (fonctionnement dit en mode inverse) et de système bistable qui passent d'un état transparent à un état opaque et de cet état opaque à un état transparent sous l'effet d'un nouveau stimulateur électrique.

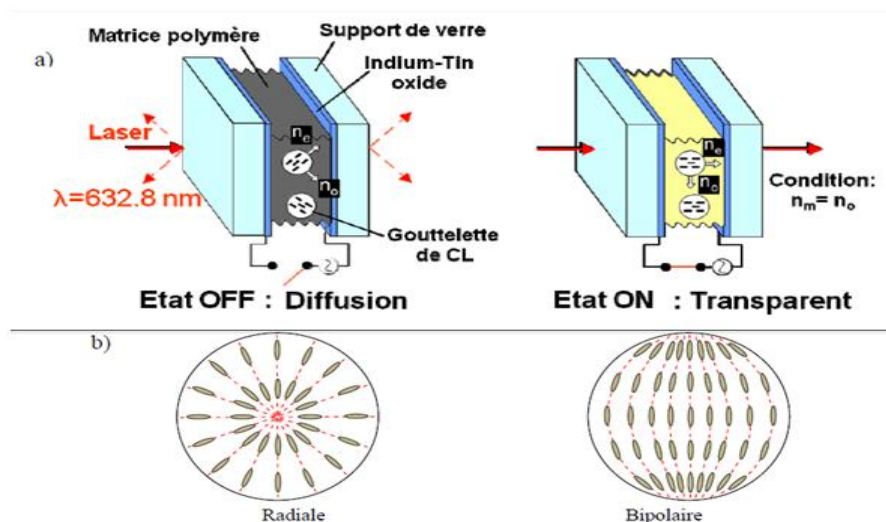


Figure (I.18) : a) Principe de fonctionnement électro-optique d'une cellule PDLC en mode normal. b) Exemple de configuration pour une goutte de cristal liquide.

Les films de PDLC peuvent aussi servir comme polariseur. Ici le cristal liquide doit par contre être préalablement orienté. En effet, lorsque n_o est équivalent à n_m les composants de la lumière perpendiculaire à l'axe directeur passent à travers le film sans être affectés, tandis que les autres sont fortement diffractés étant donné que les indices de réfraction ne concordent plus. Ainsi le film, en ne laissant que la lumière où les indices concordent, polarise la lumière incidente. On peut également citer l'utilisation des PDLC comme écran de visualisation. La configuration de CL dans les gouttelettes joue un rôle important des effets d'hystérésis souvent observés dans les courbes de réponse électro-optique de films PDLC. Quelques exemples de configuration pour une goutte sphérique de CL sont illustrés sur la figure (I.18. a)

I.6.1.2 Les matériaux cristaux liquides /gel

Les gels chimiques sont constitués d'un réseau de molécules appelé agent gélifiant ou de polymère gonflé par un liquide [28-30]. On peut observer sur la figure (I.19) les différentes voies d'élaboration. Dans les deux cas, les molécules sont assemblées les unes par rapport aux autres par des différentes forces : ionique, liaison hydrogène et Van der Waals. Il s'agit de liaisons intermoléculaires (voir figure I.20).

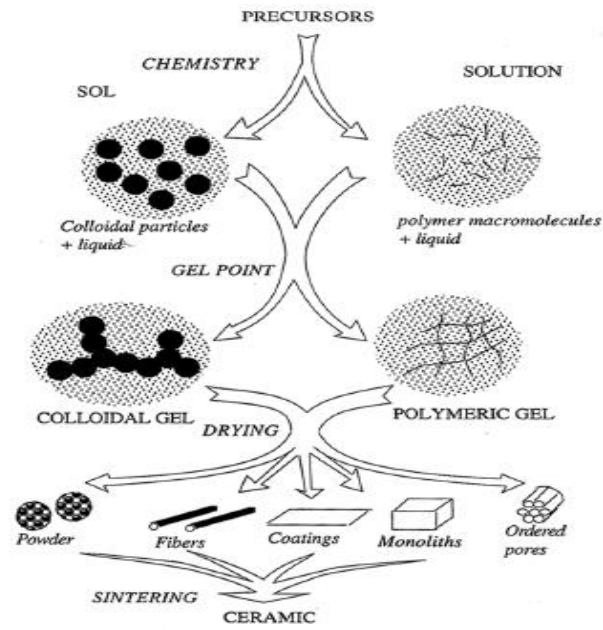


Figure (I.19) : Schématisation de plusieurs voies de préparation de différentes formes de gel.

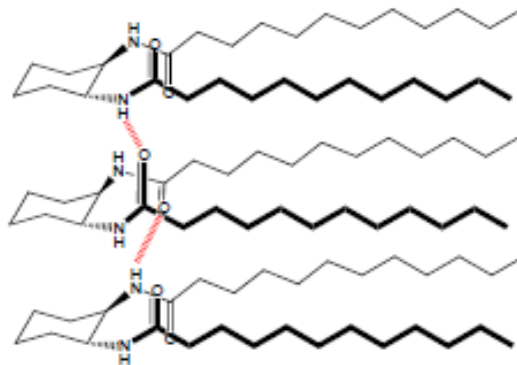


Figure (I.20) : Représentation de deux liaisons hydrogène intermoléculaire en rouge et intermoléculaire en noir.

Références

- [1] P.J. Flory, « Principles of polymer chemistry », Cornell University Press, Ithaca, (1953).
- [2] H.A. Stuart, « Die physik der hochpolymeren », Ed. Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, (1955).
- [3] W. Kurz, J. P. Mercier, G. Zambelli « *Traité des matériaux. Vol1 : Introduction à la science des matériaux* », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).
- [4] A. Ram, *Fundamentals of polymer engineering*, Ed. Plenum Press, Chapter 1, 1-3 (1997).
- [5] M. Dupeux, Aide-mémoire science des matériaux, IUT, 1er cycle-Licence - 2e cycle-Master - Ecoles d'ingénieurs, Dunod (2004).
- [6] P. Combette, I. Emoult, C. G'Sell, Physique des polymères. Tome I : Structure, fabrication et emploi. Eds. Hermann (2005).
- [7] www.Dunod .com - Introduction à la physique des polymères - Cours et exercices, Dunod, Paris, 2002, 2012 - ISBN 978-2-10-058167-2, S. Etienne, L. David.
- [8] Rodney Cotterill - The Cambridge Guide to the Material World (1985).
- [9] <http://en.wikipedia.org/wiki/Vulcanization> consulté le 30.10.09. (Consulté le 11/02/2019)
- [10] C. E. Wilkes, J. W. Summers, C. A. Daniels, M. T. Berard, PVC Handbook, Munich, Hanser Verlag, (2005).
- [11] P. Wiess, « La chimie des polymères », Université Médicale Virtuelle Francophone, (2010).
- [12] https://fr.wikipedia.org/wiki/Polym%C3%A8re_semi-cristallin. (Consulté le 03/06/2020)
- [13] P.J. Flory, “Principles of Polymer Chemistry”, Ithaca, NY: Cornell Univ. Press, 1953.
- [14] N.R. Richbourg, N. A. Peppas, *Prog. Polym. Sci.*, **2020**, *105*, 101243.
- [15] D. Durand, “Les réseaux macromoléculaires et les gels”, Groupe français d'étude et d'application des polymères, chap 5, 121-182, (1990).
- [16] Guillaume Miquelard-Garnier, “Synthèse et propriétés mécaniques d'hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes”, Thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2007.

- [17] J.L. de Bougrenet De la Tocnaye, *Liquid Crystal*, (2004) 31, 241-269.
- [18] F. Roussel, Thèse de doctorat de l'Université du Littoral, Dunkerque, France (1996).
- [19] J. Prost, *Advances in Physics*, 1984, 33, 1-46.
- [20] R. Bayon, E. Rojas, *Int. J. Energ. Res.*, 2013, 37, 1737-1742.
- [21] D. Coates, *Liquid Crystals*, 2015, 42, 653-665.
- [22] R. K. Gupta, V. Manjuladevi, C. Karthik, K. Choudhary, *Liquid Crystals*, 2016, 43, 2079-2091.
- [23] I. Dierking, *Liquid Crystals*, 2019, 46, 2057-2074.
- [24] K. Salikolimi, A. A. Sudhakar, Y. Ishida, *Langmuir*, 2020, 36, 11702-11731.
- [25] W-J Yoon, Y-J Choi, S-I Lim, J. Koo, S. Yang, D. Jung, S-W Kang, K-U. Jeong, *Adv. Funct. Mater.* 2019, 30, 1906780. <https://doi.org/10.1002/adfm.201906780>.
- [26] I. Abdulhalim, P.L. Madhuri, M. Diab, T. Mokari, *Opt. Express*, 2019, 27, 17387-17401. <https://doi.org/10.1364/OE.27.017387>.
- [27] Y. Yuan, F. Fan, C. Zhao, H-S. Kwok, M. Schadt, *Opt. Lett.*, 2020, 45, 3697-3700.
- [28] D. Zhu, B. Bai, J. Hou, *Energy Fuels*, 2017, 31, 13063-13087.
- [29] S. Kato, K. Ishizuki, D. Aoki, R Goseki, H. Otsuka, *ACS Macro. Lett.*, 2018, 7, 1087-1091.
- [30] U. Yolsal, T A. R. Horton, M. Wang, M. P. Shaver, *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143, 12980.

Chapitre II

Synthèse de réseaux de copolymères poly(hydroxy-butyl-méthacrylate-co-2- éthyl-hexyl-acrylate)

Avant-propos : Comme nous l'avons souligné au chapitre précédent, un copolymère est un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomères, chimiquement différents, appelés co-monomères. L'intérêt des copolymères se trouve dans leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques qui sont intermédiaires avec celles obtenues par les homopolymères correspondants. Par ailleurs, un hydrogel est un gel chimique dont l'agent gonflant est l'eau ou un autre solvant. Le but de notre travail étant d'étudier le comportement de gonflement des réseaux de copolymères dans les solvants organiques et inorganiques, d'où l'étape préliminaire et primordiale est de préparer ces réseaux de copolymères modèles, d'où l'intérêt de ce chapitre qui concerne la présentation des matériaux précurseurs utilisés ainsi que le protocole expérimental dédié à l'élaboration de ces réseaux de copolymères.

II.1 Matériaux utilisés

II.1.1 Monomères

Le choix des matériaux utilisés pour l'élaboration de nos échantillons modèles concernent les deux monomères monofonctionnels, l'Hydroxy-Butyle-Méthacrylate (HBMA) et le 2-Ethyl-Hexyl-Acrylate (2-EHA), obtenus par Aldrich, dont la pureté est de 94 et 98% respectivement. En outre, les trois agents réticulants utilisés pour la synthèse de réseaux chimiques sont le Polypropylène-Glycol-Diacrylate (PPGDA 900), le Tripropylène-Glycol-Diacrylate (TPGDA) et le 1,6-Hexane-Diol-Diacrylate (HDDA). Pour initier la photopolymérisation, le 2-Hydroxy-2-Méthyl-Propiophénone (Darocur 1173) a été utilisé comme photo amorceur.

Les monomères employés sont des substances organiques acryliques de fonctionnalité différente par la taille de leur motif de répétition, et plus précisément par la distance des points de réticulation des copolymères formés. Cette distance conditionne la structure du réseau de copolymère élaboré, et plus particulièrement l'architecture de ce dernier. Le monomère TPGDA, et comme son abréviation l'indique « Tri », possède un nombre de répétition « $n = 3$ ». L'étude spectroscopique par Résonance Magnétique Nucléaire du proton RMN- ^1H a montré que le monomère acrylique PPGDA540 possède un nombre de fonctionnalité de « 7 », tandis que celle du PPGDA900 est de « 12 » [1].

Le 1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA) est un monomère qui possède une très basse viscosité, une faible volatilité et une faible toxicité orale, mais qui est irritant pour la peau. C'est un substrat qui est durcissable sous rayonnement UV [2]. Le Darocur 1173 est un photo initiateur liquide polyvalent très efficace. Il est utilisé pour initier la photo-polymérisation radicalaire de substances chimiques insaturées de pré-polymères, tels que les mélanges d'acrylates et de monomères multifonctionnels [3].

Le tableau (II.1) présente la structure chimique de chaque composant utilisé dans la préparation des solutions photo-réactives de réseaux modèles de copolymères isotropes de poly(HBMA-co-EHA/réticulant).

Nom	Structure chimique
Hydroxy-Butyl-MéthAcrylate (HBMA)	
2-Ethylhexyl-Acrylate (2-EHA)	
1,6-Hexanediol-Diacrylate (HDDA)	
Tripropylène-Glycol-Diacrylate (TPGDA)	
Polypropylène-Glycol-Diacrylate (PPGDA)	
Photo amorceur : 2-Hydroxy-2-Methyl-Propiophénone (Darocur 1173)	

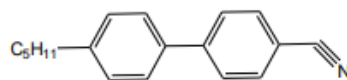
Tableau (II.1) : Matériaux précurseurs contenus dans une solution photo réactive en vue de la synthèse de réseaux modèles de poly(HBMA-co-EHA/Réticulant).

II.1.2 Solvants

II.1.2.1 Le cristal liquide

Pour caractériser nos réseaux de copolymères par gonflement, nous avons utilisé comme solvant anisotrope le cristal liquide nématique, 4-cyano-4'-n-pentyl-biphenyle, désigné par 5CB. Ce dernier est fourni par Merck KgaA, Darmstadt, Germany. Le cristal liquide 5CB possède une phase cristalline inférieure à 23°C, une phase nématique comprise entre 23°C et 35.5°C et devient isotrope à partir de la température 35.5°C. Dans cette dernière phase, le cristal liquide possède un ordre orientationnel (le directeur des molécules est

préférentiellement orienté selon une direction privilégiée) mais pas d'ordre positionnel. Il n'y a pas de distance intermoléculaire privilégiée dans aucune des trois directions de l'espace. Sa structure chimique est :

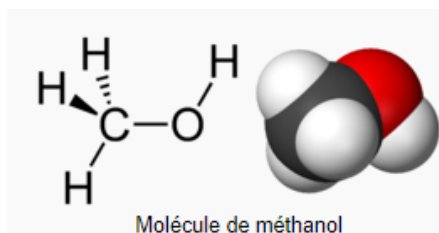


II.1.2.2 Solvants isotropes

Par ailleurs, le méthanol, l'éthanol et le cyclohexane ont été utilisés comme solvants isotropes (organiques). Ces derniers sont fournis par SIGMA Aldrich (Germany), dont la pureté est supérieure à 99%.

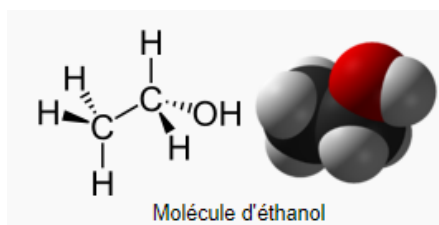
II.1.2.2.a Méthanol

Le méthanol est un produit chimique liquide de formule CH₃OH, (souvent abrégé en MeOH), qui est incolore, volatil, inflammable et toxique. Le méthanol est fabriqué à partir de la distillation destructive du bois et est principalement synthétisé à partir du monoxyde de carbone et d'hydrogène. Le méthanol est un liquide polaire à température ambiante. Il est utilisé comme antigel, solvant, carburant et dénaturant pour l'éthanol. Le produit chimique est également utilisé pour produire du biodiesel via une réaction de transestérification. La structure de la molécule est :



II.1.2.2.b Ethanol

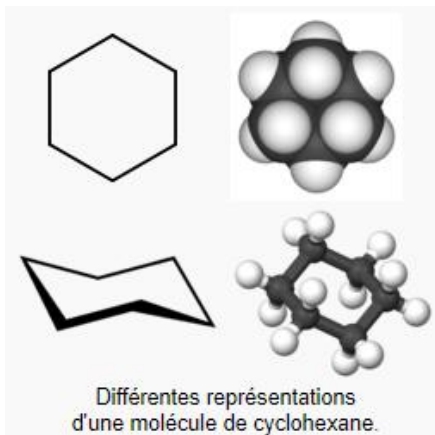
L'éthanol (96% (V/V)) de la structure chimique CH₃-CH₂-OH est un produit fourni par SIGMA Aldrich (Germany), connu sous le nom d'alcool éthylique ou EtOH, est un liquide clair, volatil et hautement inflammable. L'éthanol est utilisé en laboratoire comme solvant commun pour diverses réactions chimiques. La structure de la molécule est :



II.1.2.2.c Cyclohexane

Le cyclohexane est un hydrocarbure alicyclique comprenant un cycle de six atomes de carbone. La forme cyclique de l'hexane est utilisée comme matière première dans la fabrication du nylon. Il joue un rôle de solvant non polaire. C'est un cycloalcane et un

composé organique volatil. C'est un liquide clair et incolore avec une odeur de pétrole, utilisé pour fabriquer le nylon, comme solvant, décapant et autres produits chimiques. Point d'éclair $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$, de densité 6,51 b/gal (moins que l'eau) et insoluble dans l'eau. Sous forme de vapeur, il est plus lourd que l'air. C'est un produit fourni par SIGMA Aldrich (Germany). Sa structure est la suivante :



II.2 Polymérisation radicalaire induite par rayonnement UV

II.2.1 Le rayonnement UV et ses interactions avec la matière

Tout rayonnement qui se propage ou qui est incident sur un milieu réagit avec celui-ci. Les mécanismes d'interaction dépendent à la fois du rayonnement (c'est-à-dire fréquence, polarisation) et du milieu (propriétés électromagnétiques et géométriques). Toute interaction correspond à une interception de rayonnement, sachant que ce dernier est diffusé et/ou absorbé. Les interactions diffèrent selon le milieu. Le rayonnement UV est couramment utilisé pour induire des copolymérisations par voie radicalaire [2-4]. Les applications des UV [5-11] sont nombreuses, tels que :

- Agriculture et aquaculture.
- Lignes maritimes et chemin de fer.
- Industries alimentaires et de boissons.
- Electronique.
- Industries chimiques, pharmaceutiques, cosmétiques.
- Photochimie, climatisation, ...
- Biologiques, microbiologiques....

Le rayonnement UV appartient à ceux dits « électromagnétiques », de longueur d'onde 100-400 nm et d'énergie du photon en électronvolts 3.10-12.4 eV, mais l'énergie des photons (2 à 10 eV) n'est pas suffisante pour induire une ionisation directe de la matière. Ces photons interagissent avec la matière par absorption sélective. Suivant le matériau traversé, ils sont plus ou moins absorbés et l'intensité du rayonnement diminue de façon exponentielle avec l'épaisseur du matériau. C'est l'aptitude du matériau à absorber les photons incidents qui va induire des réactions chimiques dans ce matériau. Les radicaux formés peuvent induire des modifications aussi bien dans le mélange précurseur de pré-polymère que dans le matériau polymère déjà formé. Dans le cas de monomères ou d'oligomères, possédant des fonctions

sensibles à ses rayonnements (des groupements acryliques par exemple), la formation de centres actifs va provoquer une copolymérisation. Cette polymérisation peut être décomposée en trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Lors de l'amorçage sous rayonnement UV, un photon d'énergie ($h\nu$) est absorbé par une molécule et les radicaux formés induisent la copolymérisation radicalaire. Ensuite, lors de l'étape de propagation, il se produit l'addition successive d'un très grand nombre de monomères pour obtenir des macro-radicaux. Enfin, pendant la réaction de terminaison, on peut avoir, soit une recombinaison, soit une dismutation de macro-radicaux.

II.2.2 Dispositif expérimental et source UV

Le dispositif de photo-polymérisation que nous avons utilisé pour la préparation des réseaux de copolymères est représenté sur la figure (II.1). Il est constitué d'un boîtier en bois, doté de lampe UV (TL08 Philips) de longueur d'onde 365 nm et d'une intensité $I_0=1.5 \text{ mW/cm}^2$. A l'intérieur de ce dernier, on introduit une chambre réactionnelle constituée par un moule cylindrique en téflon qui donne sa forme à l'échantillon de copolymère préparé. D'autre part, la polymérisation radicalaire étant sensible à la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel, il est nécessaire de faire circuler dans cette chambre un flux d'azote. Deux trous ont donc été percés à cet effet et permettent ainsi une circulation régulière d'azote au sein de la chambre par l'intermédiaire de tuyaux en téflon.



Figure (II.1) : Dispositif expérimental utilisé pour la photo-polymérisation UV ; (a) Chambre contenant l'échantillon, (b) Dispositif complet avec lampe UV.

II.2.3 Caractérisation des copolymères

II.2.3.1 Synthèse et préparation des échantillons

La première étape de cette synthèse concerne la préparation des solutions photo-réactives permettant ainsi l'obtention des réseaux de copolymères qui sont composées de quatre éléments présentés dans le tableau (II.1). Ces quatre composants sont respectivement les deux monomères monofonctionnels : L'Hydroxy-Butyle-MetyAcrylate (HBMA) et le 2-EthylHexyl-Acylate (2-EHA), l'un des agents réticulant, les monomères Polypropylène-Glycol-Di-Acylate (PPGDA 900), le Tripropylène-Glycol-Di-Acylate (TPGDA) ou le 1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA), et enfin, le photo amorceur 2-hydroxy-2-méthyl-propiofenone (Darocur 1173). Comme les monomères utilisés sont à l'état liquide à température ambiante, nous avons réalisé cette synthèse sans l'ajout de solvant. Nous avons donc formulé les différents mélanges dans le but de préparer des réseaux de copolymères modèles possédant des densités de réticulation différentes. Pour cela, la quantité du réticulant

PPGDA, TPGDA ou HDDA a été ajustée à 1%, 2% et 3%, tandis que la fraction massique de photo amorceur a été maintenue constante, égale à 0,5%. Par ailleurs, les fractions massiques des deux monomères monofonctionnels HBMA et EHA ont été fixé à des proportions variées (voir tableau II.2), dans le but d'étudier l'effet de la concentration de chacun de ces deux monomères.

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la fraction massique du réticulant sur les deux monomères HBMA et EHA séparément, en choisissant le PPGDA comme agent réticulant (voir tableau II.2).

Masse (%) HBMA	Masse (%) PPGDA	Masse (%) Darocur 1173
98.5	1	0.5
97.5	2	0.5
96.5	3	0.5
Masse (%) EHA	Masse (%) PPGDA	Masse (%) Darocur 1173
98.5	1	0.5
97.5	2	0.5
96.5	3	0.5

Tableau (II.2) : Liste des différentes formulations photo-réactives en vue de la synthèse de réseaux de polymères poly(HBMA/PPGDA) et poly(EHA/PPGDA).

La seconde partie de notre travail concerne l'étude des copolymères poly(HBMA-co-EHA), réticulés avec l'un des monomères PPGDA, TPGDA ou HDDA respectivement. Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'effet de la nature et de la densité de réticulation, pour cela nous avons choisi la même fraction massique des deux monomères monofonctionnels 50%HBMA et 50%EHA (voir tableau II.3) pour ne pas avoir un effet supplémentaire de l'un d'eux.

Masse (%) HBMA	Masse (%) EHA	Masse (%) Réticulant	Masse (%) Darocur
49.25	49.25	1 (PPGDA)	0.5
48,75	48,75	2 (PPGDA)	0.5
48,25	48,25	3 (PPGDA)	0.5
49.25	49.25	1 (TPGDA)	0.5
48,75	48,75	2 (TPGDA)	0.5
48,25	48,25	3 (TPGDA)	0.5
49.25	49.25	1 (HDDA)	0.5
48,75	48,75	2 (HDDA)	0.5
48,25	48,25	3 (HDDA)	0.5

Tableau (II.3) : Liste des différentes formulations photo-réactives en vue de la synthèse de réseaux de copolymères poly(HBMA-co-EHA/Réticulant).

Enfin, pour mieux cerner le problème, nous nous sommes intéressés, dans la troisième partie de notre travail, à l'étude de l'effet de la concentration des deux monomères HBMA et EHA, tout en gardant les mêmes proportions de l'agent réticulant PPGDA (voir tableau II.4). Nous avons choisi les proportions suivantes : (20%HBMA/80%EHA), (40%HBMA/60%EHA), (60%HBMA/40%EHA) et (80%HBMA/20%EHA).

Masse (%) HBMA	Masse (%) EHA	Masse (%) PPGDA	Masse (%) Darocur
19.7	78.8	1	0.5
19.5	78.0	2	0.5
19.3	77.2	3	0.5
39.4	59.1	1	0.5
39.0	58.5	2	0.5
38.6	57.9	3	0.5
59.1	39.4	1	0.5
58.5	39.0	2	0.5
57.9	38.6	3	0.5
78.8	19.7	1	0.5
78.0	19.5	2	0.5
77.2	19.3	3	0.5

Tableau (II.4) : Liste des différentes formulations photo-réactives en vue de la synthèse de réseaux de copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA).

La pesée de chaque constituant a été réalisée à l'aide d'une balance de précision (PIFA20048) avec une précision de 10^{-4} . D'un point de vue pratique, chaque pesée a été effectuée dans une salle de très faible luminosité pour limiter les risques de dégradation du photo amorceur et des fonctions acryliques. Après la pesée de chaque mélange, les piluliers sont enrobés d'une couche de parafilm pour éviter l'évaporation des monomères et ainsi éviter une variation de la concentration du mélange. Ensuite, ces piluliers sont enveloppés d'une couche de papier aluminium pour les protéger de la lumière qui risque de déclencher une polymérisation précoce. Ces piluliers sont ensuite placés sur un agitateur mécanique pendant une journée, permettant ainsi d'obtenir une solution parfaitement homogène et isotrope avant la photo-polymérisation.

II.2.3.2 Mécanisme de l'amorçage et de copolymérisation

L'étape suivante est la copolymérisation de ces solutions sous rayonnement UV afin d'obtenir des réseaux de copolymères modèles. Environ 1 gramme de chaque solution photo-réactive est versé dans le moule en téflon. Ensuite, on place ce dernier dans la chambre de polymérisation étanche, puis on effectue un balayage d'azote gazeux pendant cinq minutes pour éliminer l'oxygène présent dans la chambre qui risque de bloquer le processus de polymérisation. Une fois cette opération effectuée, on introduit la chambre sous la lampe UV où se s'effectuent les réactions photo-réactives radicalaires de copolymérisation et de réticulation. Ces réactions sont déclenchées suite à l'interaction lumière/matière par l'absorption d'un photon par la photo amorceur Darocur 1173. Le mécanisme de décomposition de cette molécule est illustré sur la figure (II.2).

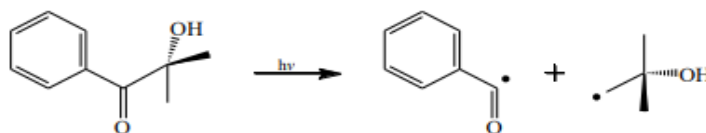


Figure (II.2) : Mécanisme de décomposition du photo amorceur, le Darocur 1173, sous rayonnement UV.

Les solutions sont exposées sous cette radiation ultraviolette pendant 40 minutes pour achever complètement la conversion des monomères en un réseau solide, homogène et isotrope. Ce réseau est ensuite extrait de la chambre de polymérisation puis du moule en téflon.

Avant de procéder à la caractérisation de ces réseaux, nous avons éliminé les monomères et les oligomères qui n'ont pas réagi et qui sont resté piégé à l'intérieur de la matrice de copolymère. Cette opération consiste à immerger ces réseaux dans le solvant toluène pendant une journée. Ces derniers vont gonfler et libérer les monomères et les oligomères piégés à l'intérieur de la matrice copolymère. Ensuite, ces réseaux sont extraits du solvant et laissé dégonfler jusqu'à leur état sec. Avant cette opération, les pastilles sont pesées avant et après pour déterminer la masse du résidu extrait de la matrice. Nous avons remarqué que la quantité de ces matériaux qui n'ont pas réagi est tout à fait négligeable.

Pour mieux contrôler le processus de conversion des fonctions acryliques de la double liaison C=C en simple liaison C-C, nous avons utilisé la méthode d'analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier, qui est largement utilisée pour la caractérisation des matériaux polymères et copolymères.

II.3 Analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier

II.3.1 Types de spectromètres

Il existe deux grands types de spectromètres, dont leurs différences résident essentiellement dans le système sélecteur de longueurs d'onde. Nous nous sommes intéressés au spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) (non dispersifs).

Les spectromètres FT-IR ont été développés pour apporter une réponse aux limitations des spectromètres dispersifs. La difficulté principale à résoudre, était celle de la lenteur de l'acquisition. Il était indispensable d'imaginer un dispositif mesurant toutes les fréquences simultanément. Ce dispositif est l'interféromètre.

II. 3. 2 Fonctionnement du spectromètre FT-IR

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties (Figure II.3) :

- Une source lumineuse.

- Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre (voir description ci-après).
- Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- Un détecteur ou capteur photosensible : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type :
 - *Pyroélectrique* (générant un courant proportionnel au différentiel de température entre les deux faces du détecteur), comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate).
 - *Photoélectrique* (générant une différence de potentiel par l'absorption de photons), comme les détecteurs MCT (Mercure Cadmium Tellure) qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure, déposé sur un support inerte. Enfin, le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

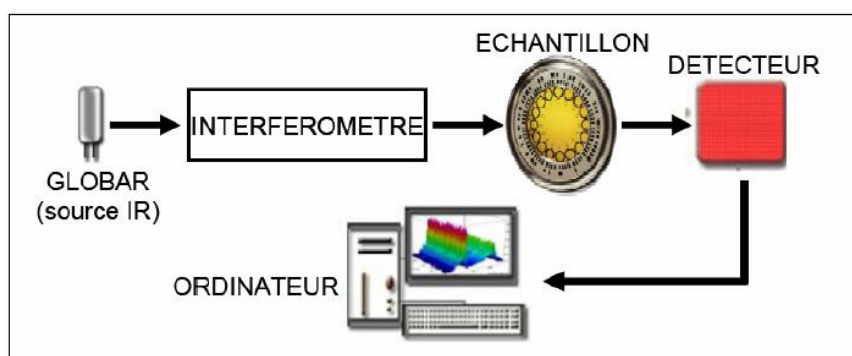


Figure (II.3) : Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR.

II. 3.3 Génération du spectre FT-IR

Le processus de génération du spectre de l'échantillon comporte quatre étapes (voire figure II.4) :

- 1 - Enregistrement d'un interférogramme simple faisceau de référence sur le support porte-échantillon.
- 2 - Enregistrement d'un interférogramme simple faisceau de l'échantillon.
- 3 - Transformation de Fourier inverse des interférogrammes et opérations post-Fourier.
- 4 - Calcul du spectre d'absorbance (ou de transmittance) à partir des spectres simple faisceau.

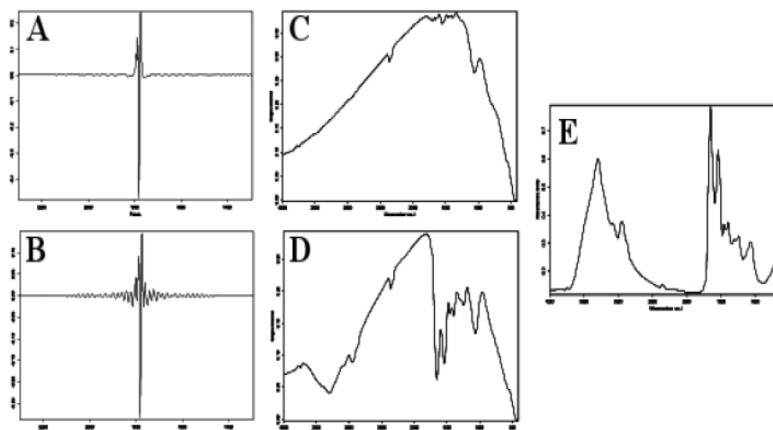


Figure (II.4) : Génération du spectre FT-IR : **(A)** Interférogramme de référence, **(B)** Interférogramme échantillon, **(C)** Spectre simple faisceau de référence, **(D)** Spectre simple faisceau échantillon et **(E)** Spectre en absorbance.

Pour étudier la cinétique de conversion des monomères dans les solutions photo-réactives étudiées, l'analyse par la technique spectroscopie infrarouge d'absorption est nécessaire et utile pour l'étude de la caractérisation de l'état initial liquide et de l'état final polymérisé solide [12]. L'étude microscopique IR a été réalisée au moyen d'une irradiation d'un échantillon par un faisceau infrarouge qui subit des vibrations moléculaires et absorbe une partie de l'énergie incidente. Son spectre infrarouge présente donc des bandes d'absorption dont les fréquences sont caractéristiques de la nature chimique du composé. Elle permet la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'analyser qualitativement et quantitativement les fonctions chimiques présentes au sein du polymère. L'identification de ces bandes permet alors de reconstituer la structure du produit [13]. Cette technique est largement utilisée pour la caractérisation des polymères [14-15]. Plusieurs travaux de thèse dans le domaine des matériaux composites dite PDLs ont fait appel à cette technique [14-16]. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FT-IR est une technique d'analyse physico-chimique qui permet de donner des informations sur les liaisons entre les noyaux atomiques et leurs arrangements [17-20]. Cette méthode permet d'accéder directement à l'information moléculaire, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés. 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 donné par la relation suivante :

$$C\% = 100 * \left(1 - \frac{A_{\lambda(D)}}{A_{\lambda(D=0)}}\right) \quad \text{(II.1)}$$

avec :

A : absorbance,

D : dose appliquée,

λ : longueur d'onde.

A partir de l'analyse du spectre, on peut connaître les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe et qui sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé, ainsi que l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique, qui est reliée à la conversion du groupement chimique responsable de l'absorption. Le spectromètre utilisé dans notre étude, disponible dans notre laboratoire, est de type « Agilent Cary 640 » représenté sur la figure ci-dessous.



Figure (II.5) : Spectromètre infrarouge « Agilent Cary 640 »

II.3.4 Suivi de la cinétique de polymérisation

La figure (II.6) représente le suivi de la cinétique de polymérisation du mélange (HBMA/EHA/1%PPGDA), sous rayonnement UV en fonction de la dose d'irradiation appliquée. La bande d'absorption du spectromètre infrarouge donnée par notre dispositif est comprise entre 500 et 4000 cm^{-1} . Nous nous sommes intéressés au spectre dans la bande 600-1700 cm^{-1} qui illustre les bandes d'absorptions correspondantes aux doubles liaisons acryliques C=C, situées à 810 et 1637 cm^{-1} . L'analyse de ce spectre infrarouge a été effectuée toutes les 5 secondes jusqu'à 20 secondes, puis toutes les 5 minutes jusqu'à 40 minutes, correspondant à la conversion quasi-totale des fonctions acryliques.

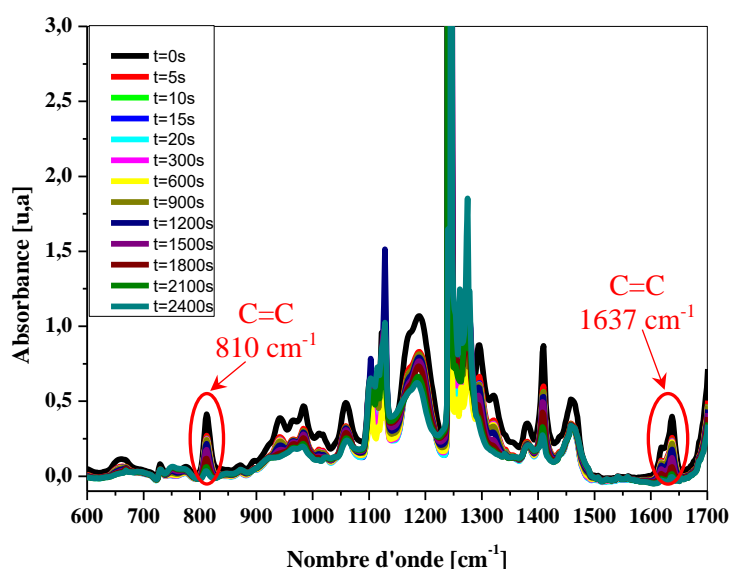


Figure (II.6) : Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange (HBMA/EHA/1%PPGDA) correspondant au nombre d'onde 600 à 1700 cm^{-1} .

Pour mieux observer les bandes correspondantes aux doubles liaisons acryliques C=C, la figure (II.7) représente un zoom du spectre du suivi de la cinétique de la réaction de photo polymérisation du mélange ((HBMA/EHA/1%PPGDA) sous rayonnement UV en fonction du temps, pendant 40 minutes. L'analyse de cette figure montre une décroissance de l'absorbance en fonction du temps, indiquant la disparition progressive de la double liaison [C=C] en simple liaison [C-C]. Les valeurs de l'absorbance correspondantes à $t=0$ et à $t=40$ mn sont respectivement $A_{810}=0,404507161$ u.a et $A_{810}=0,0325610783$ u.a. Le taux de conversion obtenu à partir de la relation (II.1) est de 91.95%, indiquant une conversion non achevée, mais quasi-totale.

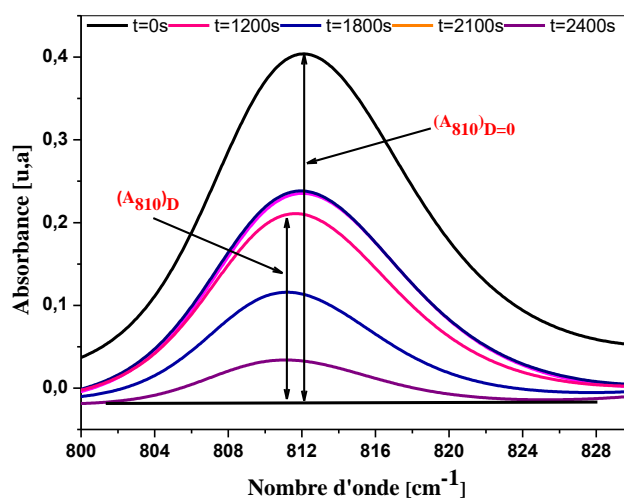


Figure (II.7) : Spectre infrarouge de la cinétique de copolymérisation du mélange (HBMA/EHA/1%PPGDA) correspondant au nombre d'onde 810 cm^{-1} .

La figure (II.8) illustre l'agrandissement du spectre infrarouge de la cinétique de copolymérisation du mélange (HBMA/EHA/1%PPGDA) correspondant à la bande 1637 cm^{-1} .

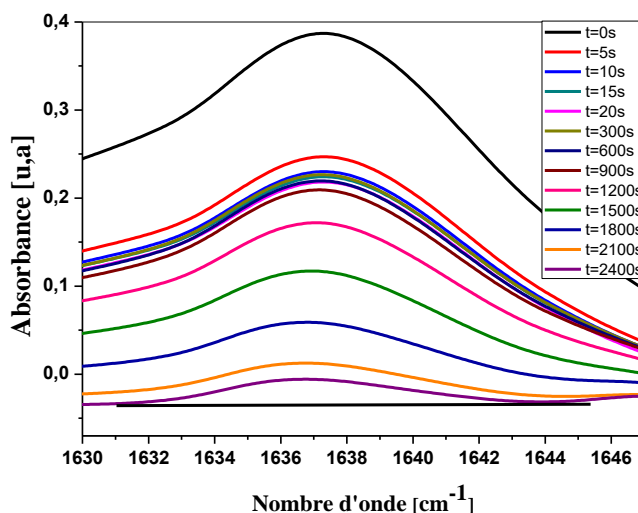


Figure (II.8) : Spectre infrarouge de la cinétique de copolymérisation du mélange (HBMA/EHA/1%PPGDA) correspondant au nombre d'onde 1637 cm^{-1} .

Le même phénomène est observé que celui de la figure (II.7), avec une diminution de l'absorbance en fonction du temps, qui montre clairement la progression de la conversion de la double liaison acrylique [C=C] en [C-C] lors de la réaction de copolymérisation pendant les 40 minutes. On remarque aussi qu'à $t=40\text{min}$, une faible amplitude du pic du spectre indiquant l'existence d'une infime quantité de monomères et d'oligomères restant à l'état liquide.

II.3.5 Taux de conversion des copolymères poly(HBMA-co-EHA)

II.3.5.1 Cas des copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA)

Pour étudier l'influence de la quantité de l'agent réticulant sur le comportement du gonflement de nos réseaux de copolymères dans le cristal liquide 5CB, nous avons utilisé les concentrations suivantes 1, 2 et 3% PPGDA. Les figures (II.9) illustrent le taux de conversion des solutions photo réactives en réseaux solides (sous forme de pastilles) de copolymères correspondant au nombre d'onde à 810 et 1637 cm^{-1} .

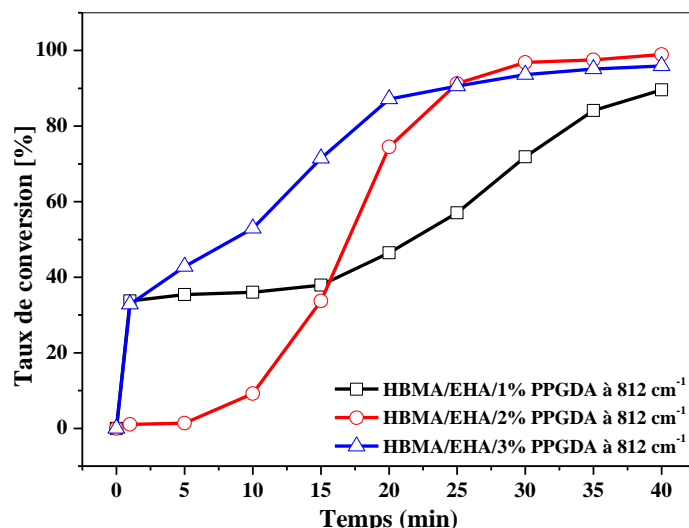


Figure (II.9.a) : Taux de conversion des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) correspondant au nombre d'onde à 810 cm^{-1} .

On observe clairement que, dans le cas des trois courbes, le taux de conversion augmente en fonction du temps et ce, pour les deux bandes 810 et 1637 cm^{-1} (voire figures II.8.a et II.8.b). Dans les premières minutes de la conversion, on observe une légère augmentation rapide du taux de réticulation pour les courbes des deux copolymères réticulés à 1 et 3% PPGDA, tandis que celle du copolymère réticulé à 2% PPGDA présente une augmentation lente. A 40 min, on constate que la cinétique de conversion des réseaux réticulés à 2 et 3% PPGDA tend vers un plateau, indiquant l'approche de la conversion totale. Par contre, le réseau poly(HBMA-co-EHA/1% PPGDA) n'a toujours pas atteint le plateau à 40 min, indiquant une conversion inachevée.

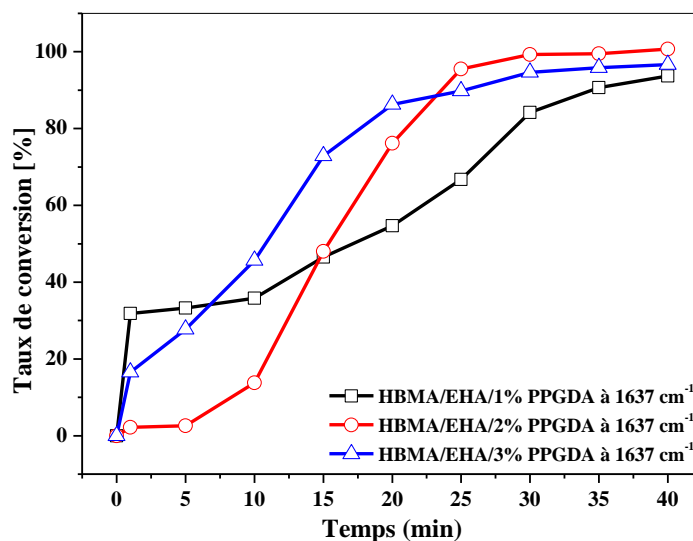


Figure (II.9.b) : Taux de conversion des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) correspondant au nombre d'onde 1637 cm^{-1} .

II.3.5.2 Cas des copolymères poly(HBMA-co-EHA/TPGDA)

Les figures (II.10.a) et (II.10.b) représentent la cinétique de conversion des fonctions acryliques des copolymères poly(HBMA-co-EHA/TPGDA), réticulés à 1, 2 et 3% TPGDA, pour les bandes situées à 810 et 1637 cm^{-1} , correspondantes aux doubles liaisons $[C=C]$.

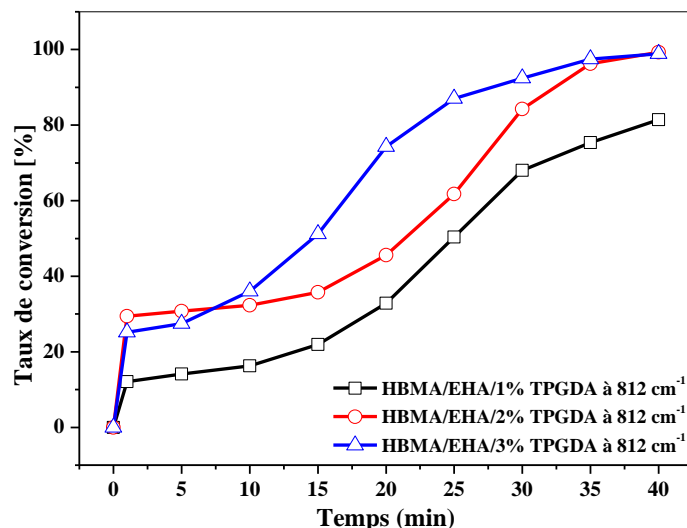


Figure (II.10.a) : Taux de conversion des réseaux de poly (HBMA-co-EHA/TPGDA) correspondant au nombre d'onde à 810 cm^{-1} .

On observe clairement que le taux de conversion est proportionnelle à la densité de réticulation du TPGDA, c'est-à-dire la diminution du nombre de fonctions $(C=C)$ au cours du temps

d'exposition (40 min) pour les poly(HBMA-co-EHA/3% TPGDA) suivie par poly(HBMA-co-EHA/2% TPGDA) et enfin le poly(HBMA-co-EHA/1% TPGDA). Au bout de 40 minutes, on observe un début d'un plateau dans le cas des réseaux réticulés avec le 2% TPGDA et 3% TPGDA. Par ailleurs, le réseau poly(HBMA-co-EHA/1% TPGDA) possède une cinétique de conversion non achevée à 40 min.

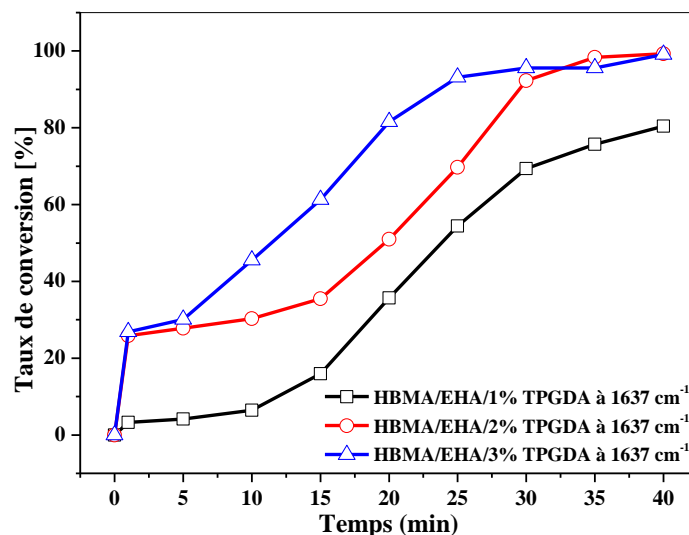


Figure (II.10.b) : Taux de conversion des réseaux de poly (HBMA-co-EHA/TPGDA) correspondant au nombre d'onde à 1637 cm^{-1} .

II.3.5.3 Cas des copolymères poly (HBMA-co-EHA/HDDA)

Les figures (II.11.a) et (II.11.b) illustrent le taux de conversion des copolymères poly(HBMA-co-EHA/HDDA) pour les bandes situées à 810 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} correspondantes aux doubles liaisons [C=C].

Dans le cas des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/HDDA), le taux de conversion est inversement proportionnel à la quantité de la réticulation en HDDA. On observe une conversion totale précoce, autour de 10 mn, dans le cas des réseaux réticulé à 1 et 2% HDDA. Dès qu'on passe à la concentration de 3% en agent réticulant HDDA, le phénomène est complètement différent. On constate une cinétique lente et une conversion non achevée au bout de 40 mn. Le même phénomène est observé dans le cas de la bande 1637 cm^{-1} .

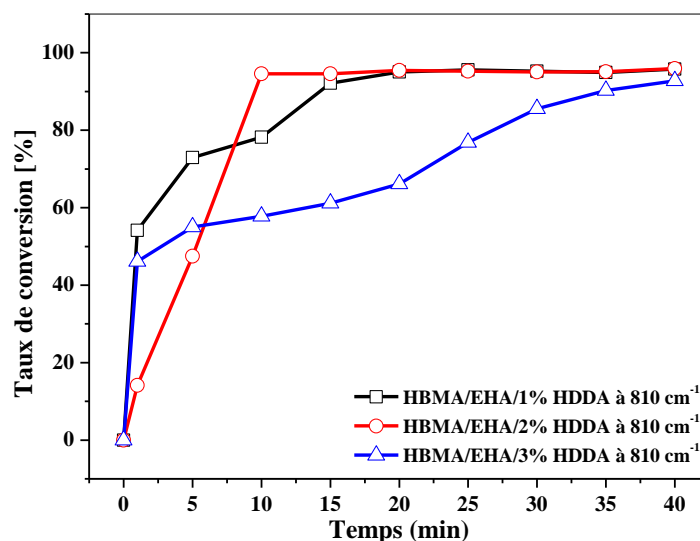


Figure (II.11.a) : Taux de conversion des réseaux de poly (HBMA-co-EHA/HDDA) correspondant au nombre d'onde à 810 cm⁻¹.

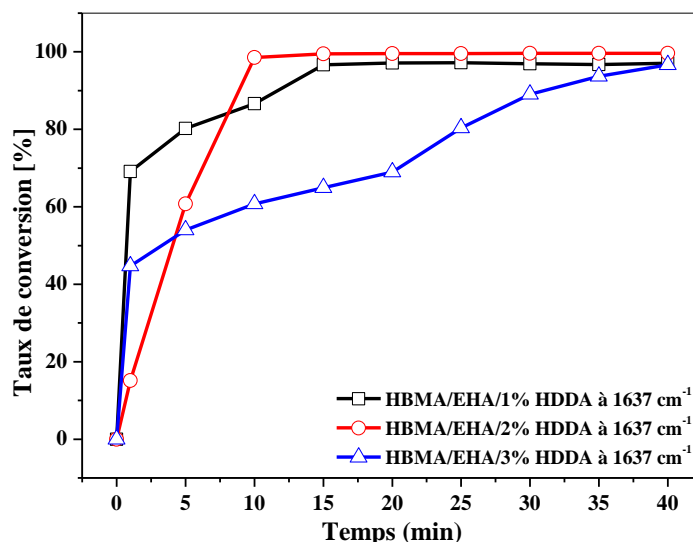


Figure (II.11.b) : Taux de conversion des réseaux de poly (HBMA-co-EHA/HDDA) correspondant au nombre d'onde à 1637 cm⁻¹.

II.3.5.2 Cas des copolymères poly(HBMA-co-EHA/Nature du réticulant)

Pour étudier l'effet de la densité et de la nature de la réticulation sur la cinétique de copolymérisation des réseaux poly(HBMA-co-EHA), nous avons choisi la bande 810 cm⁻¹. Les figures (II.12.a, b et c) et les figures (II.13.a, b et c) illustrent le phénomène de conversion de la double liaison C=C des mélanges (HBMA-co-EHA) en fonction des trois concentrations 1, 2 et 3% et des trois réticulant PPGDA, TPGDA et HDDA respectivement, en fonction du temps.

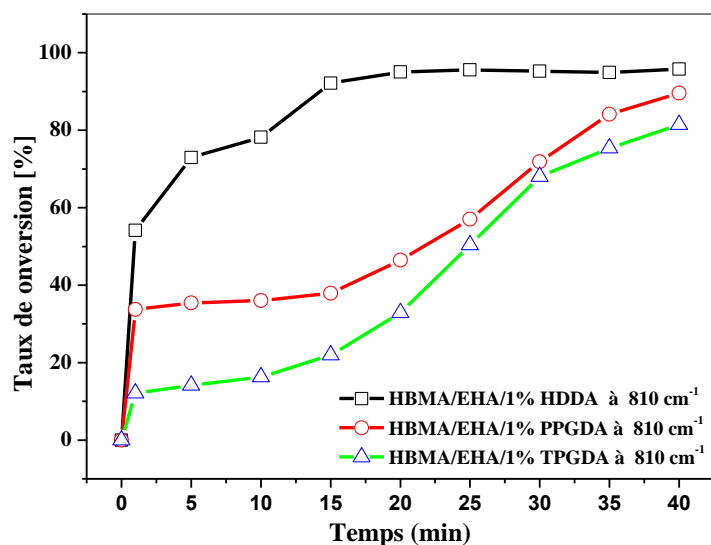


Figure (II.12.a) : Taux de conversion des mélanges (HBMA-co-EHA/1%réticulant) correspondant au nombre d'onde à 810 cm⁻¹.

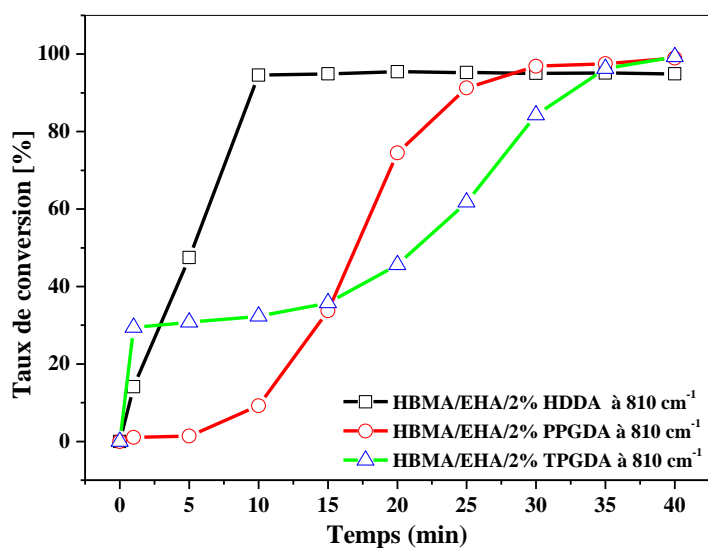


Figure (II.12.b) : Taux de conversion des mélanges (HBMA-co-EHA/2%réticulant) correspondant au nombre d'onde à 810 cm⁻¹.

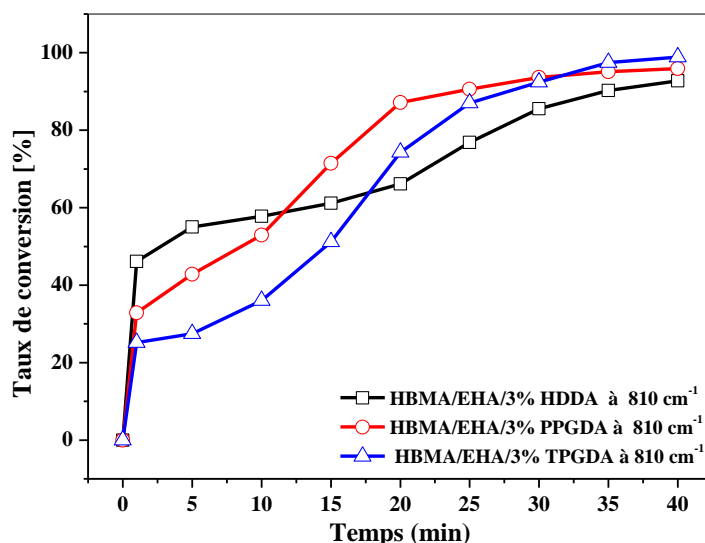


Figure (II.12.c) : Taux de conversion des mélanges (HBMA-co-EHA/3% réticulant) correspondant au nombre d'onde à 810 cm⁻¹.

La cinétique de copolymérisation a été effectuée pour différents temps d'exposition sous rayonnement UV. L'analyse des figures (II.12) et (II.13) montre clairement que la cinétique de conversion croît rapidement dans le cas des réseaux réticulés en HDDA, suivie de ceux de réticulés en PPGDA et enfin, ceux des poly (HBMA-co-EHA/TPGDA) pour les deux bandes 810 et 1637 cm⁻¹. En outre, le plateau est atteint rapidement (environ 15 min) dans le cas du réseau réticulé en HDDA, tandis que pour les deux autres réseaux, la conversion n'est pas achevée.

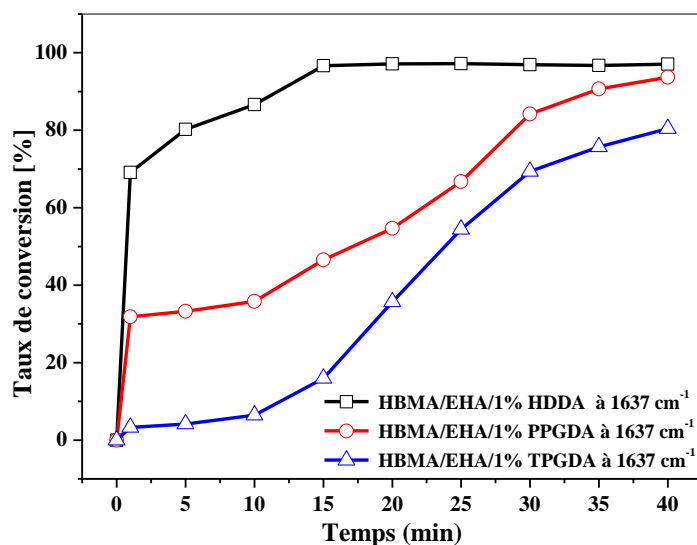


Figure (II.13.a) : Taux de conversion des mélanges (HBMA-co-EHA/1% réticulant) correspondant au nombre d'onde à 1637 cm⁻¹.

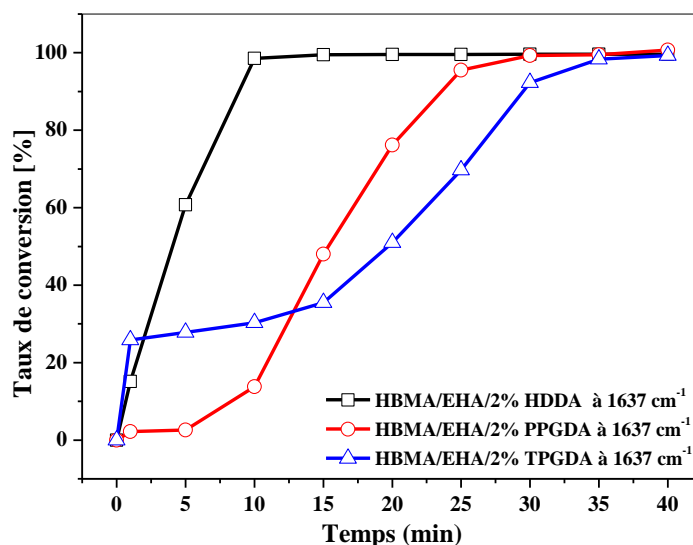


Figure (II.13.b) : Taux de conversion des mélanges (HBMA-co-EHA/2% réticulant) correspondant au nombre d'onde à 1637 cm⁻¹.

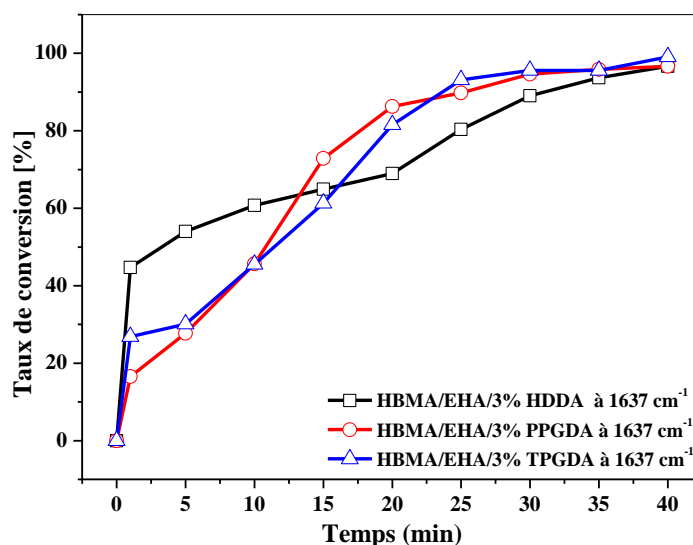


Figure (II.13.c) : Taux de conversion des mélanges (HBMA-co-EHA/3% réticulant) correspondant au nombre d'onde à 1637 cm⁻¹.

II.4 Conclusions

Dans ce deuxième chapitre, nous avons présenté le protocole expérimental de la synthèse des réseaux modèles de copolymères poly((HBMA-co-EHA/Réticulant). Nous avons présenté les formulations des solutions permettant la préparation des mélanges précurseurs pour l'élaboration de nos réseaux de copolymères. Afin d'obtenir des échantillons ayant un

maximum du taux de conversion des fonctions acryliques contenus dans les solutions photo réactives, nous avons procédé à une analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier. Cette technique nous a permis de réaliser un suivi cinétique de conversion de la double liaison C=C en simple liaison C-C. Les résultats expérimentaux obtenus nous ont permis de conclure que le taux de conversion augmente avec le temps d'exposition sous rayonnement UV pour tous les réseaux étudiés durant les 40 minutes.

L'étude de l'effet de la densité de réticulation a montré que le taux de conversion est inversement proportionnel à la concentration en agent réticulant. Par ailleurs, nous avons constaté que la cinétique de conversion dépend étroitement de la nature de l'agent réticulant. Le taux de conversion est maximum dans le cas du réseau poly(HBMA-co-EHA/HDDA), suivi de celui du réseau réticulé avec le PPGDA et enfin, celui du réseau poly(HBMA-co-EHA/TPGDA). Ce phénomène résulte, d'une part de la longueur de la chaîne macromoléculaire des trois réticulant qui est différente et d'autre part, du nombre de fonctionnalité de ces derniers qui est lui aussi différent.

Le monomère PPGDA900 possède une fonctionnalité de douze, celui du TPGDA est de trois, alors que celle du HDDA est de deux. Donc, à mesure que le nombre de fonctionnalité est réduit et la cinétique est plus rapide. Or, la cinétique de conversion pour la PPGDA et le TPGDA est contraire à ce phénomène. Ceci s'explique du fait que la longueur de la chaîne macromoléculaire du monomère PPGDA est plus importante, d'où un enchevêtrement plus important. Ce phénomène empêche la lumière UV de pénétrer convenablement dans la solution, et en particulier en profondeur de l'échantillon.

Références

- [1] Y. Derouiche, Thèse de doctorat, Université de USTHB Alger (2010).
- [2] UV Curing: Science and Technology, S. P. Pappas (Ed), Technology Marketing Corporation, Stamford, Connecticut (USA) (1978).
- [3] T. Bendaikha, S. Boussaad et M. Boutamdja, *J. Phys. IV France*, **2005**, *124*, 31-36.
- [4] Y. Dogu, O. Okay, *J. Appl. Polym. Sci.* **99**, 37-44 (2005).
- [5] M. A., Ansari, S. M. M. Asiri, *Inter. J. Biological. Macromol.* **2021**, *171*, 44-58.
- [6] R. Fatima *et al.*, *Ceram. Inter.*, **2020**, *46*, 16480-16492.
- [7] C. Yang *et al.*, *Ceram. Inter.*, **2015**, *41*, 1749-1756.
- [8] F. Tong *et al.*, *J. Mater. Chem. C*, **2020**, *8*, 5036-5044.
- [9] Y. Sun, Z. Li, *Polym. Chem.*, **2017**, *8*, 4422-4427.
- [10] Q. Zhu *et al.*, *Bioresour technol.*, **2020**, *304*, 123013.
- [11] P. Tipparak, *J. Sci. & Technol.*, **2017**, *9*, 583-591.
- [12] F. Jiang, D.. Drummer, *polymers*, **2020**, *12*, 1080-1091.
- [13] J.F. Rabek, Photostabilization of polymers, principles and applications, London, Elsevier (1990).
- [14] F.Z Abdoune, Thèse de doctorat de l'Université de Tlemcen (2006).
- [15] R. Hadji, Thèse de doctorat de l'Université de Lille 1 (2008).
- [16] N .Gogibus, Thèse de doctorat de l'Université de Lille 1 (2002).
- [17] Griffiths, P. R. & de Haseth, J. A. Fourier Transform Infrared Spectroscopy, John Wiley & Sons, (2007).
- [18] F. Huth *et al.*, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3973–3978 .
- [19] S. Mastel *et al.*, *Appl. Phys. Lett.*, **2015**, *106*, 023113.
- [20] A. A. Bunaciu, V. D. Hoang, H. Y. Aboul-Enein, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, **2015**, *45*, 156–165.

Chapitre III

Cinétique de gonflement de réseaux de copolymère poly(hydroxy-butyle-méthacrylate-co-2-éthylhexyl-acrylate)

Avant-propos :

Dans le chapitre précédent nous avons présenté le protocole expérimental qui nous a permis d'élaborer les réseaux de copolymères modèles en vue d'une caractérisation par gonflement dans le cristal liquide 5CB et les solvants organiques, éthanol, méthanol et cyclohexane. Ce chapitre concerne une étude thermo-élastique de nos réseaux de copolymères en fonction de la température, la concentration du copolymère, la nature et la densité de réticulation.

III.1 Equilibre de gonflement des réseaux de poly(HBMA-co-EHA)

La cinétique de gonflement et de dégonflement d'un corps élastique est un problème fondamental en physique classique. Les gels, constitués d'un réseau polymère élastique réticulant et d'un fluide qui remplit l'espace interstitiel du réseau, constituent un excellent système pour étudier ce problème fondamental [1-6]. La technologie des matériaux présentant des propriétés spécifiques suscite un très grand intérêt dans la vie actuelle. Leurs propriétés physico-chimiques dépendent de la concentration en monomères et sont souvent favorisés par l'un de ces deux monomères. Dans le but de mieux comprendre le comportement des réseaux de copolymères poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cristal liquide 5CB, nous avons envisagé d'étudier en parallèle les polymères formés seulement d'un seul monomère, le poly(HBMA/réticulant) et le poly(EHA/ réticulant). En effet, les résultats obtenus par ces derniers nous permettront de mieux comprendre le rôle des interactions de type cristal liquide sur le processus de gonflement des réseaux de copolymères.

III.1.1 Présentation et description du mode opératoire

Pour déterminer les transitions de phase, ainsi que la morphologie des mélanges polymères/cristaux liquides, la microscopie à lumière polarisée est l'une des méthodes les plus utilisées [7-8]. En opérant en lumière polarisée, la microscopie optique à polariseur, appelée MOP, permet de distinguer les domaines mésomorphes du cristal liquide par rapport aux structures isotropes des réseaux de polymères [9]. Cette technique est très souvent utilisée dans la littérature, pour étudier la morphologie et les transitions de phase (passage de l'état mésomorphe à l'état isotrope) pour les composites polymères/cristaux liquides.

La caractérisation des réseaux de copolymères poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) a été effectuée par microscopie optique en mesurant le rapport des dimensions des échantillons gonflés à un instant donné et initiaux à l'état sec. Les échantillons utilisés possèdent une forme carrée, de côté de l'ordre du millimètre (1 à 3mm) et d'une épaisseur de l'ordre du micromètre. Ces derniers ont été coupés à partir des pastilles obtenues par copolymérisation radicalaire (voir chapitre précédent).

L'échantillon obtenu est déposé sur une lame de verre. Cette dernière est placée ensuite sur une platine de chauffage et de refroidissement PC 120 Contrôleur pc95+ecp et un polariseur transmission U-pot, dont la température est contrôlée par un programmeur. Cette analyse est basée sur l'observation oculaire des différentes transitions qui ont lieu lorsque l'échantillon est chauffé. On prend une photo de cet échantillon à sec à la température ambiante. Ensuite, on verse une gouttelette de cristal liquide 5CB sur notre échantillon. On laisse gonfler notre échantillon quelques instants, puis on prend une autre photo à la même température. Le comportement du gonflement en termes de pourcentage est donné par la relation suivante :

$$\tau = 100 * \left(\frac{D(t)-D(t=0)}{D(t=0)} \right) \quad \text{(III.1)}$$

où $D(t)$ représente la dimension de l'échantillon gonflé à un instant t et $D(t=0)$ correspond à celui de l'échantillon initial à sec. Les mesures des dimensions des échantillons gonflés en fonction de la température se font suivant une rampe de température de 1°C par minute. Chaque palier de température correspond à un équilibre thermodynamique. Les mesures des dimensions correspondantes à une température donnée se font à l'aide du dispositif expérimental suivant (voire figure III.1).



Figure (III.1) : Dispositif expérimental utilisé pour l'étude du gonflement des réseaux de copolymères dans le cristal liquide 5CB.

Le mode opératoire consiste à réaliser des rampes de température en escalier avec des vitesses de $1^{\circ}\text{C}/\text{minute}$. A la fin de chaque palier, c'est à dire quand l'équilibre thermodynamique est atteint, des photos de l'échantillon sont prises entre 20°C et 120°C . Cette technique est très souvent utilisée dans la littérature [10-11]. A l'aide du logiciel Image Pro-Express, on détermine les dimensions des côtés et les diagonales de chaque échantillon, notées respectivement a_1, b_1, c_1, d_1, e_1 et f_1 de l'état gonflé et a_0, b_0, c_0, d_0, e_0 et f_0 de l'état sec (voire figure III.2). Le taux de gonflement des copolymères poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) dans le cristal liquide 5CB est déterminé par la relation (III.2).

$$\lambda = \frac{1}{6} * \left(\frac{a_1}{a_0} + \frac{b_1}{b_0} + \frac{c_1}{c_0} + \frac{d_1}{d_0} + \frac{e_1}{e_0} + \frac{f_1}{f_0} \right) \quad \text{(III.2)}$$

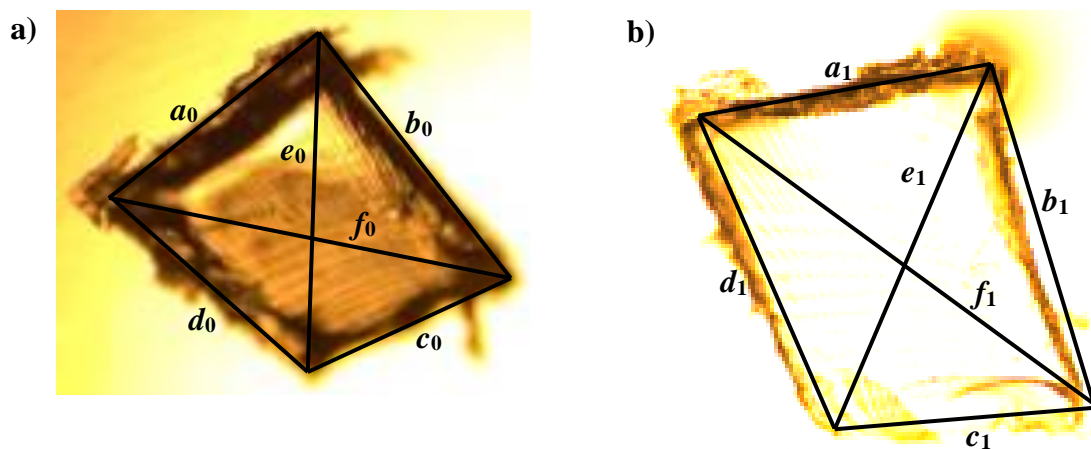


Figure (III.2) : Photos d'un échantillon de poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) à l'état sec a) (état initial) et à l'état d'équilibre thermodynamique b) (état gonflé).

Le taux de gonflement est identique suivant les trois directions de l'espace, c'est-à-dire que l'échantillon gonfle de la même façon dans toutes les directions du fait de l'isotropie du réseau de copolymère. La figure (III.3) illustre les différentes photos de l'échantillon poly(HBMA-co-EHA/2%PPGDA), gonflé dans le cristal liquide 5CB, présent à différentes températures comprises entre 20 et 120°C.

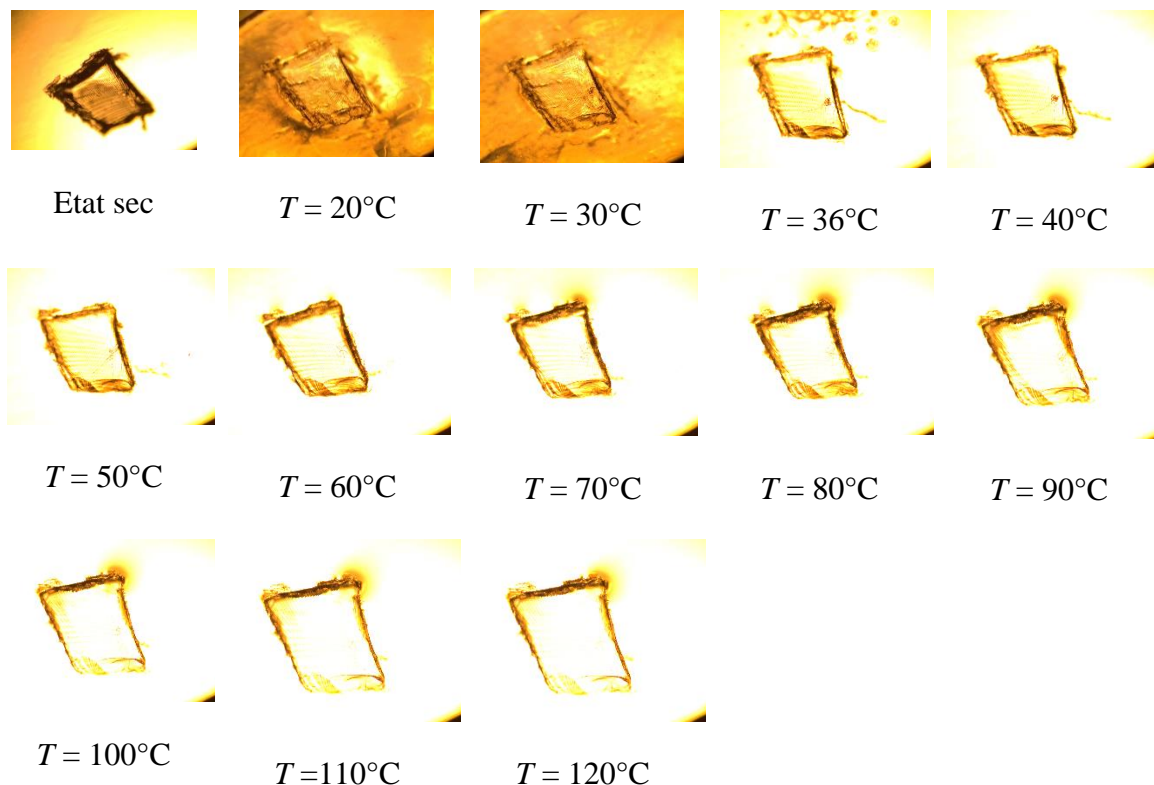


Figure (III.3) : Photos de la cinétique de gonflement à l'équilibre, du système poly(HBMA-co-EHA/2%PPGDA)/5CB en fonction de la température.

III.1.2 Influence de la densité de réticulation

III.1.2.1 Cas des systèmes poly(HBMA-co-EHA)/5CB

En chimie des polymères, la réticulation correspond à la formation d'un ou de plusieurs réseaux tridimensionnels, par voie chimique ou physique. Les structures réticulées sont généralement préparées à partir de pré-polymères linéaires ou ramifiés de faible masse molaire (issus d'une polymérisation partielle) et pour comprendre clairement l'influence du taux de réticulation. Nous avons représenté, sur les figures suivantes, les courbes expérimentales de cinétique de gonflement pour étudier l'influence de la réticulation en concentration et en nature de l'agent réticuler pour ces nouveaux copolymères.

Pour mieux comprendre le comportement du gonflement du système poly(HBMA-co-EHA/réticulant)/5CB, nous avons commencé d'abord notre étude par analyser les systèmes poly(HBMA/réticulant)/5CB et poly(EHA/réticulant)/5CB. Le choix du réticulant a été

porté tout d'abord, sur le PPGDA avec des concentrations de 1, 2 et 3%. La caractérisation a été effectuée par microscopie optique dans une gamme de température de 20 à 120°C. Les résultats du taux de gonflement obtenus sont illustrés sur les figures (III.4). La température de transition nématique-isotrope du cristal liquide 5CB est $T_{NI}(5CB) = 35,5^{\circ}C$. L'analyse des courbes obtenues par les réseaux réticulés à 1%PPGDA (figure (III.4.a)) montre une cinétique croissante entre les températures 20 et 30°C. Au-delà de 30°C, on observe clairement que le comportement de ces trois réseaux est différent. Le taux de gonflement du réseau poly(EHA/1%PPGDA) est beaucoup plus important que celui du réseau poly(HBMA/1%PPGDA). Donc, on peut dire que le phénomène de gonflement est favorisé par la fonction acrylique du EHA que la fonction méthacrylique du HBMA. D'autre part, ce résultat s'explique du faite que le réseau poly(EHA/1%PPGDA) est flexible, tandis que le réseau poly(HBMA/PPGDA) possède des propriétés mécaniques rigides.

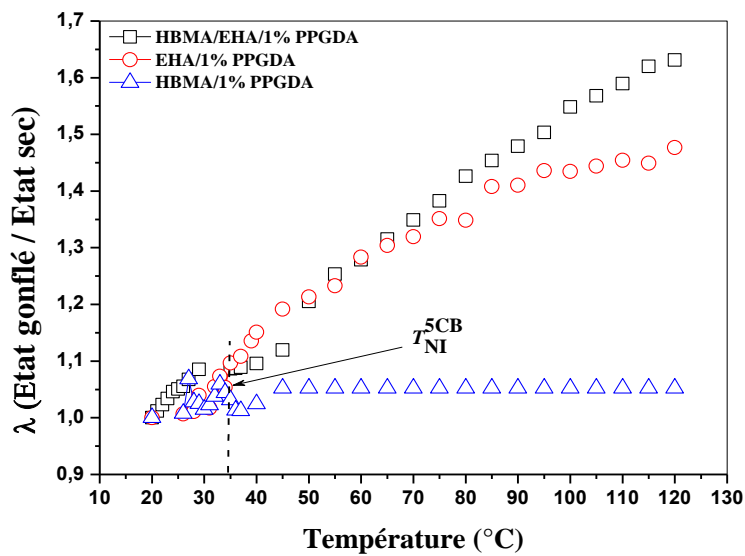


Figure (III.4.a) : Comportement de gonflement des systèmes poly(EHA/1%PPGDA)/5CB, poly(HBMA/1%PPGDA)/5CB et poly(HBMA-co-EHA/1%PPGDA) en fonction de la densité de réticulation et pour différentes températures

Par ailleurs, l'analyse des courbes obtenues avec les réseaux réticulés à 2%PPGDA (figure III.4.b) montre une cinétique rapide entre les températures 20 et 30°C pour les réseaux poly(EHA/2%PPGDA) et poly(HBMA-co-EHA/2%PPGDA), tandis que le réseau réticulé avec le HBMA ne gonfle presque pas. Au-delà de 30°C, on observe que la cinétique de gonflement du réseau poly(EHA/2%PPGDA) est rapide jusqu'à environ 40°C, puis devient moins rapide jusqu'à 120°C. En outre, le réseaux poly(HBMA-co-EHA/1%PPGDA) présente une cinétique lente entre 30 et 50°, puis le taux de gonflement augmente rapidement jusqu'à 120°C. Dans ce cas d'étude, il est clair que le comportement du gonflement du réseau de copolymère se situe entre celui du réseau de polymère poly(EHA/PPGDA) et celui du poly(HBMA/PPGDA), indiquant des propriétés thermo-élastiques intermédiaires entre celles des deux autres polymères.

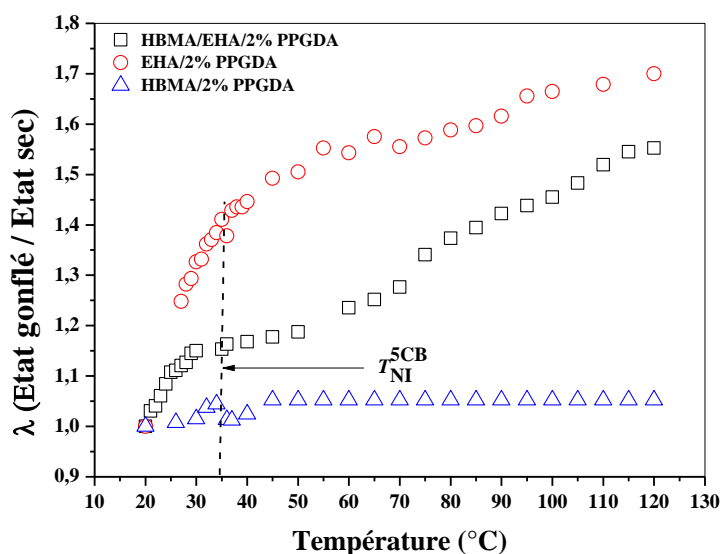


Figure (III.4.b) : Comportement de gonflement des systèmes poly(EHA/2% PPGDA)/5CB, poly(HBMA/2% PPGDA)/5CB et poly(HBMA-co-EHA/2% PPGDA) en fonction de la densité de réticulation et pour différentes températures.

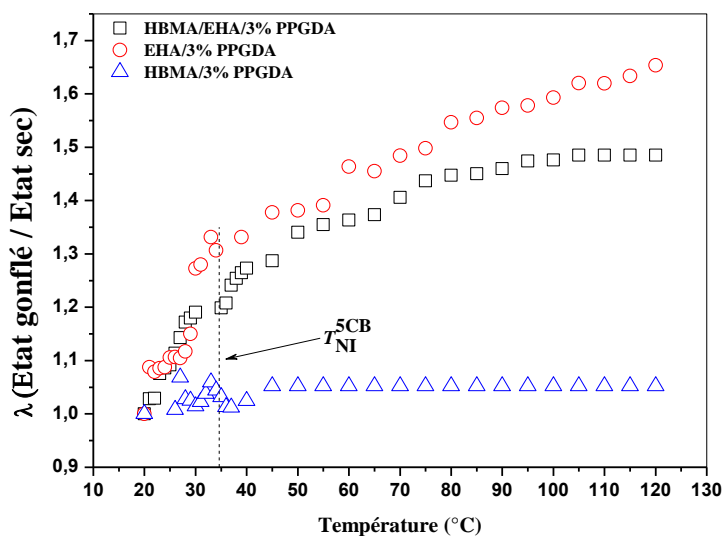


Figure (III.4.c) : Comportement de gonflement des systèmes poly(EHA/3% PPGDA)/5CB, poly(HBMA/3% PPGDA)/5CB et poly(HBMA-co-EHA/3% PPGDA) en fonction de la densité de réticulation et pour différentes températures.

De même, l'analyse des courbes obtenues avec les réseaux réticulés à 3% PPGDA (figure III.4.c) illustre une cinétique rapide entre les températures 20 et 40°C pour les réseaux poly(EHA/3% PPGDA) et poly(HBMA-co-EHA/3% PPGDA), alors que le réseau réticulé avec le HBMA ne gonfle presque pas. En outre, le comportement des deux premiers réseaux est identique, contrairement au phénomène observé pour les réseaux réticulés à 2% PPGDA. Au-delà de 55°C, les deux courbes s'écartent indiquant ainsi que le taux de gonflement du poly(EHA/3% PPGDA) devient plus important que celui du poly(HBMA-co-

EHA/3%PPGDA). Le comportement du gonflement du réseau de copolymère se situe toujours entre celui du réseau de polymère poly(EHA/PPGDA) et celui du poly(HBMA/PPGDA).

III.1.2.2 Cas des systèmes poly(HBMA-co-EHA/PPGDA)/5CB

La figure (III.5) illustre les courbes expérimentales représentatives du phénomène de gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA/PPGDA)/5CB en fonction de la concentration en agent réticulant PPGDA et de la température.

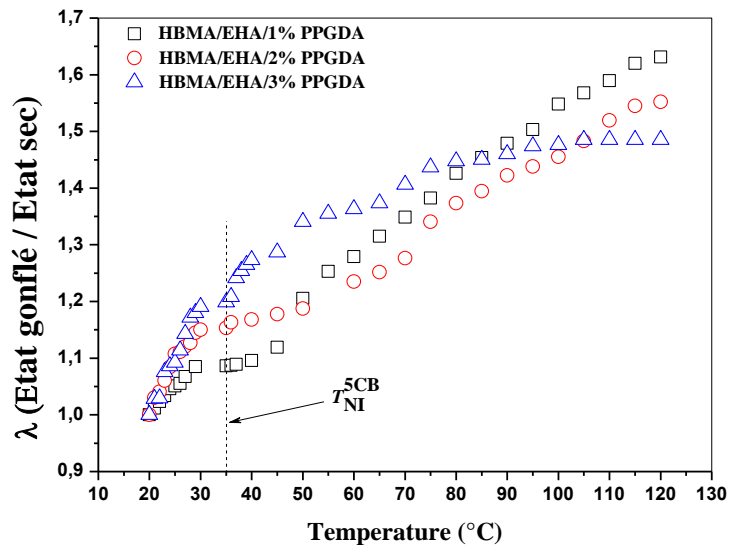


Figure (III.5) : Comportement de gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA/PPGDA)/5CB en fonction de la densité de réticulation et pour différentes températures.

L'analyse de ces trois courbes montre clairement que le taux de gonflement augmente avec la diminution de la concentration en agent réticulant PPGDA. Lorsqu'on augmente progressivement la température et en s'approchant de la température nématique-isotrope du cristal liquide T_{NI}^{5CB} , le taux de gonflement augmente rapidement pour les trois réseaux. A partir de 30°C, le taux de gonflement du réseau poly (HBMA-co-EHA/1%PPGDA), c'est-à-dire le réseau le plus lâche, augmente très lentement jusqu'à 40°C, ensuite sa cinétique de gonflement augmente rapidement jusqu'à 120°C, mais n'atteint pas son équilibre thermodynamique, c'est-à-dire la saturation. Par ailleurs, le taux de gonflement du réseau poly(HBMA-co-EHA/2%PPGDA) augmente rapidement jusqu'à environ 90°C, puis atteint son plateau. Par ailleurs, le taux de gonflement du réseau poly(HBMA-co-EHA/3%PPGDA) augmente très lentement entre 30 et 50°C, puis croît rapidement jusqu'à 120°C, mais n'atteint pas son plateau. Les deux réseaux réticulés à 1 et 2%PPGDA sont flexibles et leurs propriétés thermo-élastiques leur permettent de gonfler au-delà de 120°C, mais le dispositif expérimental ne permet pas d'atteindre des températures plus élevées. On peut conclure que le taux de gonflement est inversement proportionnel à la densité de réticulation. Ce phénomène est en bon accord avec celui obtenu par Dali et al [12] dans le cas du réseau de poly(Acrylate de Butyle) gonflé dans les cristaux liquides 5CB et E7. Le taux de gonflement maximal obtenu par le copolymère poly(HBMA-co-EHA/1% PPGDA) est égal à 1,68% à la

température de 120°C, alors que celui du poly(HBMA-co-EHA/2%) est de 1,57% et celui du poly(HBMA-co-EHA/3%) est de 1,52%.

III.1.2.3 Cas des systèmes poly(HBMA-co-EHA/TPGDA)/5CB

La figure (III.6) illustre le comportement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/TPGDA), réticulés à 1, 2 et 3% TPGDA, gonflés dans le cristal liquide 5CB en fonction de la température.

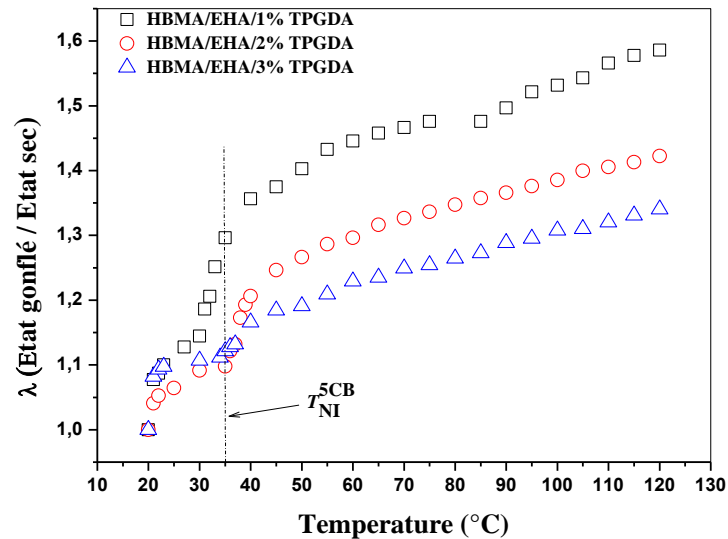


Figure (III.6) : Comportement de gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA/TPGDA)/5CB en fonction de la densité de réticulation et pour différentes températures.

Entre 20 °C et la température T_{NI}^{5CB} , on observe une cinétique de gonflement lente. Au-delà de cette température, et jusqu'à 40°C, la cinétique augmente rapidement du réseau le plus lâche vers le réseau le moins lâche. A partir de cette température, le taux de gonflement augmente lentement jusqu'à la température de 120°C. A titre comparatif avec le système précédent, les trois réseaux n'atteignent pas leur équilibre thermodynamique à 120°C. De ce fait, on peut dire que les réseaux de copolymères poly(HBMA-co-EHA/TPGDA) possèdent des propriétés thermo-élastiques plus souples que ceux réticulés avec le PPGDA. Ce résultat s'explique du fait que le monomère PPGDA possède une fonctionnalité plus grande que celle du TPGDA, c'est-à-dire 12 et 3 respectivement, d'où un réseau plus réticulé et un espace inter-réticulaire plus faible, donc un réseau plus rigide. Par ailleurs, on peut conclure que le phénomène est identique à celui du système précédent, à savoir que le taux de gonflement augmente avec la diminution de la concentration en agent réticulant TPGDA.

III.1.2.4 Cas des systèmes poly(HBMA-co-EHA/HDDA)/5CB

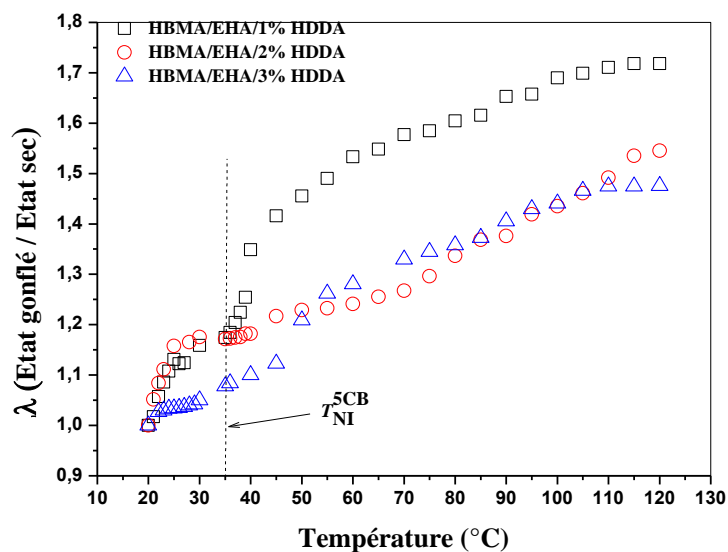


Figure (III.7) : Comportement de gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA/HDDA)/5CB en fonction de la densité de réticulation et pour différentes températures.

Le comportement de gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA/HDDA)/5CB réticulés à 1, 2 et 3% HDDA en fonction de la température est illustré sur la figure (III.7). On constate qu'entre les températures 20°C et T_{NI}^{5CB} , le taux de gonflement augmente plus vite que celui des deux systèmes précédents, mais seulement pour les deux réseaux les plus lâches, alors celui réticulé à 3% HDDA possède une cinétique très lente. Au-delà de la T_{NI}^{5CB} , les réseaux réticulés à 2 et 3% HDDA possèdent un comportement similaire, alors le réseau réticulé à 1% HDDA possède une cinétique de gonflement très rapide jusqu'à 60°C , qui devient moins rapide jusqu'à 120°C . En comparant ces réseaux réticulés avec les trois différents réticulant, on constate que dans le cas du HDDA, les trois réseaux possèdent un début d'équilibre thermodynamique à partir de la température 120°C , ce qui explique ces derniers ont déjà atteint leur saturation.

III.1.3 Influence de la nature de la réticulation

Dans le but d'étudier l'effet de la nature de la réticulation et plus précisément, l'effet de l'architecture des agents réticulant sur la morphologie de ces réseaux de copolymère, nous représentons sur la figure (III.8) le taux de gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA) en fonction de la nature des agents réticulant PPGDA, TPGDA et HDDA, pour différentes températures.

En comparant le phénomène de la cinétique de gonflement de ces trois réseaux, on constate que les valeurs du taux de gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/1% PPGDA), poly(HBMA-co-EHA/1% TPGDA) et poly(HBMA-co-EHA/1% HDDA) sont respectivement 1.68, 1.62 et 1.73. On constate que le réseau réticulé avec le HDDA possède une cinétique de gonflement plus rapide que celle des deux autres réseaux, avec un taux de gonflement plus élevé et un plateau vers 110°C . Ceci s'explique du fait que le monomère HDDA possède

une fonctionnalité de 2, qui conduit à un espace inter-réticulaire plus important que celui des deux autres réseaux. De plus, ce monomère possède une chaîne plus longue que celle du TPGDA, d'où un espace libre plus important pour le solvant.

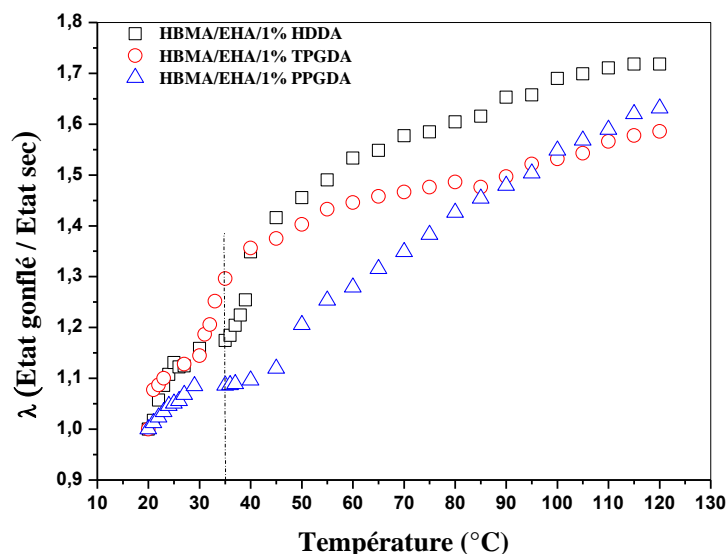


Figure (III.8) : Comportement de gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/1%réticulant) en fonction de la nature de l'agent réticulant et pour différentes températures.

Par ailleurs, le réseau réticulé avec le PPGDA possède un espace inter-réticulant plus faible que celui réticulé avec le TPGDA et donc un taux de gonflement moins important. Or, ce phénomène est inverse. Comme l'espace inter-réticulaire est plus petit pour le premier réseau, la cinétique de gonflement est plus lente du fait des interactions intermoléculaires plus importantes. De plus, ce réseau est plus souple que l'autre réseau, d'où un taux de gonflement plus grand et un plateau au-delà de 120°C.

La figure (III.9) illustre les courbes de cinétique de gonflement des mêmes réseaux étudiés précédemment, mais réticulés à 2%. On constate qu'entre 20°C et la T_{NI}^{5CB} , le phénomène est légèrement plus rapide et un taux de gonflement légèrement plus important que celui des systèmes précédents. Entre la T_{NI}^{5CB} et environ 80°C, le phénomène est presque identique pour les trois réseaux. Au-delà de cette température, les réseaux réticulé avec le PPGDA et le HDDA possèdent la même cinétique de gonflement et presque les mêmes valeurs du taux de gonflement. Par ailleurs, le réseau réticulé avec le TPGDA possède une cinétique plus lente et un taux de gonflement moins important que ceux des deux premiers réseaux.

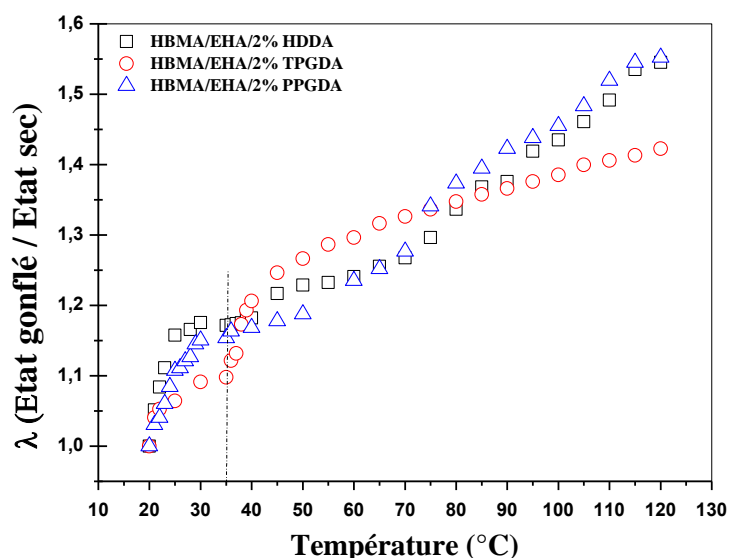


Figure (III.9) : Comportement de gonflement des réseaux poly (HBMA-co-EHA/2% réticulant) en fonction de la nature de l'agent de réticulation et pour différentes températures.

Les valeurs du taux de gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/2%HDDA), poly (HBMA-co-EHA/2%TPGDA) et poly(HBMA-co-EHA/2%PPGDA) sont respectivement 1.54, 1.42 et 1.55.

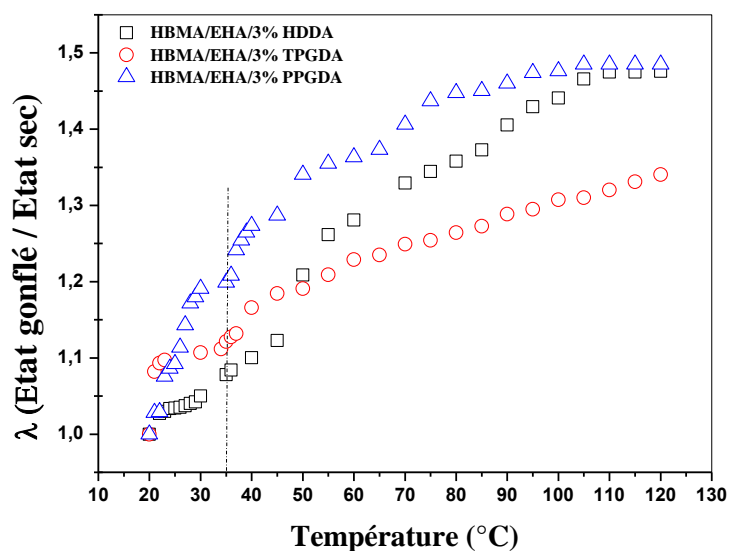


Figure (III.10) : Comportement de gonflement des réseaux poly (HBMA-co-EHA/3% réticulant) en fonction de la nature de l'agent de réticulation et pour différentes températures.

Enfin, pour compléter notre étude, nous avons représenté sur la figure (III.10) le phénomène de gonflement des réseaux réticulés à 3% en agent de réticulation. On voit clairement que le comportement de gonflement du réseau réticulé avec le PPGDA possède une cinétique plus rapide sous forme d'une exponentielle et atteint son plateau vers 100°C. Le réseau réticulé

avec le HDDA possède un phénomène différent du premier et atteint son plateau vers 105°C. Le réseau réticulé avec le TPGDA possède une cinétique plus lente que celle des deux premiers réseaux, mais n'atteint pas son équilibre thermodynamique à la température de 120°C. Les valeurs du taux de gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/3%HDDA), poly(HBMA/EHA/3%TPGDA) et poly(HBMA-co-EHA/3%PPGDA) sont respectivement 1.47, 1.34 et 1.48.

On peut conclure que le taux de gonflement dépend étroitement de la température, de la nature et de la concentration en agent réticulant. En d'autres termes, le comportement de gonflement dépend de l'architecture de chaque réseau et plus particulièrement de leur morphologie, puisque nos réseaux étudiés sont des copolymères statistiques.

III.1.4 Diagrammes de phases expérimentaux

Les diagrammes de phases sont des représentations température-composition, dans le plan isobare, de la constitution physico-chimique d'un matériau dans son état thermodynamique d'équilibre. Il fournit, en fonction de la température, la nature, la composition chimique et les fractions massiques des différentes phases présentes, pour un matériau de concentration déterminée.

Le calcul de la fraction volumique de solvant dans le gel en fonction de la température permet de fournir des diagrammes de phases expérimentaux des différents réseaux de copolymère étudiés. La méthode de réalisation de ces diagrammes est basée sur deux hypothèses simplificatrices, qui stipulent d'une part, que le gel est un système incompressible et d'autre part, qu'il y a additivité des volumes dans le gel. Ce qui permet de conduire à une relation reliant la fraction volumique de solvant $\varphi_{solvant}$ avec le réseau de polymère dans le gel $\varphi_{réseau}$, tel que :

$$\varphi_{solvant} = 1 - \varphi_{réseau} = 1 - \left(\frac{1}{\lambda^3}\right) \quad . \quad \text{(III.3)}$$

Avec : $Q_V = \frac{1}{\lambda^3}$

où Q_V est le taux de gonflement en volume et $\lambda = (Q_V)^{\frac{1}{3}}$ représente le taux de gonflement unidirectionnel du gel. À partir des courbes de gonflement, nous avons tracé les courbes de coexistence des diagrammes de phases. La figure (III.11) illustre le diagramme de phases du système poly(HBMA-co-EHA/2%TPGDA)/5CB. Chaque point expérimental de la courbe représente un état d'équilibre thermodynamique du système pour une température considérée. Ce graphe sépare deux régions distinctes, dont celle de gauche représente la zone isotrope du réseau (Réseau Isotrope) et celle de droite représente la zone isotrope du réseau et l'excès de solvant. On constate que la zone de droite possède deux régions. La région en-dessous de la température nématique isotrope du cristal liquide T_{NI}^{5CB} concerne la phase nématique du 5CB (Réseau isotrope + 5CB Nématique), alors celle d'en-dessus de la T_{NI}^{5CB} représente la phase isotrope du CL (Réseau isotrope + 5CB Isotrope).

Le point d'inflexion résultant de l'intersection de la droite désignant la T_{NI}^{5CB} et la courbe du diagramme de phases montre bien le changement du comportement du gonflement lors du passage de l'état nématique à l'état isotrope du CL.

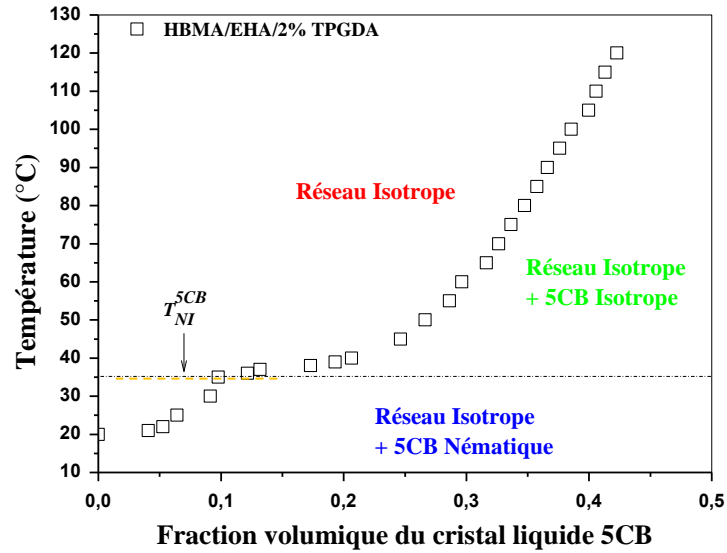


Figure (III.11) : Diagramme de phases expérimental du système poly(HBMA-co-EHA/2% TPGDA)/5CB.

III.1.4.1 Diagrammes de phases des systèmes poly(HBMA-co-EHA/PPGDA)/5CB

La figure (III.12) illustre les diagrammes de phases expérimentaux des systèmes poly(HBMA-co-EHA/PPGDA)/5CB.

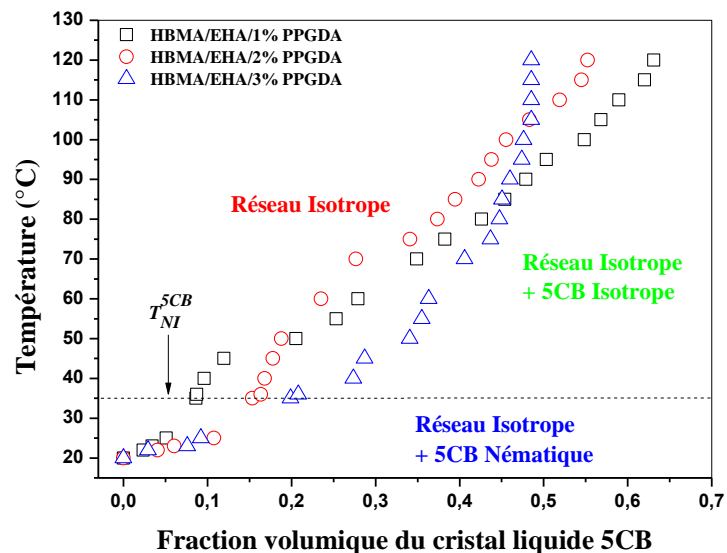


Figure (III.12) : Diagrammes de phases expérimentaux des systèmes poly(HBMA-co-EHA/PPGDA)/5CB (réseau isotrope) + solvant nématique (5CB).

La courbe correspondante au système poly(HBMA-co-EHA/3%PPGDA)/5CB présente une allure verticale pour une fraction volumique de 0.5 indiquant que le réseau a déjà atteint son maximum de gonflement. Ce résultat est en bon accord avec celui trouvé sur la figure (III.10). Par ailleurs, le système poly(HBMA-co-EHA/2%PPGDA)/5CB possède une fraction volumique autour de 0.55 à la température de 120°C. D'après cette courbe, le réseau n'a pas atteint son maximum de gonflement. Ce résultat confirme bien celui trouvé sur la figure (III. 9). Enfin, le système poly(HBMA-co-EHA/1%PPGDA)/5CB possède une fraction volumique de 0.65 à 120°C et le réseau n'atteint toujours pas son maximum de gonflement. De même, ce résultat est en bon accord avec celui observé sur la figure (III. 8). En outre, on constate que le réseau le moins dense en agent réticulant possède la plus grande fraction volumique du CL, donc on peut dire que cette dernière augmente avec la diminution de la concentration en agent de réticulation.

III.1.4.2 Diagrammes de phases des systèmes poly(HBMA-co-EHA/TPGDA)/5CB

La figure (III.13) représente les diagrammes de phases expérimentaux des systèmes poly(HBMA-co-EHA/TPGDA)/5CB pour les trois concentrations. On observe que la fraction volumique de CL est inversement proportionnelle avec la concentration en agent réticulant, c'est-à-dire que la fraction volumique augmente avec la diminution de la concentration. En outre, on constate que dans le cas des trois réseaux, le maximum de gonflement n'est toujours pas atteint, indiquant la non saturation de ces derniers.

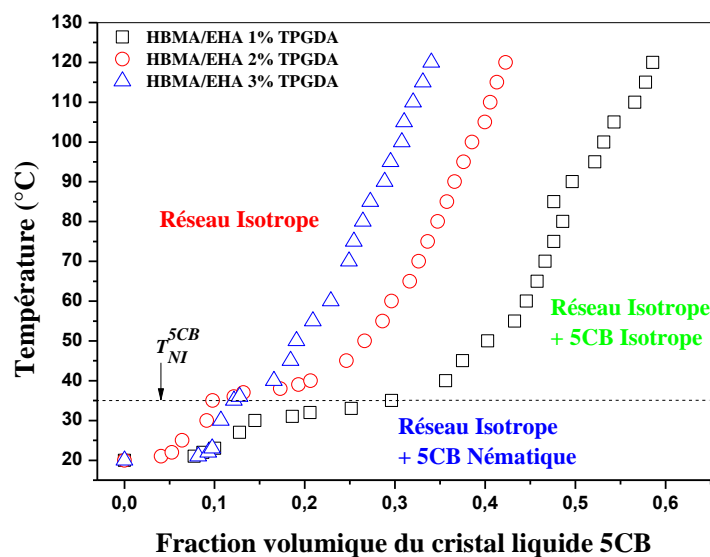


Figure (III.13) : Diagrammes de phases expérimentaux du système poly(HBMA-co-EHA/TPGDA) (réseau isotrope) + solvant nématique (5CB).

III.1.4.3 Diagrammes de phases des systèmes poly(HBMA-co-EHA/HDDA)/5CB

La figure (III.14) illustre les diagrammes de phases des systèmes poly HBMA-co-EHA/HDDA)/5CB. Comparés aux courbes précédentes, on observe un shift plus important du système poly(HBMA-co-EHA/1%HDDA)/5CB pour une valeur de 0.7 de la fraction

volumique. On constate aussi que ce réseau a atteint son maximum de gonflement à 120°. Le comportement des deux autres systèmes est presque identique. A partir de 110°C, le réseau le plus lâche possède une fraction volumique légèrement plus grande. A 120°C les trois réseaux possèdent la saturation, ce qui confirme bien le phénomène de gonflement obtenu (voir figure III. 7).

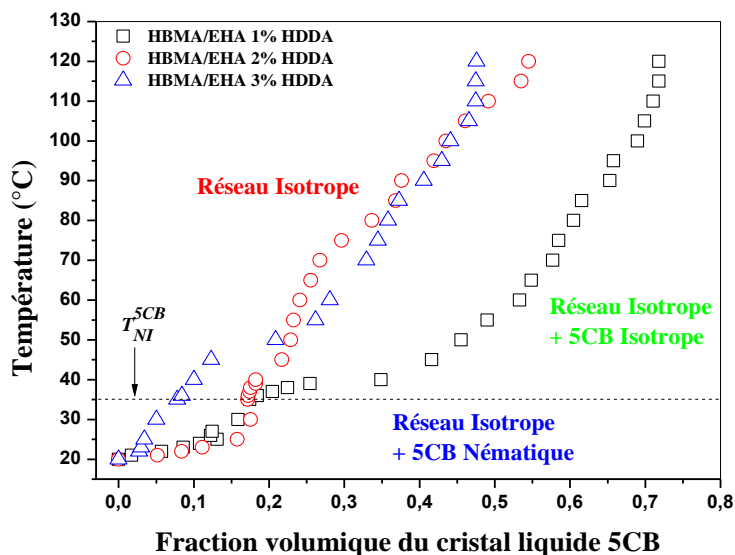


Figure (III.14) : Diagrammes de phases expérimentaux du système poly(HBMA-co-EHA/HDDA) (réseau isotrope) + solvant nématique (5CB).

III.2 Equilibre de gonflement d'une matrice de poly(HBMA-co-EHA) dans les solvants isotropes

De façon générale, un gel est constitué d'un ensemble de chaînes de polymère gonflé dans un solvant. Les chaînes sont reliées les unes aux autres en des points appelés points de réticulation et forment ainsi un réseau tridimensionnel. Ce mode de liaison, ou réticulation, peut être d'origine chimique. Dans ce cas, les points de branchement du réseau sont assurés par des molécules particulières de fonctionnalité supérieure ou égale à trois, qui portent le nom de réticulant. Les gels chimiques peuvent alors être fabriqués de deux façons différentes. Une première méthode consiste à disposer initialement des chaînes portant des groupements réactifs à leurs extrémités. Ces groupements réagissent ensuite avec les molécules du réticulant pour former le gel. Dans ce cas, la distribution de la taille des chaînes est initialement prise la plus faible possible, et par conséquent, la taille de la maille joignant deux points de réticulation est assez bien définie. La deuxième méthode consiste à réagir simultanément dans le solvant des molécules de monomères et de réticulant. La distribution de la taille des mailles est alors beaucoup plus grande, et on en connaît seulement une valeur moyenne. Les gels ainsi obtenus sont appelés gels statistiques. Enfin, la réticulation peut être d'origine physique, où localement, des monomères appartenant à plusieurs chaînes sont liés entre eux par des forces de Van der Waals. Dans ce cas, une élévation de température relativement modérée, ou l'application d'un cisaillement peut briser ces liaisons et provoquer la destruction du réseau [13]. Les gels constitués de réseaux polymériques isotropes, gonflés

dans des solvants isotropes, ont fait l'objet de nombreux travaux [14-16]. Dans le but d'étudier le changement de volume des réseaux polymères en réponse à des stimuli externes, tels que la composition du solvant [17], le pH [18-19], la température [20-21], le champ électrique [22-23] et l'irradiation de la lumière [24]. Ils ont beaucoup d'utilisations potentielles dans divers domaines de la biotechnologie [25], la médecine [26-27], la robotique [28], et les applications pharmaceutiques, y compris les médicaments à libération contrôlée [29]. L'étude de la cinétique de gonflement des réseaux de polymères détermine également leurs applications potentielles. De nombreux travaux de recherches ont fait l'objet d'étude de gonflement des réseaux de polymères [30-32]. Boudraa *et al.* [33-34] ont étudié le gonflement et le dégonflement des réseaux de poly(ABu) dans différents solvants isotropes et anisotropes, et ont pu déduire le paramètre d'interaction polymère-solvant en fonction de la température.

III.3 Présentation du mode opératoire

III.3.1 Technique utilisée

La technique de gonflement consiste à peser une pastille du réseau de poly(HBMA-co-EHA) à l'état sec, à une température donnée, puis la mettre dans un bêcher contenant du solvant. A un instant donné, la pastille est retirée du bêcher, essuyée avec du papier absorbant, pour enlever les gouttelettes au niveau de ces faces externes. Ensuite, la pastille est pesée, puis introduite rapidement dans le bêcher pour assurer la continuité de gonflement en fonction de temps.

III.3.2 Protocole expérimental

Les échantillons utilisés sont sous forme de carré avec des côtés de l'ordre du millimètre et des épaisseurs de l'ordre du micromètre. Ces échantillons sont caractérisés par pesée à 1 g près à sec. Les taux de gonflement (état gonflé/état sec) sont représentés par la suite en fonction de la nature du solvant, la concentration et la nature de la réticulation.

III.4 Résultats et discussions

Nous avons étudié le comportement de gonflement du réseau de poly(HBMA-co-EHA) réticulé avec le PPGDA, le TPGDA et le HDDA pour les trois concentrations 1, 2 et 3%. Le taux de gonflement est donné par la relation suivante :

$$\tau = \frac{M_t - M_0}{M_0} * 100 \quad \text{(III.4)}$$

où :

M_t : la masse de l'échantillon gonflé à un instant t en (g).

M_0 : la masse de l'échantillon à un instant $t=0$ (à l'état sec) en (g).

III.4.1 Etude de la cinétique de gonflement du poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) en fonction de la nature du solvant

La figure (III.15) représente les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement du réseau de poly(HBMA-co-EHA) réticulé 1%PPGDA, à température ambiante dans les solvants organiques, tels que l'éthanol, méthanol et cyclohexane.

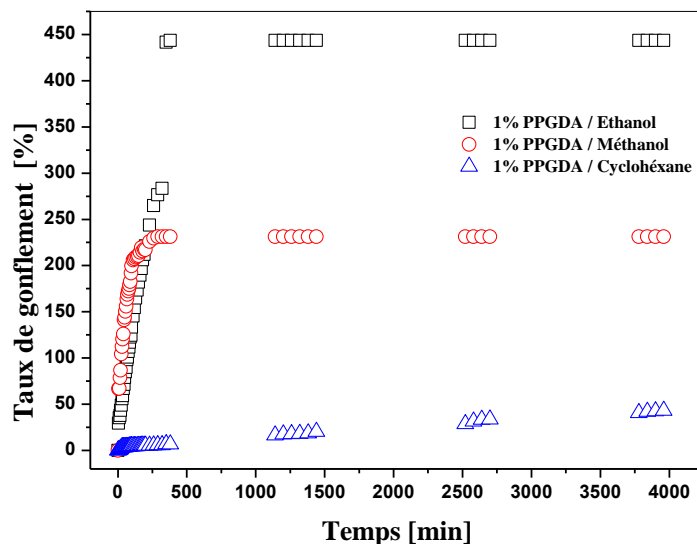


Figure (III.15) : Comportement de gonflement des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/1%PPGDA) en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants.

Une augmentation rapide du taux de gonflement est obtenue au début de la cinétique pour les réseaux gonflés dans les deux solvants éthanol et méthanol, qui tend ensuite vers un plateau caractérisé par un taux de gonflement maximum, ce qui exprime la saturation du réseau. Par contre, la cinétique de gonflement du même réseau dans le cyclohexane est très lente et n'atteint pas le plateau au bout de 40 minutes. Le gonflement le plus important correspond au réseau de poly(HBMA-co-EHA/1%PPGDA) gonflé dans l'éthanol, suivi de celui du méthanol, et enfin celui du cyclohexane. Ce résultat montre que ce réseau présente une miscibilité importante avec les molécules de l'éthanol. Par contre, dans le cas du solvant cyclohexane, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint, ce qui indique que ce réseau présente une faible miscibilité avec ce solvant. Les valeurs de l'équilibre thermodynamique dans le cas de l'éthanol, méthanol sont respectivement 443 et 231%, tandis que la valeur maximale dans le cas du cyclohexane est de 43%. On peut ainsi noter que l'éthanol est un bon solvant pour le réseau poly(HBMA-co-EHA) réticulé à 1% PPGDA, le méthanol est un solvant moyen tandis que le cyclohexane est un mauvais solvant pour ce dernier.

Une étude comparative a été faite en utilisant le réseau poly(HBMA-co-EHA) réticulé à 2 et 3% PPGDA. Les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement de ces réseaux sont illustrées sur les figures (III.16) et (III.17) respectivement :

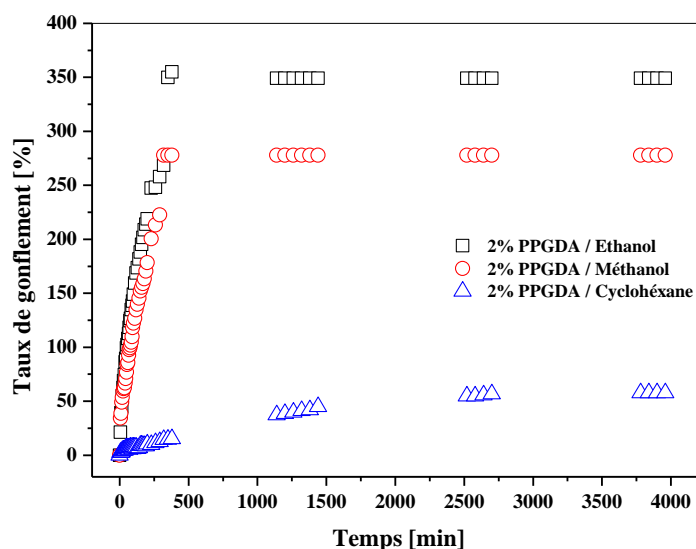


Figure (III.16) : Comportement de gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/2% PPGDA) en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants.

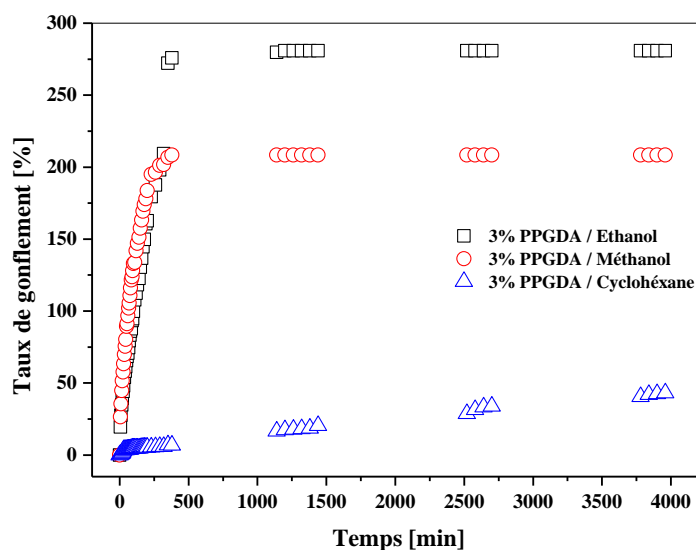


Figure (III.17) : Comportement de gonflement des réseaux poly (HBMA-co-EHA/3% PPGDA) en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants.

L'analyse des figures (III.16) et (III.17) montre clairement que le comportement du gonflement est identique à celui du premier réseau réticulé à 1% PPGDA. Le taux de gonflement est moins important par rapport au réseau précédant. Dans le cas du réseau réticulé à 2% PPGDA, les valeurs maximales sont 349, 277 et 57% correspondant à l'éthanol, méthanol et cyclohexane respectivement. Par ailleurs, dans le cas du réseau réticulé à 3% PPGDA, les valeurs maximales correspondant à l'éthanol, méthanol et cyclohexane sont 280, 208 et 43% respectivement. On peut dire que, d'une part, l'éthanol est un bon solvant le méthanol est un solvant moyen alors que le cyclohexane est mauvais solvant pour ces

réseaux de copolymères, et d'autre part, que le taux de gonflement est inversement proportionnel à la densité de réticulation.

III.4.2 Etude de la cinétique de gonflement du poly(HBMA-co-EHA/TPGDA) en fonction de la nature du solvant

Les figures (III.18), (III.19) et (III.20) illustrent les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement du réseau poly(HBMA-co-EHA) réticulé à 1, 2 et 3% TPGDA, à température ambiante, dans les trois solvants organiques.

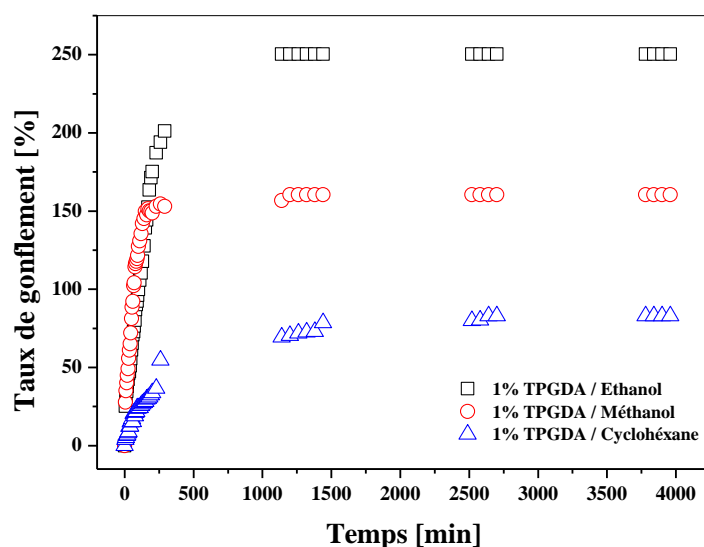


Figure (III.18) : Comportement de gonflement des réseaux poly (HBMA-co-EHA/1% TPGDA) en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants.

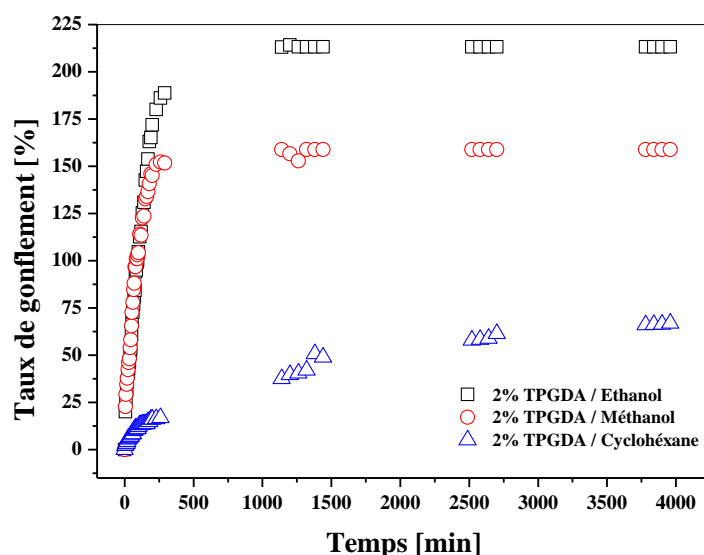


Figure (III.19) : Comportement de gonflement des réseaux poly (HBMA-co-EHA/2% TPGDA) en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants.

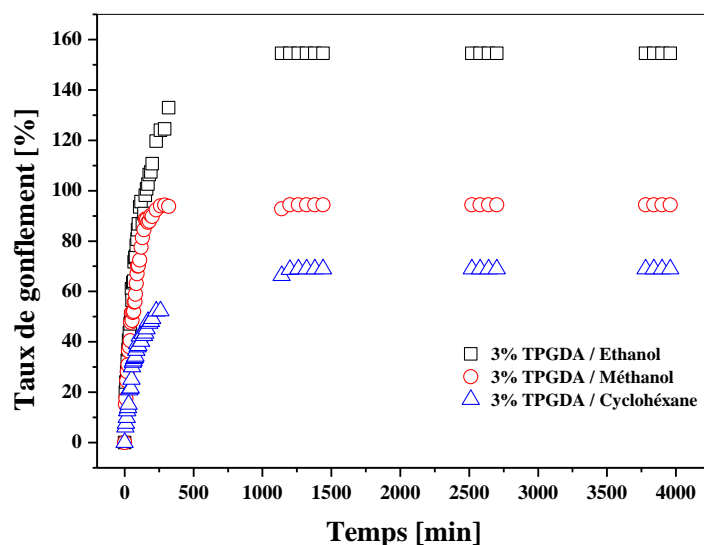


Figure (III.20) : Comportement de gonflement des réseaux poly (HBMA-co-EHA/3% TPGDA) en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants.

L'analyse des courbes correspondantes aux trois réseaux poly(HBMA-co-EHA) montrent une augmentation rapide du taux de gonflement, durant les cinq premières minutes de la cinétique pour les trois solvants. Par ailleurs, le taux de gonflement est maximum pour l'éthanol, suivi de celui du méthanol et enfin celui du cyclohexane. Autour de 16 heures, un plateau apparaît, caractérisé par un taux de gonflement maximum constant indiquant une saturation du réseau. Il est important de noter que l'équilibre est atteint au bout de deux jours pour les copolymères gonflés dans le méthanol et l'éthanol et une semaine pour ceux gonflés dans le cyclohexane. L'équilibre thermodynamique de l'éthanol, méthanol et le cyclohexane sont respectivement 250, 213 et 154% pour les poly (HBMA-co-EHA) réticulé à 1, 2 et 3% TPGDA) dans l'éthanol. On peut ainsi noter que l'éthanol est un bon solvant, le méthanol est un solvant moyen, tandis que le cyclohexane est un mauvais solvant pour ces réseaux.

III.4.3 Etude de la cinétique de gonflement du poly(HBMA-co-EHA/HDDA) en fonction de la nature du solvant

Les figures (III.21), (III.22) et (III.23) représentent les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement du réseau poly(HBMA-co-EHA) réticulé à 1, 2 et 3% HDDA, à température ambiante, dans les trois solvants organiques.

A la lumière de ces trois figures, on observe clairement un gonflement important pour le poly(HBMA-co-EHA) gonflé dans l'éthanol et ce, pour les trois différentes concentrations en HDDA. Dans le cas du poly(HBMA-co-EHA/3%HDDA), la miscibilité avec les molécules de l'éthanol et le méthanol est presque la même, indiquant que les molécules du méthanol sont compatibles avec celles du HDDA. L'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire le plateau, est rapidement atteint indiquant que ces copolymères présentent une forte miscibilité avec ces deux solvants. Les valeurs du plateau correspondant au gonflement dans l'éthanol, sont respectivement de 294,18, 127.17 et de 97.64% pour le poly (HBMA-

co- EHA réticulent à 1, 2 et 3% HDDDA), on peut déduire que l'éthanol est un bon solvant pour le réseau poly (HBMA-co-EHA/HDDDA), le méthanol est un solvant moyen tandis que le cyclohexane est un mauvais solvant.

Dans ce type de copolymère, on constate que le taux de gonflement dans le cyclohexane est plus important que dans le cas du réseau réticulé avec le PPGDA. Donc, on peut dire que le cyclohexane présente une bonne miscibilité avec ce type de réseaux.

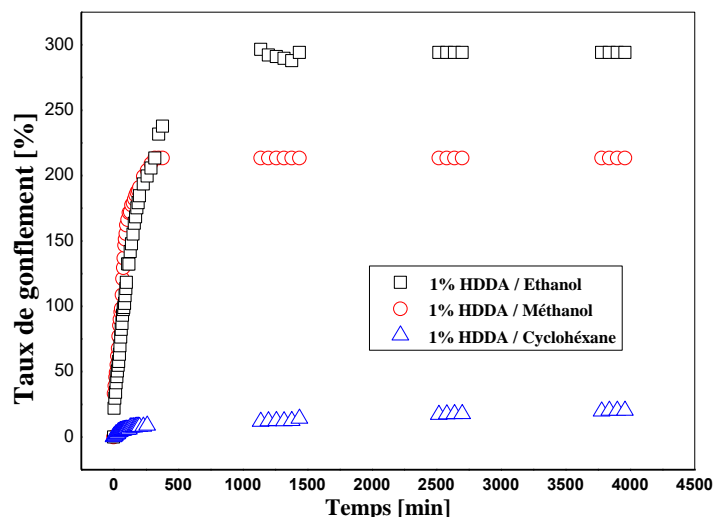


Figure (III.21) : Comportement de gonflement des réseaux poly (HBMA-co-EHA/1% HDDDA) en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants.

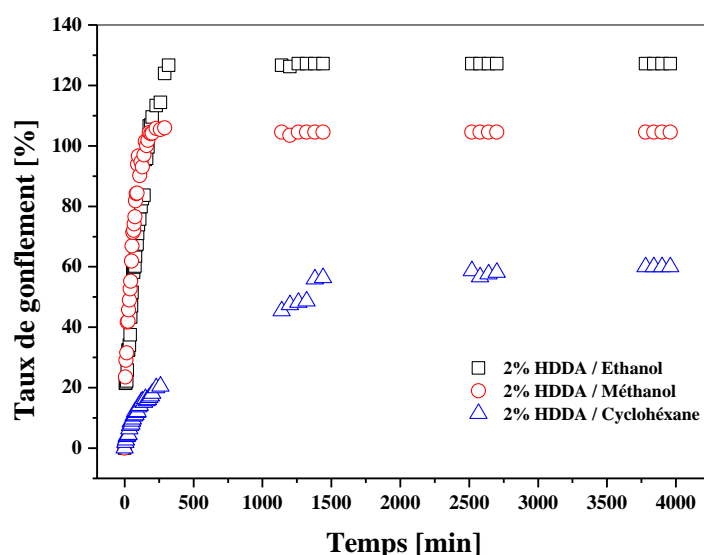


Figure (III.22) : Comportement de gonflement des réseaux poly (HBMA-co-EHA/2% HDDDA) en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants.

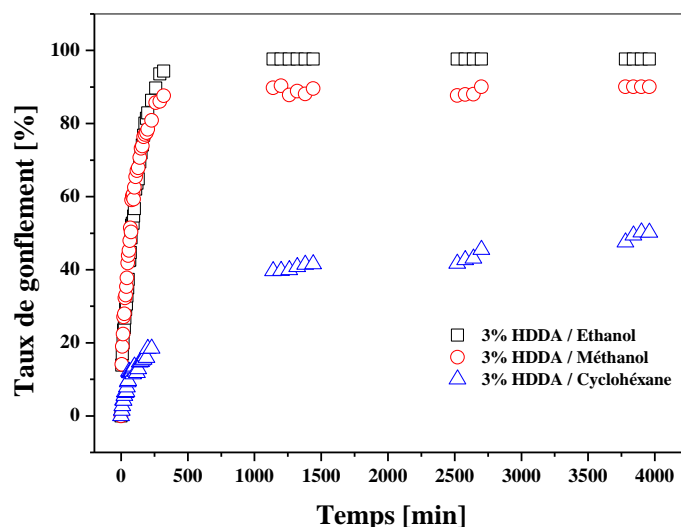


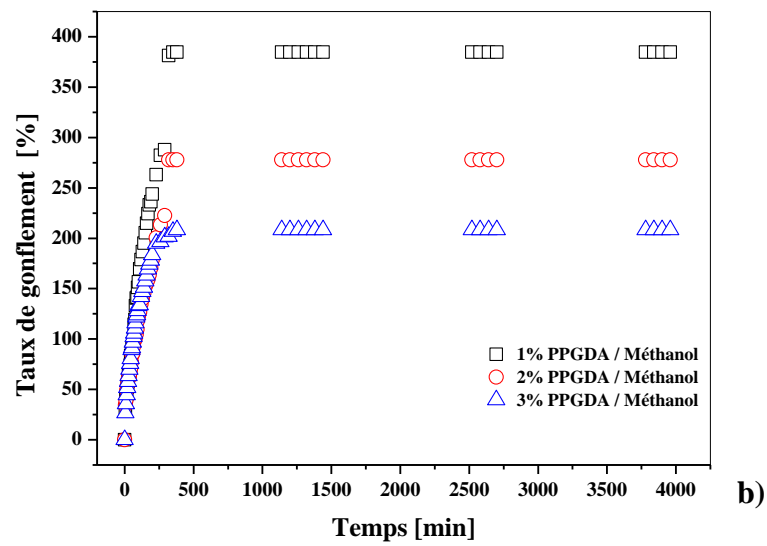
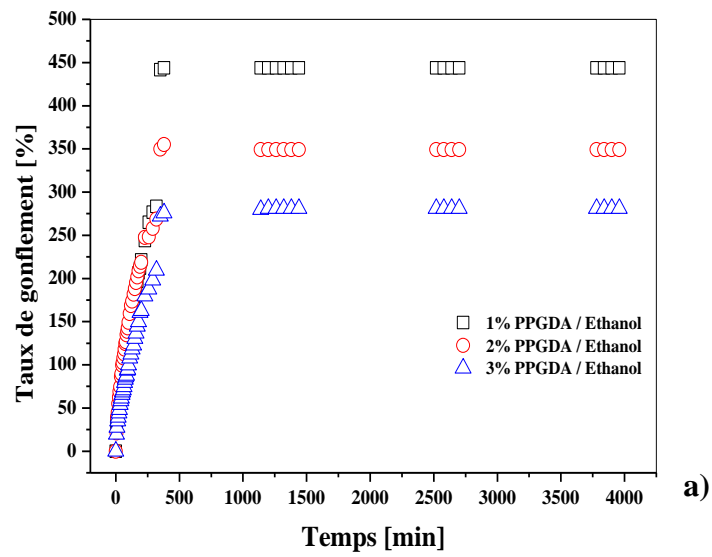
Figure (III.23) : Comportement de gonflement des réseaux poly (HBMA-co-EHA/3% HDDA) en fonction du temps, à température ambiante et pour différents solvants.

III.5 Etude de la cinétique de gonflement en fonction de la concentration

III.5.1 Cas des copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA)

Les figures (III.24. a, b et c) illustrent le comportement de gonflement des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) dans les solvants éthanol, méthanol et cyclohexane en fonction du temps, à température ambiante et pour différentes concentrations en agent réticulant.

L'analyse de ces trois figures montre clairement un gonflement important des copolymères réticulée 1% PPGDA pour les trois solvants. Ces copolymères possèdent une quantité d'agent réticulant plus faible, d'où un espace inter-réticulant plus grand et des propriétés élastiques plus importantes. D'autre part, les copolymères compact et rigide correspondent à la concentration de 3% PPGDA. On peut dire que le taux de gonflement est inversement proportionnel à la densité de réticulation. Une concentration élevée gêne la mobilité des chaînes polymériques, ce qui entraîne un faible gonflement [35].



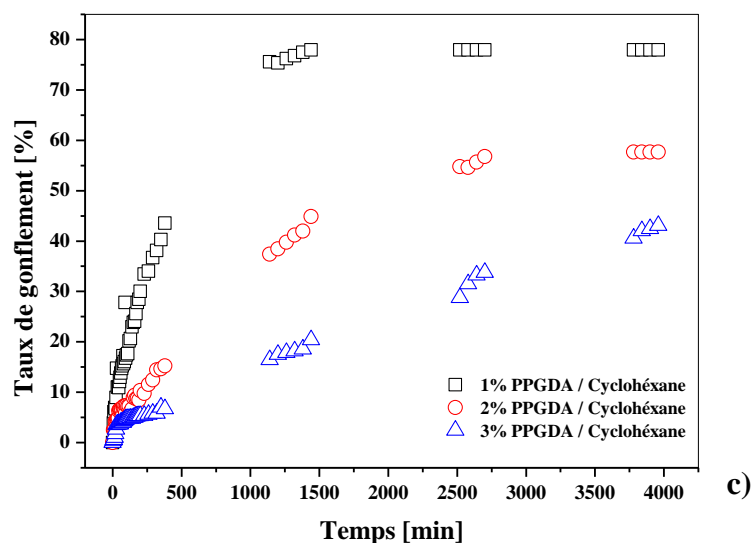
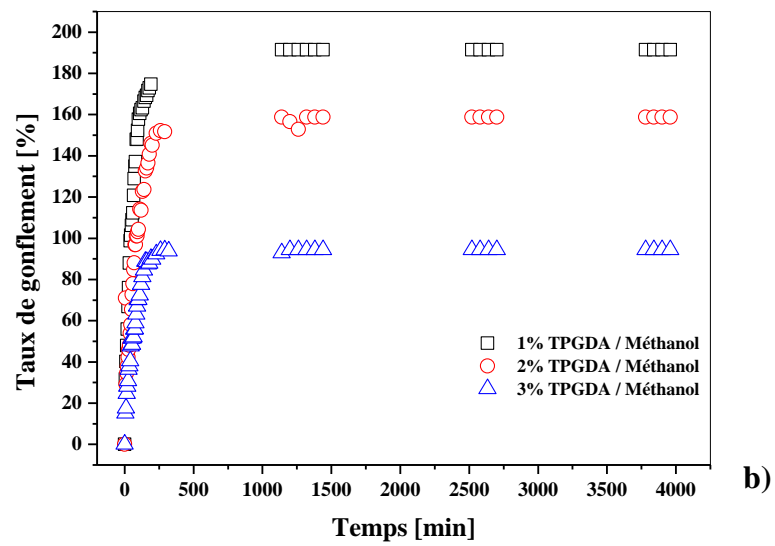
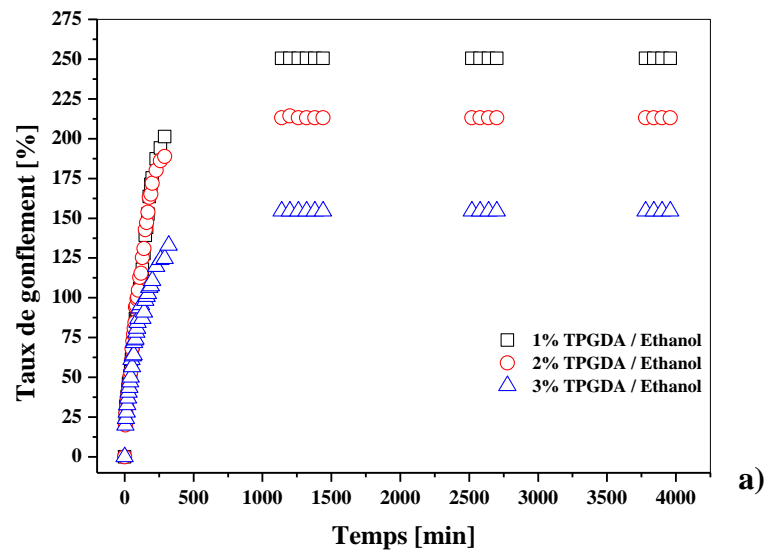


Figure (III.24) : Comportement du gonflement des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) dans : a) éthanol, b) méthanol et c) cyclohexane, en fonction du temps, à température ambiante et pour différentes concentrations.

III.5.2 Cas des copolymères poly (HBMA-co-EHA/TPGDA)

Nous avons ensuite étudié le comportement du gonflement de ces mêmes réseaux réticulés avec le TPGDA, pour différentes concentrations et dans les trois solvants. Les figures (III.25. a, b et c) illustrent le comportement de gonflement des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/TPGDA) dans les solvants éthanol, méthanol et cyclohexane en fonction du temps, à température ambiante et pour différentes concentrations en agent réticulant.

On constate clairement le même phénomène observé dans le cas du premier système. Par contre, une nette diminution du taux de gonflement est observée par rapport aux réseaux réticulés avec le PPGDA. On peut dire ce résultat est logique, puisque le TPGDA possède une chaîne moins longue que celle du PPGDA, d'où un espace inter-réticulant plus faible.



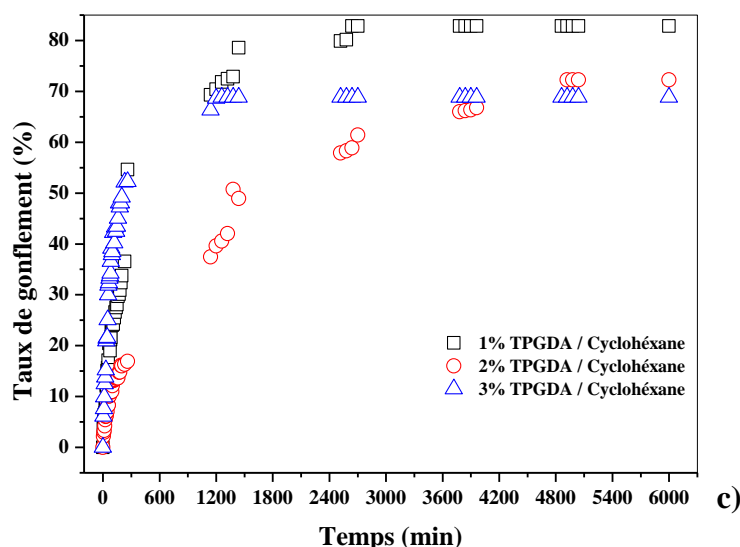
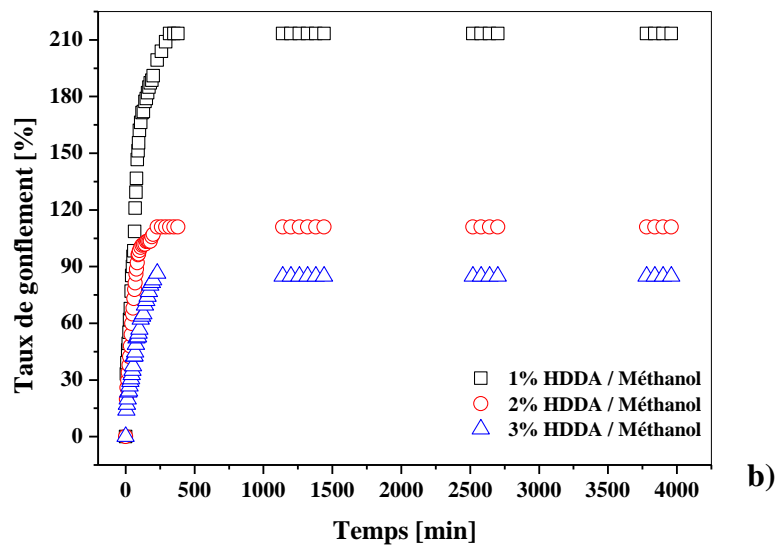
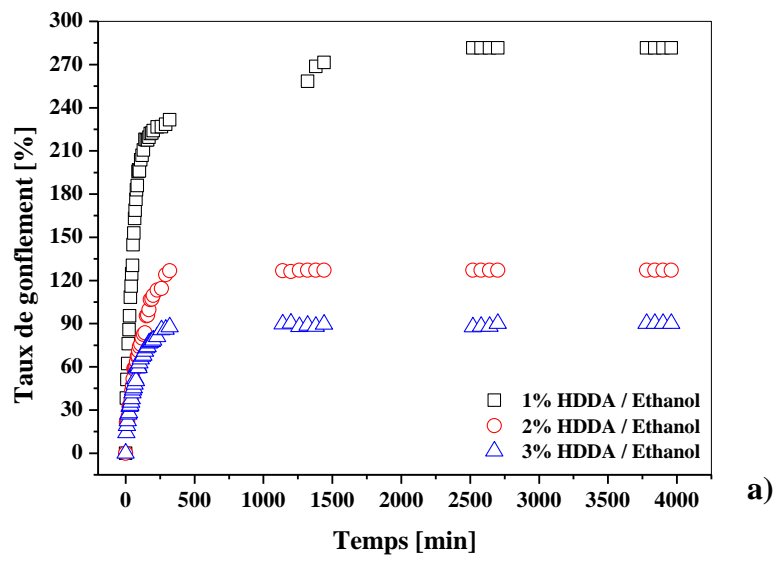


Figure (III.25) : Comportement du gonflement des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/TPGDA) dans : a) éthanol, b) méthanol et c) cyclohexane en fonction du temps, à température ambiante et pour différentes concentrations.

III.5.3 Cas des copolymères poly(HBMA-co-EHA/HDDA)

Enfin, une étude comparative a été faite avec les mêmes réseaux réticulés avec le HDDA. Les figures (III.25.a, b, et c) représentent le comportement du gonflement des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/HDDA) dans l'éthanol, le méthanol et le cyclohexane en fonction du temps, à température ambiante et pour différentes concentrations.

Le même phénomène est observé, à savoir que le taux de gonflement est inversement proportionnel à la densité de réticulation. D'autre part, le taux de gonflement est inférieur à celui des réseaux réticulés avec le PPGDA et légèrement supérieur à celui des réseaux réticulés avec le TPGDA. De même, la longueur de la chaîne du HDDA est légèrement plus longue que celle du TPGDA et moins longue que celle du PPGDA.



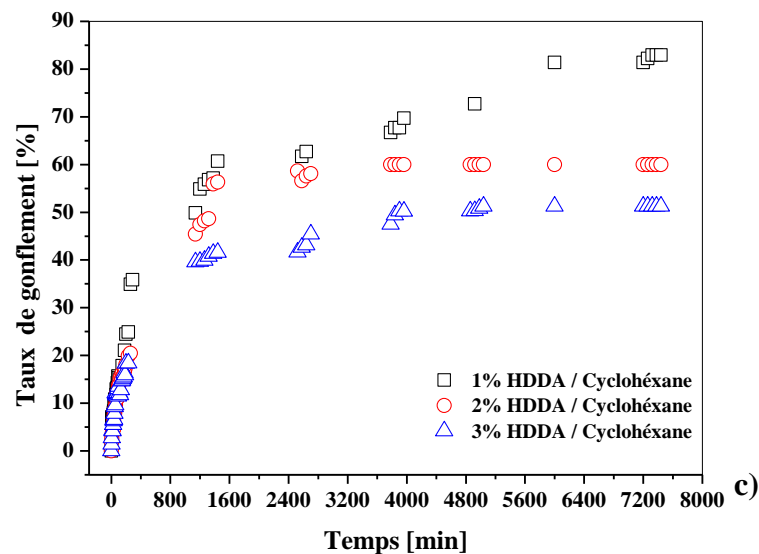


Figure (III.26) : Comportement du gonflement des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/HDDA) dans : a) éthanol, b) méthanol et c) cyclohexane en fonction du temps, à température ambiante et pour différentes concentrations.

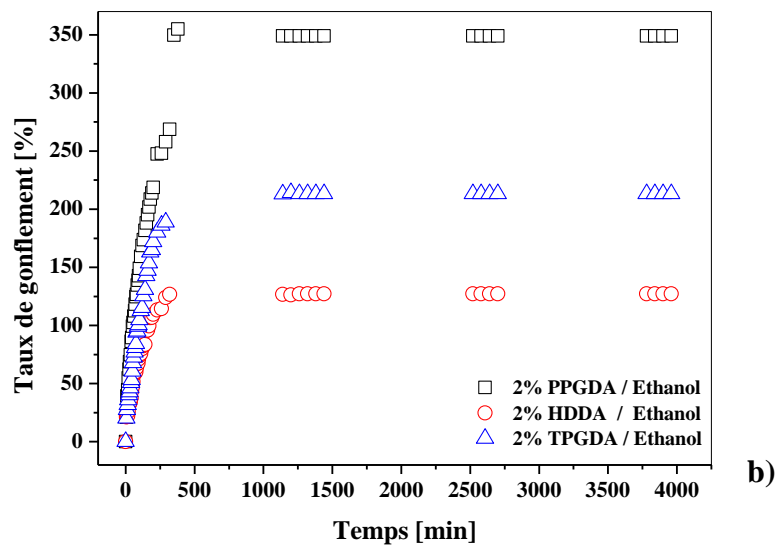
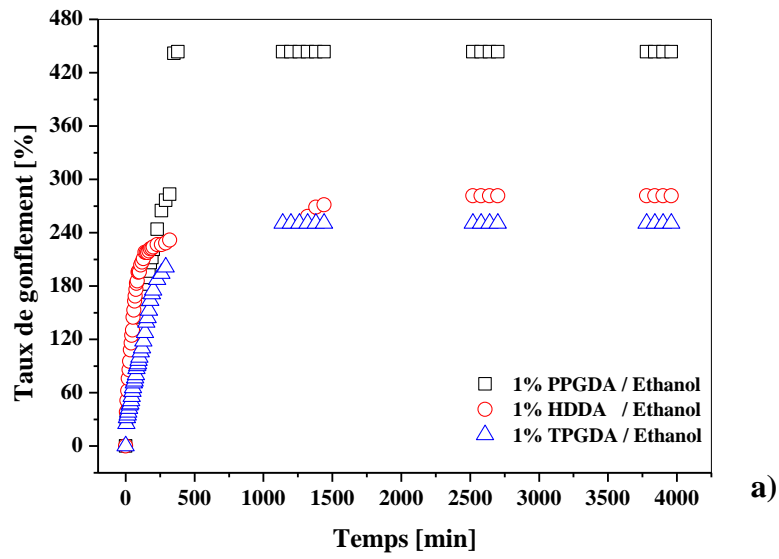
Un phénomène de gonflement dans les solvants organiques a été étudié par Dali et al [36] où ils ont montré que le taux de gonflement est inversement proportionnel à la densité de réticulation.

III.6 Etude de la cinétique de gonflement en fonction de la nature de l'agent réticulant

III.6.2 Cas des systèmes poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)/Ethanol

Les figures (III.27. a, b et c) illustrent le comportement du gonflement des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) dans l'éthanol, pour différents agents réticulant, en fonction du temps, à température ambiante et pour différentes concentrations.

On observe une cinétique rapide au début du gonflement pour les trois différentes concentrations, suivi d'un plateau, indiquant un équilibre thermodynamique. L'analyse de ces trois figures montre que le taux de gonflement est proportionnel à la densité de réticulation. Dans le cas de 1% réticulant, le HDDA et le TPGDA possèdent presque le même comportement.



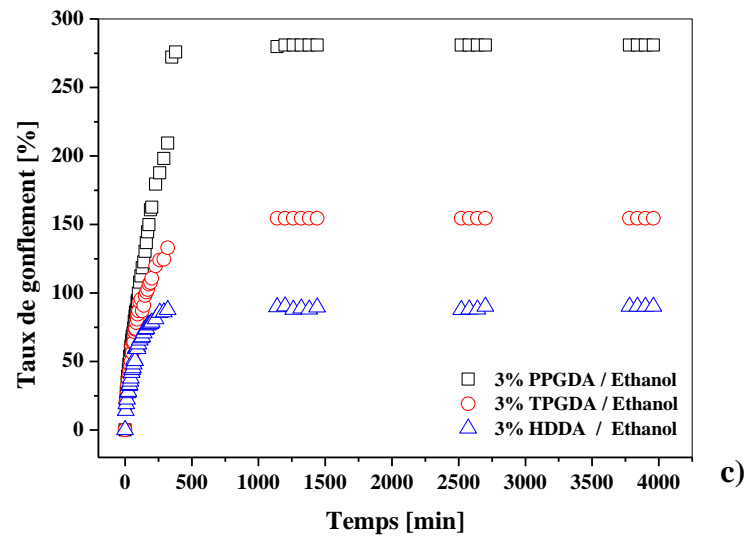
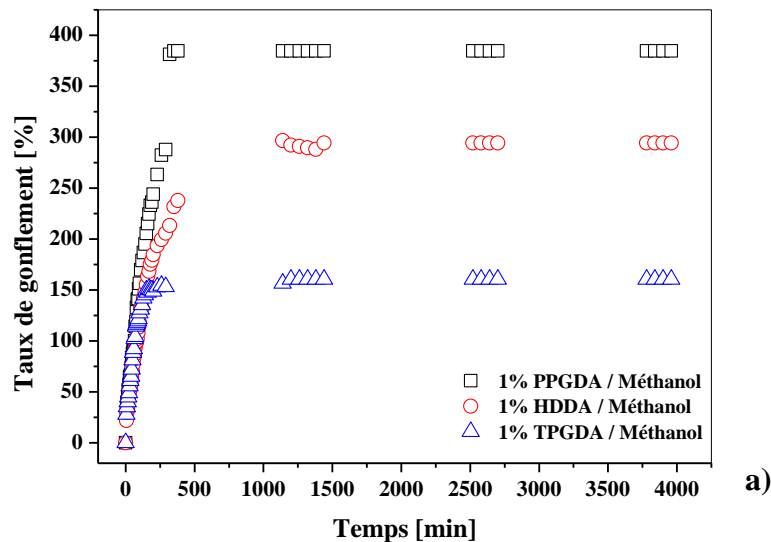


Figure (III.27) : Comportement du gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) dans l'éthanol *a)* 1% Agent réticulant, *b)* 2% Agent réticulant et *c)* 3% Agent réticulant en fonction du temps, à température ambiante et pour une concentration.

III.6.1 Cas des systèmes poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) /Méthanol

Les figures (III.28. a, b et c) représentent le comportement du gonflement des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) dans le méthanol, pour différents agents réticulant, en fonction du temps, à température ambiante et pour différentes concentrations.



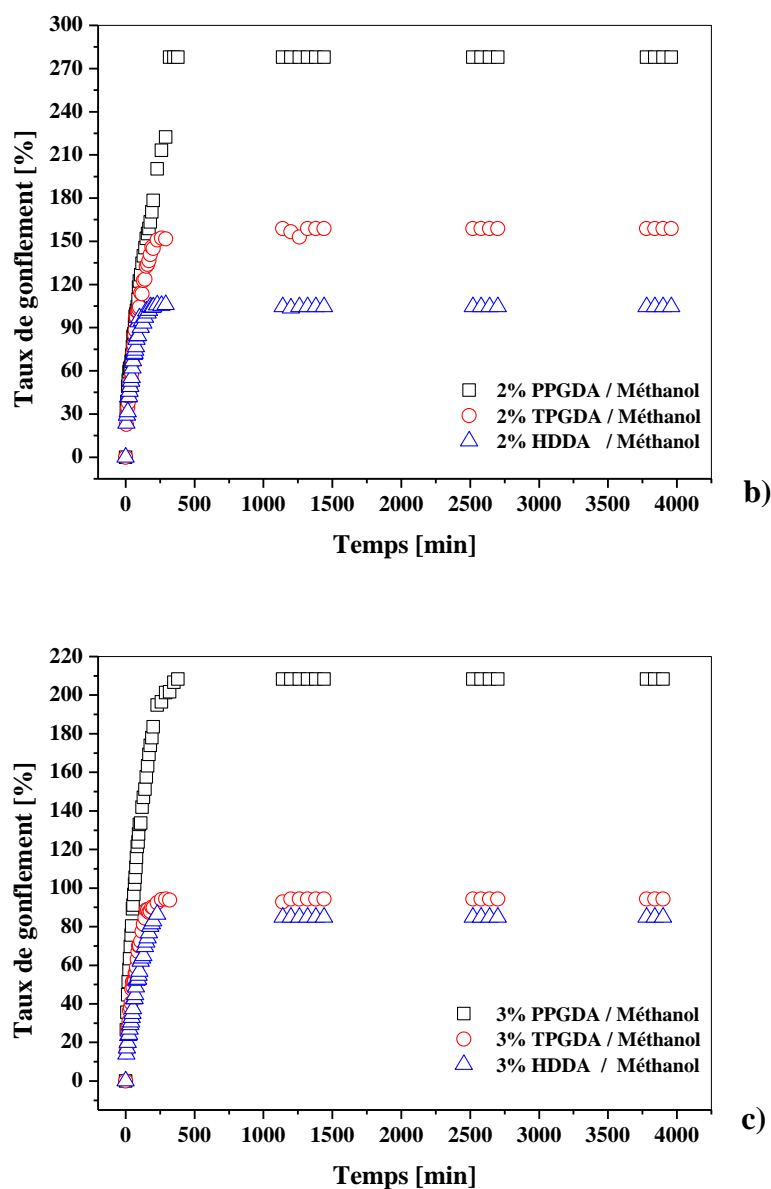


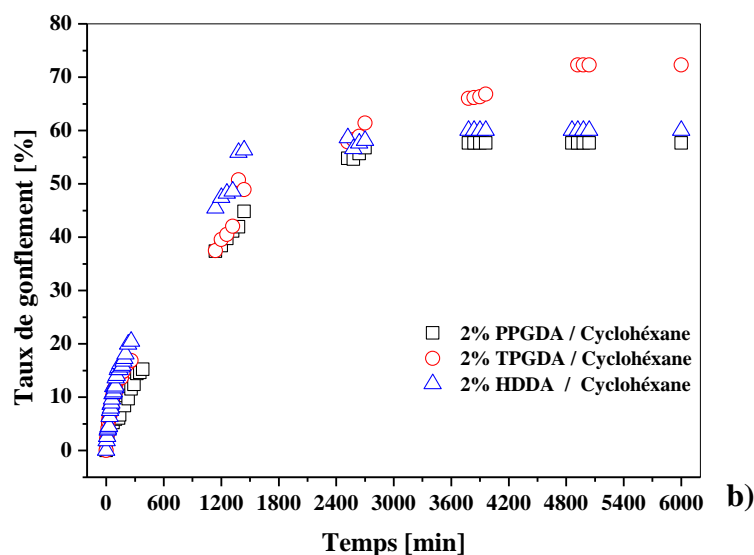
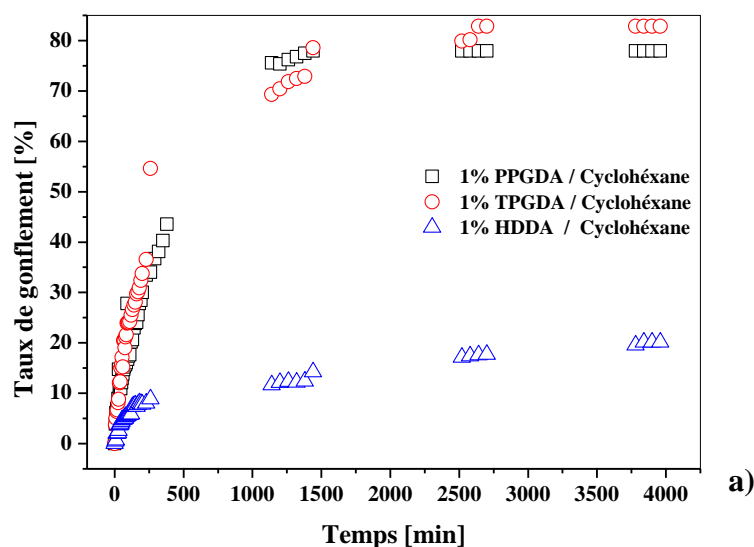
Figure (III.28) : Comportement du gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) dans le méthanol *a)* 1% Agent réticulant, *b)* 2% Agent réticulant et *c)* 3% Agent réticulant en fonction du temps, à température ambiante et pour une concentration.

Les courbes correspondantes à la cinétique de gonflement des copolymères poly(HBMA-co-EHA/réticulant) réticulés à 1, 2 et 3%, gonflé dans le méthanol, représentées sur les figures (III.27), montrent clairement que les poly(HBMA-co-EHA) réticulés avec le PPGDA ont un taux de gonflement important par rapport aux deux autres agents réticulant TPGDA et HDDA quel que soit la concentration.

III.6.3 Cas des systèmes poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)/Cyclohexane

Les figures (III.29. a, b et c) illustrent le comportement du gonflement des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) dans le cyclohexane, pour différents agents réticulant, en fonction du temps, à température ambiante et pour différentes concentrations.

Dans ce solvant le comportement du réseau est différent, puisque ce dernier réticulé avec le TPGDA possède un maximum de gonflement par rapport aux autres réticulant. On peut dire que les molécules du cyclohexane sont miscibles avec celle du poly(HBMA-co-EHA/TPGDA)



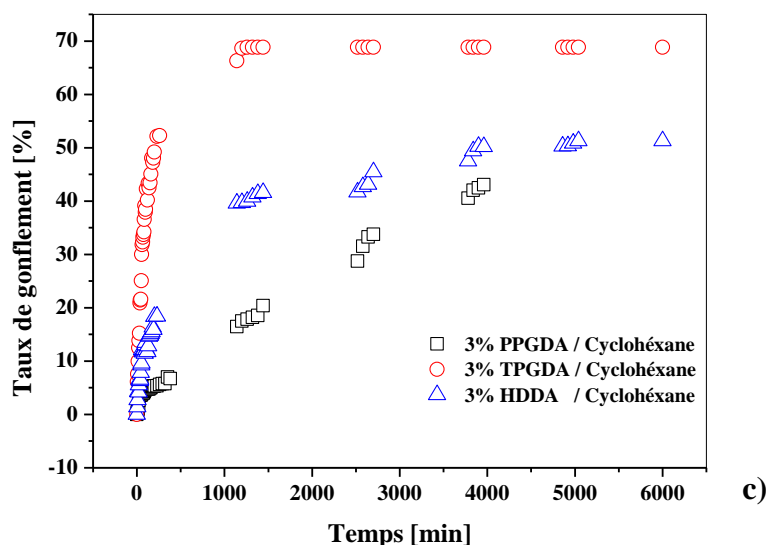


Figure (III.29) : Comportement du gonflement des réseaux poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) dans le cyclohexane *a)* 1% Agent réticulant, *b)* 2% Agent réticulant et *c)* 3% Agent réticulant en fonction du temps, à température ambiante et pour une concentration.

III.7 Conclusion

L'étude de gonflement des poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cristal liquide 5CB montre que le comportement du copolymère est intermédiaire entre les deux polymères poly(HBMA) et poly(EHA). Par ailleurs, le taux de gonflement du poly(HEMA) est plus important que celui du poly(HBMA) pour les trois concentrations. Avant le T_{NI}^{5CB} le gonflement est rapide, puis devient lent au-delà de cette température. Dans le cas du poly(HBMA), le plateau est rapidement atteint pour les trois concentration en agent réticulant. Dans le cas du copolymère, le taux de gonflement est inversement proportionnel à la densité de réticulation.

L'étude de la nature de la réticulation montre que les monomères PPGDA et HDDA se comporte presque de la même façon, alors que le TPGDA possède un taux de gonflement le plus faible. Ce résultat s'explique du fait que ce dernier possède une chaîne moins longue que celle des deux autres agents réticulant.

Dans le cas du comportement du gonflement des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans les solvants organiques, l'analyse quantitative du taux de gonflement a montrée que l'éthanol est un bon solvant, le méthanol est un solvant moyen, tandis que le cyclohexane est un mauvais solvant pour ces réseaux de copolymères. Par ailleurs, le taux de gonflement est inversement proportionnel à la densité de réticulation.

L'effet de la nature du réticulant a montré que le réseau de copolymère réticulé avec le PPGDA possède le taux de gonflement le plus élevé, suivi de celui du HDDA et enfin celui du TPGDA, et ce pour les trois différentes concentrations en agent réticulant. Ce phénomène

s'explique du fait que la longueur de la chaîne de chaque monomère est différente, d'où une architecture du réseau différente.

Références

- [1] P. J. Flory, R. Rehner, *J. Chem. Phys.*, **1943**, *11*, 521.
- [2] F. Brochard, *J. Phys. Paris*, **1979**, *40*, 1049.
- [3] « Responsive Gels: Volume transitions I & II », K. Dusek, Ed., *Adv. Polym. Sci.*, **1993**, 109-110.
- [4] B. Erman, J. E. Mark, « Structure and Properties of Rubber-like Networks », Oxford University Press, New York **1997**.
- [5] “Polymer Gels and Networks”, Y. Osaka, A. R. Khokhlov, Eds., Marcel Dekker, New York **2001**.
- [6] “Polymer Gels: Fundamentals and Applications”, H. . Bohidar, P. Dblin, Y. Osaka, Eds., ASC Symposium Series Vol. 833, **2003**.
- [7] R. A. Gharde, *et al.*, *Mat. Sci. & Appli.*, **2015**, *6*, 527-532.
- [8] F. Ahmad, M. Jamil, Y. Jae Jeon, *Arab. J. Chem.*, **2017**, *10*, 53394-53401.
- [9] T. Bouchaour *et al.*, *Liq. Cryst.*, **2000**, *27*, 413-420.
- [10] N. Gogibus, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, France (2001).
- [11] R. Vendamme, Thèse de doctorat, Université de Lille 1, France (2004).
- [12] B. Dali Youcef, Thèse de doctorat en co-tutelle, Université de Tlemcen et de Lille 1 (2009).
- [13] W. Broslow, *Macromolecules*, **1971**, *4*, 742.
- [14] H. Doi, K. Urayama, *Soft Matter*, **2017**, *13*, 4341-4348.
- [15] R. Xiao, J. Qian, S. Qu., *Int. J. Appl. Mech.*, **2019**, *11*, 1950050.
- [16] M. Beaumont, *et al.*, *Nanoscale*, **2019**, *11*, 17773-17781.
- [17] Y. Hirokawa, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, **1984**, *81* 6379.
- [18] A.R. Khare, N.A. Peppas, *Biomaterials*, **1995**, *16*, 559.
- [19] X. Gao, *et al.*, *Macromol. Biosci.*, **2014**, *14*, 565-575.
- [20] A. S. Hoffman, *J. Control. Release*, **1987**, *6*, 297.
- [21] R. Yoshida, K. Sakai, T Okano, Y. Sakurai, *J. Biomat. Sci. Polym. Ed.*, **1995**, *6*, 585.
- [22] T. Tanaka, I. Nishio, S.T. Sun, S.U. Nishio, *Science*, **1982**, *218*, 467.
- [23] Y. Osada, H. Okuzaki, H. Hori, *Nature*, **1992**, *355*, 242.

- [24] A. Suzuki, T. Tanaka, *Nature*, **1990**, 346, 345.
- [25] T. Okano, N. Yamada, H. Sakai, Y. Sakurai, *J. Biomed. Mater. Res.*, **1993**, 27, 1243.
- [26] N. A. Peppas, R. Langer, *Science*, **1994**, 263, 1715-1720.
- [27] B. Jeong, Y. H. Bae, D.S. Lee, S.W. Kim, *Nature*, **1997**, 388, 860.
- [28] B. Tondu, R. Emirkhanian, S. Mathéb, A. Ricard, *Sensors and Actuators A*, **2009**, 150, 124.
- [29] Y. Y. Liu, *et al.*, *Int. J. Pharm.*, **2006**, 308, 205-209.
- [30] C. V. Rumens, M. A. Ziai, K. E. Belsey, *J. Mater.*, **2015**, 3, 10091-10098.
- [31] J. James, *et al.*, *Polymer*, **2017**, 116, 76-88.
- [32] C. H. Lee, Y. C. *Polymer*, **2020**, 195, 122428.
- [33] S. Hamri, *et al.*, *Microst. & Proc.*, **2012**, 2, 525-529.
- [34] K. Boudraa, *et al.*, *Macromol. Symp.*, **2014**, 336, 61-67.
- [35] B. S. Kaith, R. Jindal, H. Mittal, *Der Chem. Sinica.*, **2010**, 1, 92-103.
- [36] B. Dali Youcef, T. Bouchaour, U. Maschke, *Macromol. Symp.*, **2011**, 303, 10-16.

Chapitre IV

Optimisation du taux de gonflement des réseaux de copolymères poly(hydroxy-butyle-méthacrylate-co-2-éthylhexyl-acrylate)

Avant-propos : Dans le chapitre précédant, nous avons étudié le comportement du gonflement des réseaux de copolymères poly(HBMA-co-EHA) dans le cristal liquide 5CB ainsi que dans les solvants organiques éthanol, méthanol et cyclohexane pour vérifier l'influence de la nature et de la densité de l'agent de réticulation, ainsi que l'effet de la température sur ces réseaux. Dans ce chapitre, nous optimisons le choix de ces paramètres et ainsi trouver une meilleure influence de ces derniers sur le taux de gonflement de nos réseaux de copolymères, en utilisant la méthodologie des plans d'expériences.

IV.1 Démarche de la planification expérimentale [1]

IV.1.1 Objectifs

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, dont certaines d'entre elles sont difficiles à régler intuitivement. Ceci concerne, par exemple, le problème de la mise au point de moteurs atmosphériques dépendant d'un nombre croissant de réglages électroniques, le pilotage optimal de machines-outils, la détermination des proportions d'un mélange chimique, la recherche des conditions environnementales optimales pour la production agricole, etc... [2]. Seule la réalisation d'expériences permet d'appréhender et de modéliser de tels phénomènes complexes. 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 qualité décevante. C'est pourquoi la méthode des plans d'expériences est préconisée afin d'optimiser ce type de démarche [3-7]. L'objectif principal de cette méthode peut être résumé par le principe suivant :

« Obtenir un maximum d'informations en un minimum d'expériences ».

Une autre vision du problème est la recherche de variations simultanées pour toutes les variables contrôlées afin, une nouvelle fois, d'extraire un maximum d'informations en un minimum d'essais. Une telle problématique est primordiale dans le milieu industriel, où minimiser le nombre d'expériences à réaliser est synonyme de gain de temps et de productivité. Réaliser des productions de la meilleure qualité possible au coût le plus bas est, de plus, une quête universelle pour tous les fabricants.

Pour mieux appréhender la méthodologie des plans d'expériences, on doit d'abord définir quelques paramètres, tels que la réponse, les facteurs, le domaine expérimental, etc.

IV.1.2 Réponse

Par définition, la réponse est une grandeur qui est observée ou mesurée pour chaque expérience réalisée. On supposera toujours ici, que cette grandeur est numérique et qu'une seule réponse à la fois est observée (des techniques de planification multi réponses existent aussi, voire par exemple, le chapitre 7 de Khuri et Cornel [8]). Pour l'étude de l'acidité d'un jus de fruit, il est possible de mesurer son pH afin de quantifier ce problème. Pour le cas d'une production agricole, la réponse est, par exemple, le rendement à l'hectare [2].

IV.1.3 Facteurs

Les facteurs sont toutes variables, obligatoirement contrôlable, susceptible d'influer sur la réponse observée. Les facteurs peuvent être quantitatifs ou qualitatifs. Lorsqu'un facteur varie, on dit qu'il change de niveau. La connaissance de l'ensemble de tous les niveaux utilisés par chaque facteur est nécessaire pour la réalisation des expériences. Supposons que le facteur quantitatif « température » peut prendre les valeurs suivantes :

Température (°C)	20	40	70	120
------------------	----	----	----	-----

Ce facteur est alors à 4 niveaux. Le dispositif expérimental utilisé possède une température basse de 20°C, notée niveau bas, et une température maximale de 120°C, notée niveau haut. Considérons cette fois ci, le facteur qualitatif « couleur » ou « nature du solvant » ayant les modalités suivantes :

Couleur	Rouge	Bleu	Noir
Solvant	Méthanol	Ethanol	Cyclohexane

Ce facteur est à 3 niveaux. Dans ce cas, on ne parlera pas de niveau bas et de niveau haut, puisqu'il est impossible d'ordonner naturellement ces diverses modalités.

IV.1.4 Domaine expérimental

En pratique, le domaine expérimental est simplement la plage de variations autorisées pour le facteur. On appelle domaine expérimental, tout domaine dans lequel il est possible de réaliser les expériences (voir figure VI.1).

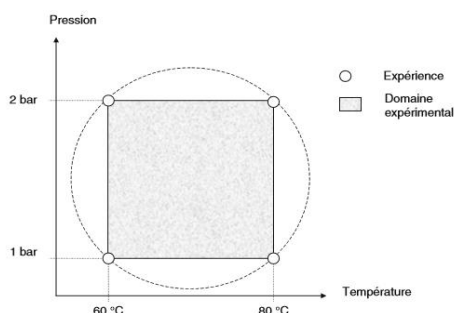


Figure (IV.1) : Domaine expérimental d'un plan d'expérience.

IV.1.5 Codage des facteurs

Afin de ramener chacun des facteurs à un même intervalle, de supprimer leurs unités, de permettre leur comparaison et enfin de simplifier l'analyse mathématique à venir, leur codage est systématiquement utilisé. Cette opération classique est résumée dans le tableau (IV.1), où diverses valeurs initiales, réelles et codées, sont présentées. Comme indiqué précédemment, les codages ont été réalisés de manière à ce que les valeurs ± 1 soient systématiquement associées aux niveaux hauts et bas des valeurs de fonctionnement.

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

- La borne inférieure (niveau bas que l'on note -1 (variable sans dimension)) ;
- La borne supérieure (niveau haut que l'on représente généralement par $+1$).

Température (°C)	60	65	70	75	80
Pression (bar)	1	1.75	1.5	2.25	2
Durée (s)	40	47.5	55	62.5	70
Valeurs codées	-1	-0.5	0	0.5	1

Tableau (IV.1) : Codage des facteurs.

Pour mieux comprendre la notion de codage, nous considérons un plan à facteurs quantitatifs. Les variables étudiées prennent souvent leurs valeurs dans un intervalle de la forme $[a, b]$. Le codage de ces variables s'effectue dans un intervalle centré, de la forme suivant $[-\Delta, \Delta]$. Etant donnée une variable x à valeurs dans l'intervalle $[a, b]$, la variable codée qui lui est associée est x^* à valeurs dans $[-\Delta, \Delta]$ obtenue par la relation suivante :

$$x^* = \Delta \frac{2x - (a+b)}{b-a} \quad (\text{IV.1})$$

où : $\Delta = 1$

On peut utiliser une formule très simple que la précédente. Par un exemple, l'application où nous supposons que la variable T (température d'entrée en °C) ait des valeurs dans l'intervalle. On peut donc coder cette variable en utilisant T^* , telle que :

$$T^* = \frac{T-70}{pas} \quad (\text{IV.2})$$

où le pas est calculé par la relation suivante :

$$pas = \frac{A_{+1} - A_{-1}}{2} \quad (\text{IV.3})$$

avec T^* : les valeurs codées,

T : les valeurs réelles,

10 : le pas entre les bornes de l'intervalle,

70 : est la valeur centrale en unités courantes.

On a alors les valeurs correspondantes suivantes :

T (°C)	60	70	80
T^*	-1	0	+1

De façon générale, le passage des variables d'origine A aux variables codées x et inversement, est donné par la relation suivante (A_0 est la valeur centrale en unités courantes) :

$$x = \frac{A - A_0}{pas} \quad (\text{IV.4})$$

L'intérêt des unités codées est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière, quelque soient les domaines d'étude retenus et quelque soient les facteurs.

IV.2 La méthode des plans d'expériences

IV.2.1 Méthodologie des plans sans contrainte [1]

Le problème fondamental des plans d'expériences réside dans le choix du nombre et de l'emplacement des points d'expériences. On cherche toujours à réaliser le minimum d'expériences, tout en réduisant l'influence de l'erreur expérimentale, pour avoir de bonnes modélisations mathématiques. Ces dernières serviront à prendre des décisions, en se basant sur le but suivant : en considérant les propriétés mathématiques et statistiques qui relient la réponse

aux facteurs. Lorsqu'il n'y a pas de contraintes sur le domaine d'étude, il existe des plans classiques qui possèdent d'excellentes qualités statistiques et qui permettent de modéliser les réponses dans les meilleures conditions (voire figure IV.2). Lorsqu'il existe des contraintes, il faut construire des plans sur mesure en recherchant la position des points expérimentaux qui conduisent, là aussi, à de bonnes qualités statistiques et à une bonne modélisation des réponses.

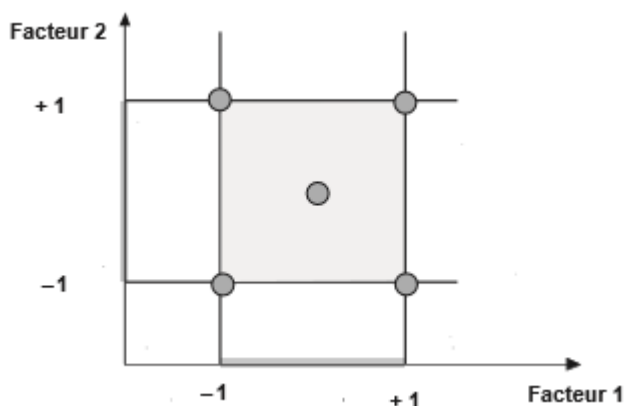


Figure (IV.2) : Exemple de disposition des points expérimentaux dans un domaine sans contraintes, à 2 facteurs.

IV.2.2 Méthodologie des plans avec contraintes

Les contraintes sont exprimées par des relations d'inégalité entre les facteurs. Elles définissent les zones autorisées, c'est-à-dire celles où les expériences sont possibles, et les zones interdites, c'est-à-dire celles où les expériences ne doivent pas être exécutées (voir figure IV.3).

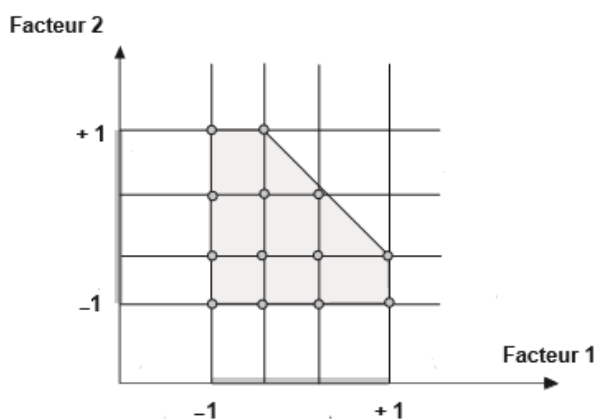


Figure (IV.3) : Zone des points candidats constituant les expériences possibles dans le domaine d'étude.

Pour résoudre le problème à contraintes, il est nécessaire de respecter certaines conditions :

- ✓ On définit le domaine de chacun des facteurs (niveau bas et niveau haut).
- ✓ On définit les contraintes qui pèsent sur les facteurs.
- ✓ On définit les niveaux des facteurs les plus intéressants pour l'étude (les bornes basse et haute)

- ✓ On construit une zone où l'on doit prendre en compte toutes les combinaisons des niveaux des facteurs. Cette zone ne doit contenir que les points du domaine autorisé (voire figure IV.4).
- ✓ On choisit une fonction reliant à priori la réponse aux facteurs.
- ✓ Avec les logiciels des plans d'expériences (MODDE, DoE , Nemrod, ...), on sélectionne, en fonction d'un critère d'optimalité choisi, le nombre et l'emplacement des points expérimentaux les plus utiles à la modélisation du phénomène étudié (par exemple, le gonflement des réseaux de copolymères, ...). Sur la figure (IV.4), on distingue la sélection de points dans le domaine autorisé.

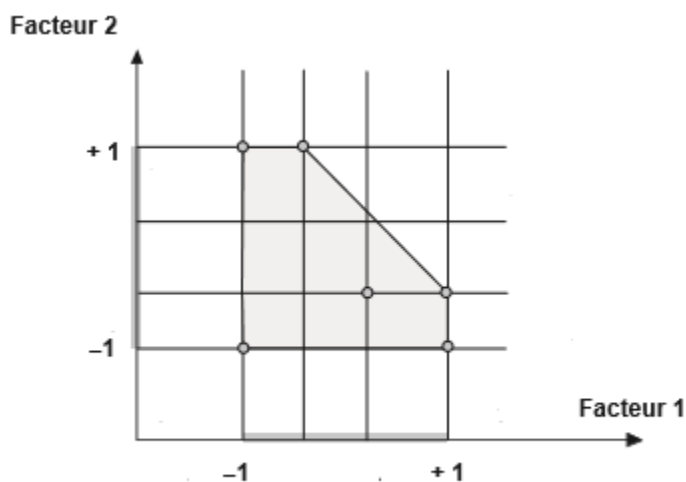


Figure (IV.4) : Meilleurs points sélectionnés par le logiciel.

IV.2.3 Surfaces de réponse

Chaque phénomène possède des facteurs qui influents sur la réponse, c'est une grandeur mesurable. À chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. À l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localise sur une zone appelée surface de réponse (figure IV.5).

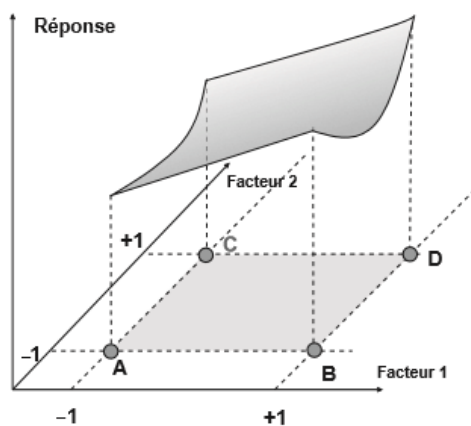


Figure (IV.5) : Ensemble des réponses correspondant à tous les points du domaine d'étude formant la surface de réponse.

En général, à l'aide de l'expérimentation, on ne connaît que quelques réponses, celles qui correspondent aux points expérimentaux. On interpole à l'aide d'un modèle mathématique, les réponses inconnues pour obtenir la surface de réponse. Les points d'expériences retenus par la théorie des plans d'expériences assurent la meilleure précision possible sur la forme et la position de la surface de réponse.

IV.2.4 Modélisation mathématique de la réponse

En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on se donne a priori une loi d'évolution, dont la formulation la plus générale est la suivante :

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots)$$

avec :

y : réponse,

x_i : variables influents sur la réponse.

Cette fonction est trop générale et il est d'usage d'en prendre un développement limité de Taylor-Mac Laurin, c'est-à-dire une approximation. Si les dérivées peuvent être considérées comme des constantes, le développement précédent prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé donnée par la relation (IV.5) (voir plus loin).

IV.2.5 Méthode de Screening

La technique du screening permet de déterminer, parmi un ensemble initial de facteurs, les éléments influents. Il s'agit donc d'un procédé de sélection ou de criblage (acception du mot anglo-saxon screening).

Tout facteur pris en compte est ici considéré comme discret ou qualitatif. De manière générale, toute variation de facteur induit des modifications des valeurs prises par la réponse. Cela est vrai pour pratiquement tous les facteurs, mais à des échelles différentes. On réalise ainsi la comparaison entre les variations de la réponse suscitée par deux sources différentes :

- Les variations du facteur étudié.
- Les variations de grandeurs considérées comme n'ayant pas d'effet sur la réponse.

La technique du screening permet d'avancer dans la compréhension de tout système. Elle donne ainsi la possibilité de ne retenir que les grandeurs dignes d'intérêt. Cependant, son rôle ne va guère plus loin. Elle ne peut assurer de façon satisfaisante des études au caractère principalement quantitatif. Elle constitue donc une étape importante avant toute analyse plus « fine » ultérieure, pouvant être notamment assurée par la méthodologie des surfaces de réponses.

De par le principe même du screening, l'expérimentateur a tout intérêt à tester l'influence d'un grand nombre de facteurs, même s'il présuppose la présence de grandeurs non influentes.

Dans l'absolu, pour tester l'influence d'une variable sur une autre, deux expériences suffisent. On fait varier la première avec le maximum d'amplitude, de sa borne inférieure à sa borne supérieure, on relève ensuite les deux valeurs correspondantes de la deuxième variable (la réponse en général). Cette stratégie est la plus couramment employée.

IV.3 Optimisation du taux de gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA)/5CB en fonction de la réticulation et de la température

IV.3.1 Le plan composite Cubique à Faces Centrées (A Central Composite Face-Centered Design CCF)

Le domaine expérimental représente un espace cubique. Dans ce type de plan, chaque facteur nécessite trois niveaux qui sont -1, 0 et +1.

IV.3.1.1 Analyse mathématique des résultats [9]

L'analyse mathématique consiste à estimer, grâce à la méthode des moindres carrés, les p coefficients du modèle et les N résidus, à savoir les écarts entre les valeurs mesurées et les valeurs prévues par le modèle pour chacun des traitements du plan d'expériences. Le modèle polynomial du second degré, dans le cas de deux facteurs d'entrée pour le traitement i du plan d'expériences, s'écrit sous la forme suivante :

$$Y_i = b_0 + b_1X_{i,1} + b_2X_{i,2} + b_{11}X_{i,1}^2 + b_{22}X_{i,2}^2 + b_{12}X_{i,1}X_{i,2} + \varepsilon \quad (\text{IV.5})$$

où :

Y_i : correspond à la réponse ;

b_0 : représente la constante du modèle ;

$b_1X_1 + b_2X_2$: sont les termes linéaires en fonction de chacun des deux facteurs ;

$b_1X_1^2 + b_2X_2^2$: sont les termes quadratiques en fonction de chacun des deux facteurs ;

$b_{12}X_{i,1}X_{i,2}$: représente les termes croisés représentant l'interaction entre les deux facteurs ;

ε : est le vecteur écart entre la réponse mesurée et celle estimée.

Il est donc possible de construire le système suivant à partir des observations expérimentales :

$$\begin{cases} Y_1 = b_0 + b_1X_{1,1} + b_2X_{1,2} + b_{11}X_{1,1}^2 + b_{22}X_{1,2}^2 + b_{12}X_{1,1}X_{1,2} + e_1 \\ Y_2 = b_0 + b_1X_{2,1} + b_2X_{2,2} + b_{11}X_{2,1}^2 + b_{22}X_{2,2}^2 + b_{12}X_{2,1}X_{2,2} + e_2 \\ \vdots \\ Y_i = b_0 + b_1X_{i,1} + b_2X_{i,2} + b_{11}X_{i,1}^2 + b_{22}X_{i,2}^2 + b_{12}X_{i,1}X_{i,2} + e_i \\ \vdots \\ Y_N = b_0 + b_1X_{N,1} + b_2X_{N,2} + b_{11}X_{N,1}^2 + b_{22}X_{N,2}^2 + b_{12}X_{N,1}X_{N,2} + e_N \end{cases}$$

Le système précédent peut être écrit sous la forme matricielle suivante :

$$(Y) = (X).(b) + (e) \quad \text{(IV.6)}$$

Dans cette expression, (X) représente la matrice du modèle, (e) la matrice des résidus et (b) le vecteur des estimateurs des coefficients. Ce qui donne :

$$\begin{bmatrix} Y_1 \\ Y_2 \\ \dots \\ Y_i \\ \dots \\ Y_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & X_{1,1} & X_{1,2} & X_{1,1}^2 & X_{1,2}^2 & X_{1,1}X_{1,2} \\ 1 & X_{2,1} & X_{2,2} & X_{2,1}^2 & X_{2,2}^2 & X_{2,1}X_{2,2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & X_{2,1} & X_{2,2} & X_{2,1}^2 & X_{2,2}^2 & X_{2,1}X_{2,2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 1 & X_{2,1} & X_{2,2} & X_{2,1}^2 & X_{2,2}^2 & X_{2,1}X_{2,2} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ b_2 \\ b_{11} \\ b_{22} \\ b_{12} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e_1 \\ e_2 \\ \dots \\ e_i \\ \dots \\ e_N \end{bmatrix}$$

L'estimation des coefficients à partir de la méthode de moindres carrés fait appel à l'équation matricielle suivante :

$$(b) = ({}^tX.X)^{-1}.({}^tX).(Y) \quad \text{(IV.7)}$$

Les réponses sont calculées à partir de la relation suivante :

$$(\hat{Y}) = (X).(b) \quad \text{(IV.8)}$$

Le résidu pour le traitement i est enfin défini à partir de la relation :

$$e_i = Y_i - \hat{Y}_i \quad \text{(IV.9)}$$

où \hat{Y}_i représente la réponse calculée par le modèle au point i .

IV.3.1.2 Matrice d'expériences en variables codées et réels

Dans le but d'optimiser les caractéristiques du taux de gonflement, une première étude a été faite en fonction des paramètres température et concentration en agent réticulant, en utilisant la méthodologie des plans d'expériences cubique à faces centrées [10], en employant la méthode de surfaces de réponse. Dans la littérature, cette méthode a suscité plusieurs travaux [11-14]. Dans un premier temps, on choisit les niveaux bas et haut de la température, qui sont 20 et 120°C, puis nous déduisons le niveau 0 (centre du domaine) qui correspond à 70°C. De même, nous choisissons les deux niveaux de la concentration, 1 et 3% de l'agent réticulant, ensuite nous déterminons le niveau 0 correspondant à 2%. Le paramètre X_1 représente la température du système étudié en (°C), tandis que X_2 représente la concentration en agents réticulant PPGDA, TPGDA et HDDA en (%). Les niveaux des facteurs en valeurs codées et réels avec leurs réponses correspondantes sont représentés dans le tableau (IV.2) suivant :

Variables	Facteurs	Niveaux		
		-1	0	+1
X_1	U_1 : Temperature (°C)	20	70	120
X_2	U_2 : Concentration (%)	1	2	3

Tableau (IV.2) : Niveaux choisis des deux facteurs en valeurs codées et réels.

Exp N°	X ₁		X ₂		Taux de gonflement (%)		
	Codées	Réelles	Codées	Réelles	PPGDA	TPGDA	HDDA
1	-1	20	-1	1	1.01	1.10	1.01
2	+1	120	-1	1	1.63	1.60	1.70
3	-1	20	+1	3	1.02	1.02	1.02
4	+1	120	+1	3	1.53	1.34	1.49
5	-1	20	0	2	1.03	1.00	1.00
6	+1	120	0	2	1.55	1.42	1.53
7	0	70	-1	1	1.35	1.46	1.45
8	0	70	+1	3	1.28	1.24	1.32
9	0	70	0	2	1.28	1.32	1.26
10	0	70	0	2	1.29	1.33	1.27
11	0	70	0	2	1.30	1.34	1.28

Tableau (IV.3) : Matrice d'expériences en valeurs codées et réels.

Pour estimer les coefficients du modèle mathématique, qui représente la relation entre une réponse Y et des facteurs X_i dans un plan à surfaces de réponses, il est possible d'utiliser, soit la méthode PLS (Partial Least Squares) [15-16], soit MLR (Multiple Linear Regression) [17].

IV.3.1.2.a Régression linéaire multiple (MLR) [9]

Avec la régression linéaire multiple, les coefficients du modèle sont calculés pour minimiser la somme des carrés des résidus. La méthode MLR traite une réponse à la fois et suppose qu'elles soient indépendantes les unes des autres. C'est la méthode la plus simple pour estimer un modèle reliant des variables explicatives à une réponse.

IV.3.1.2.b Méthode des moindres carrés partiels (PLS) [9]

La méthode des moindres carrés partiels PLS est une généralisation de la méthode MLR, car elle permet de contourner les inconvénients observés dans la méthode MLR. La régression PLS remplace l'espace initial de nombreuses variables explicatives par un espace de faible dimension, sous tendu par un petit nombre de variables appelées variables latentes qui sont construites l'une après l'autre de façon itérative. Ces dernières seront les nouvelles variables explicatives d'un modèle de régression linéaire classique. Les nouvelles variables sont orthogonales (non corrélées), et sont des combinaisons linéaires des variables explicatives initiales.

Les variables de la régression PLS sont pris en compte individuellement pour prédire une réponse Y en maximisant leurs corrélations successives avec cette réponse, tout en maintenant la contrainte d'orthogonalité avec les facteurs déjà construits. Lorsque plusieurs réponses ont été étudiées (3 ou plus), il est utile d'adopter un modèle qui représente la variation de toutes les réponses en fonction des facteurs. La méthode PLS traite beaucoup de réponses simultanément en prenant en considération leur covariance. Ceci fournit une vue d'ensemble du rapport entre les réponses et la façon dont tous les facteurs affectent toutes les réponses. Cette méthode permet donc d'estimer les coefficients du modèle pour toutes les réponses simultanément.

IV.3.1.3 Analyse statistique des résultats

Afin de tirer des conclusions sur la qualité du modèle, il est nécessaire de comparer les réponses mesurés Y_i et les réponses calculées par le modèle (estimés \hat{Y}_i sur chaque point du plan).

Une série de tests statistiques a été menée pour juger la qualité du modèle. Une présentation détaillée des tests statistiques appliqués aux méthodes de régression peut être trouvée dans [18-19]. Cette étude repose sur :

- L'analyse globale du système.
- L'étude des coefficients du modèle.

L'objectif de l'analyse globale des résultats est de définir la qualité descriptive du modèle au moyen d'un tableau d'analyse de la variance donnée par le logiciel utilisé dans notre étude (tableau ANOVA donné par MODDE 9.1, voir Annexe 1.1 pages 164-165). Pour ce faire, plusieurs grandeurs doivent être préalablement définies. Soit la somme des carrés totale SCT , c'est-à-dire la somme des carrés des écarts entre les valeurs mesurées de la réponse et leur moyenne :

$$SCT = \sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2 \quad (\text{IV.10})$$

Cette somme peut être décomposée en une somme de deux termes, SCM , la somme des carrés moyens due à la régression ou variation expliquée par le modèle et SCE , la somme des carrés des résidus ou variation inexpliquée par le modèle :

$$SCT = SCM + SCE \quad (\text{IV.11})$$

SCM : est la somme des carrés des erreurs entre les réponses estimées et la moyenne des réponses mesurées :

$$SCM = \sum_{i=1}^N (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2 \quad (\text{IV.12})$$

tel que : $\bar{Y} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N Y_i = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \hat{Y}_i$

SCE : est la somme du carré des écarts entre les réponses mesurées et estimées :

$$SCE = \sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \quad (\text{IV.13})$$

Le point suivant consiste en la définition du pourcentage de variation totale expliquée par le modèle au moyen du coefficient de détermination R^2 , prenant des valeurs dans l'intervalle [0,1]. Le Man *et al.* [20] ont insisté sur l'acceptation de tout modèle avec $R^2 > 0.75$. Le coefficient R^2 est donné par :

$$R^2 = \frac{SCM}{SCT} = 1 - \frac{SCE}{SCT} \quad (\text{IV.14})$$

Quand $R^2 = 1$, les estimations \hat{Y} coïncident avec les mesures, alors que pour $R^2 = 0$, les données ne sont pas du tout alignées. Le coefficient de détermination indique donc le degré d'alignement des données sur le modèle de régression. Ainsi, pour $R^2 = 0,99$, c'est-à-dire 99% de la variation des essais est expliquée par le modèle.

Cependant, en présence de plusieurs variables explicatives, ce qui est souvent le cas pour les régressions multiples, le coefficient de détermination augmente naturellement et ne permet pas de comparer significativement différents modèles [21]. Il est donc usuel d'introduire et d'utiliser le critère du $R2_{Ajusté}$ qui est maximal quand l'estimateur des erreurs S^2 est minimal, équation (IV.15).

$$S^2 = \frac{SCE}{N-P} \quad \text{(IV.15)}$$

N : Le nombre d'essais expérimentaux.

P : le nombre des termes dans le modèle, y compris la constante.

$R2_{Ajusté}$ est défini par :

$$R2_{Adj} = 1 - \frac{\frac{SCE}{N-P}}{\frac{SCT}{N-1}} \quad \text{(IV.16)}$$

La qualité du modèle sera donc d'autant meilleure que $R2_{Ajusté}$ sera proche de 1. Selon Rai *et al.* [22], le $R2_{Ajusté}$ et le $R2$ doivent être à moins de 20 % l'un de l'autre pour être en accord raisonnable.

Le rapport $R2$ permet d'évaluer le degré d'explication du modèle mathématique établi (réponses prédites par rapport aux réponses mesurées). Un bon modèle doit avoir un $R2$ proche de l'unité (rapport $R2$). Le coefficient $Q2$ est très similaire au coefficient $R2$, il est parfois appelé $R2$ prédictif. Leur relation de $Q2$ s'écrit sous la forme suivante :

$$Q2 = 1 - \frac{PRESS}{SS} \quad \text{(IV.17)}$$

Tel que :

$PRESS$: (The Prediction Residual Sum of squares) la somme des carrés des résidus prédictifs.

SS (SCT) : la somme des carrés totale.

Il peut être négatif pour les très mauvais modèles. Des valeurs proches de l'unité désignent de la même façon, des modèles bien ajustés aux données expérimentales. La validité du modèle (troisième colonne du tableau (IV.6)) est une grandeur qui vérifie la conformité du modèle.

$$\mathbf{Validity} = 1 + 0.57647 * \log (plof) \quad \text{(IV.18)}$$

Tel que :

$plof$ = p de lack of fit (voir les tableaux ANOVA de l'annexe).

Quand la colonne de la validité du modèle est plus grande que 0.25, il n'y a aucun manque d'ajustement du modèle. Ceci signifie que l'erreur du modèle est dans la même gamme que l'erreur pure. Quand la validité du modèle est inférieure à 0.25, nous sommes en présence d'un manque significatif d'ajustement et l'erreur du modèle est sensiblement plus grande que l'erreur pure (reproductibilité). La valeur 1 du modèle de validité signifie un modèle parfait. La reproductibilité est la variation de la réponse dans les mêmes conditions (erreur pure), elle s'écrit par la relation :

$$\mathbf{Reproducibility} = 1 - (MS(\text{Pure error})/MS(\text{total SS corrected})) \quad \text{(IV.19)}$$

MS : la Somme des Carrées Moyens, ou la variance.

Cette somme est souvent calculée aux points centraux, comparés à toute la variation de la réponse.

Une valeur de 1 de cette grandeur représente une reproductibilité parfaite.

IV.3.1.3.a Analyse globale du système

Les résultats obtenus par le modèle sont illustrés dans le tableau (IV.4) :

Réticulation (%)	N	DF	R2	R2 _{Adj}	Q2	P
PPGDA	11	5	0.997243	0.994485	0.976161	6
TPGDA	11	5	0.994665	0.98933	0.957210	6
HDDA	11	5	0.990733	0.981465	0.931213	6

Tableau (IV.4) : Qualité descriptive et prédictive du modèle.

Avec :

N : Le nombre d'essais expérimentaux.

$DF = N - P$: degré de liberté de résiduelle.

P : le nombre des termes dans le modèle, y compris la constante.

D'après ces résultats, la qualité prédictive du modèle pour le taux de gonflement des copolymères poly(HBMA-co-EHA) réticulés est bonne pour les trois réticulations. La valeur de $R2$ pour les copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) égale à 0,976, confirme que les résultats du taux de gonflement maximum correspondent bien au réticulant PPGDA, illustrés sur les figures(III.8) et (III.9) et (III.10) du chapitre III. La qualité descriptive du modèle est bonne, puisque la valeur de $R2$ est égale à 0.997, correspondant à la meilleure valeur de $R2$ et de $Q2$ dans le cas des copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA), présentée sur la figure (IV.6). Par conséquent, la valeur de $Q2$ des poly(HBMA-co-EHA/HDDA) est la plus faible par rapport à celles des deux autres copolymères réticulées avec le PPGDA et le TPGDA, ce qui indique que ce type de copolymère n'a pas encore atteint son optimum, c'est-à-dire le plateau pour des températures supérieures à 120 °C. Ce résultat confirme celui obtenu dans le chapitre précédent.

La figure (IV.6) représente la qualité descriptive $R2$ et prédictive $Q2$ du modèle pour s'assurer de la compatibilité du modèle avec les résultats expérimentaux. Plus la valeur de $R2$ est proche de 1 et plus le modèle est bon. Le prédictive $Q2$ précise si les expériences suivent bien le modèle mathématique, c'est à dire, si les valeurs déterminées expérimentalement sont proches des valeurs prédites par le modèle. Plus le diagramme est proche de 1 et plus les expériences suivent bien le modèle. D'après la représentation de la figure (IV.6) le modèle mathématique s'accorde bien avec l'expérience.

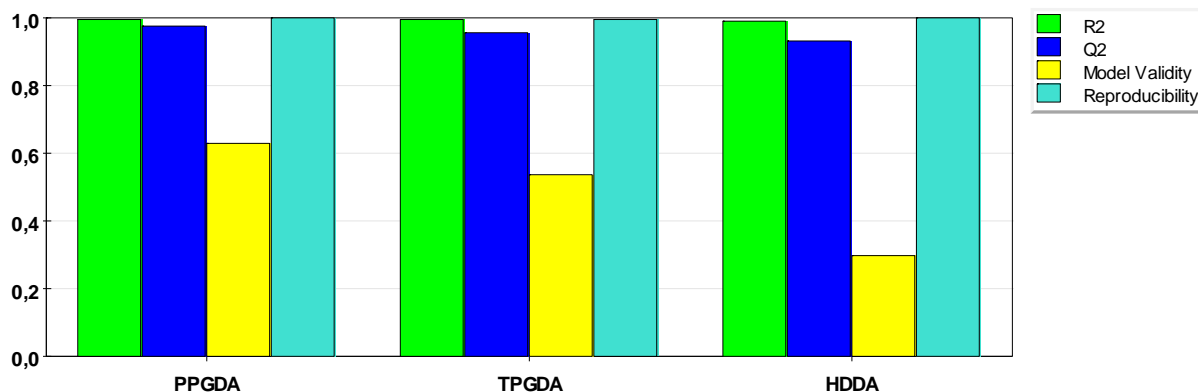


Figure (IV.6) : Diagrammes R2 et Q2 des systèmes poly(HBMA-co-EHA/réticulant)/5CB obtenus par le plan CCF.

IV.3.1.3.b Analyse des résidus

La validité du modèle aux points tests est une technique qui permet de vérifier le modèle en n'importe quel point du domaine expérimental d'intérêt, et ainsi de confirmer cette validité. Dans le logiciel des plans d'expériences Nemrodw [23], cette technique est développée par la société LPRAI pour la conception et l'analyse des plans d'expériences. Ce logiciel propose $k+1$ points tests qui n'appartiennent pas à la matrice d'expériences et qui se trouvent très éloignés des points de la matrice, tout en restant dans le domaine expérimental d'intérêt. Les points tests permettent de vérifier que le modèle polynomial représente bien la variation d'une réponse en tout point du domaine. Pour valider le modèle en n'importe quel point du domaine expérimental d'intérêt, la stratégie est la suivante : désactivation des points tests à l'aide du logiciel, ensuite calcul des estimations des coefficients du modèle avec les réponses obtenues à partir des points de la matrice d'expériences, puis comparaison des résultats expérimentaux obtenus aux points tests avec ceux calculés à partir du modèle en ces mêmes points. Si on obtient une grande différence entre les réponses calculées et les réponses expérimentales aux points tests, cela veut dire que le modèle ne représente pas bien la variation des réponses en tout point du domaine.

En réalité, il existe des expériences influant par les conditions d'expériences pendant la synthèse, ce qui influe à leur tour sur nos résultats. Ces expériences s'appellent les expériences atypiques qui peuvent présenter des erreurs de saisie ou de simulation. Il existe plusieurs techniques pour savoir s'il existe des expériences atypiques ou non. Pour détecter l'une ou plusieurs expériences atypiques, il est nécessaire de vérifier ces dernières. Dans ce cas, une désactivation de ces expériences est nécessaire. Nous allons vérifier s'il existe des expériences atypiques en utilisant le logiciel MODDE 9.1. La figure (IV.7) représente la normalité des résidus pour les trois copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA), poly(HBMA-co-EHA/TPGDA) et poly(HBMA-co-EHA/HDDA). Dans le cas du logiciel MODDE 9.1, les valeurs 4 et -4 représentent les bornes limites où l'on peut considérer que l'expérience associée est atypique, c'est-à-dire l'expérience mal élaborée (voir les figures (IV.7.a) et (IV.7.b)). L'échelle horizontale de ce graphe est linéaire (résidus studentisés) [24] (écart-type indiqué par des lignes rouges sur la figure IV.37). L'axe des ordonnées (N-Probability) est gradué de sorte

que la fonction de répartition d'une variable aléatoire qui suit une loi normale, soit représentée par une droite.

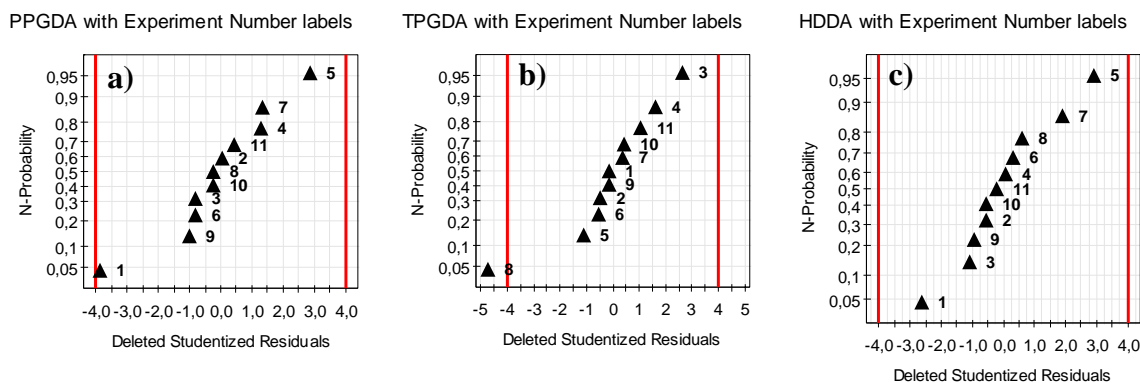


Figure (IV.7) : Normalité des résidus du taux de gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)/5CB.

La figure (IV.7) donne les informations suivantes :

- L'expérience numéro 1 de la figure (IV.7.a) est atypique pour le taux de gonflement dans le cas du système poly(HBMA-co-EHA/PPGDA)/5CB.
- L'expérience numéro 8 figure (IV.7.b) est atypique pour le taux de gonflement dans le cas du système poly(HBMA-co-EHA/TPGDA)/5CB.
- Aucune expérience atypique pour le taux de gonflement pour le système poly(HBMA-co-EHA/HDDA)/5CB.

Les expériences 1 et 8 correspondantes aux poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) et poly(HBMA-co-EHA/TPGDA) respectivement, sont ensuite vérifiées et simulées à nouveau avec le logiciel. On ne constate aucune erreur de mesure ou de saisie. Ces deux expériences sont ensuite désactivées dans le plan d'expériences afin d'obtenir des essais normalement distribués. Pour améliorer la capacité prédictive du modèle, nous avons désactivé les deux expériences et regroupé les résultats dans le tableau suivant :

Copolymères	Avant désactivation			Après désactivation	
	PPGDA	TPGDA	HDDA	PPGDA	TPGDA
R²	0,997243	0,994665	0,9907331	0,999284	0,999193
Q²	0,976161	0,957210	0,931213	0,995656	0,994532
R²_{Adj}	0,994485	0,98933	0,981465	0,998388	0,998185
Validité du modèle	0,627124	0,538839	0,298822	0,927980	0,919193
Reproductibilité	0,997840	0,997101	0,998103	0,997582	0,997372

Tableau (IV.5) : Qualité descriptive et prédictive du modèle.

L'analyse des résultats du tableau (IV.5) montre bien, qu'après la désactivation des expériences atypiques, nous avons obtenu une amélioration des valeurs de R², Q² et R²_{Adj} pour les deux copolymères réticulés avec le PPGDA et le TPGDA.

Nous avons ensuite tracé les graphes d'adéquation des modèles pour les trois copolymères (voir figure IV.8). On peut constater que les points représentatifs des expériences sont parfaitement

alignés sur la droite de la forme $Y = a.X$ pour les trois copolymères, ce qui montre la qualité parfaite du modèle mathématique. Après vérification du modèle mathématique, nous procédons à la vérification du test statistique d'analyse des effets du modèle, afin de savoir s'il existe des coefficients qui ne sont pas influents.

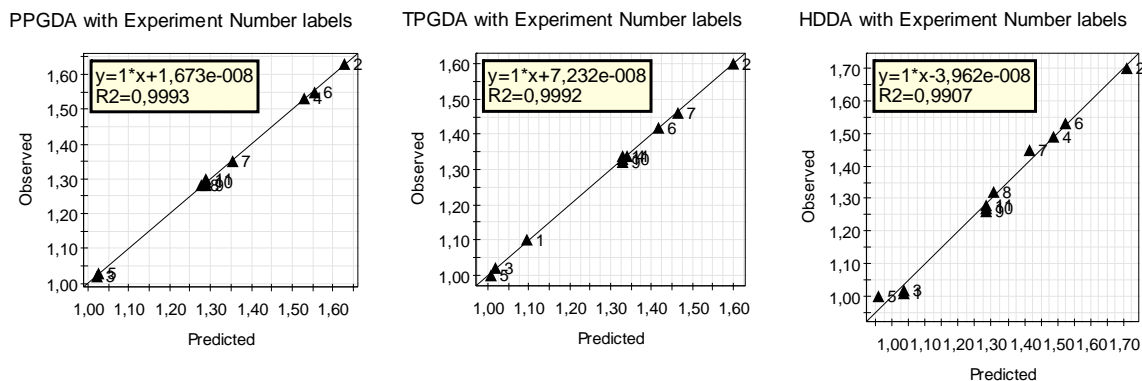


Figure (IV.8) : Graphes d'adéquation des modèles dans le cas des trois copolymères.

IV.3.1.3.c Analyse des effets

Après vérification de la validité du modèle, les effets calculés par le logiciel, après désactivation des expériences numéro 1 et 8, sont récupérés et notés dans le tableau (IV.6). Dans notre cas, nous avons utilisé la méthode MLR, où le modèle présente 6 coefficients pour chaque réticulation à estimer pour chacune des réponses.

Effets	Poly(HBMA-co-EHA/PPGDA)	Poly(HBMA-co-EHA/TPGDA)	Poly(HBMA-co-EHA/HDDA)
Constant	1.290000	1.328570	1.285790
TEM	0.263333	0.206667	0.281667
CON	-0.038332	-0.083928	-0.055000
TEM*TEM	-5.79243e-8	-0.116423	-0.044473
CON*CON	0.025000	0.051785	0.075526
TEM*CON	-0.010000	-0.045000	-0.055000

Tableau (IV.6) : Coefficients du modèle mathématique pour le poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) par le plan CCF.

Le modèle mathématique de cette matrice composite pour les trois copolymères étudiés s'écrit sous la forme suivante :

$$Y_{PPGDA} = 1,29 + 0,263333X_1 - 0,038332X_2 - 5,79243e^{-8}X_1^2 + 0,025X_2^2 - 0,01X_1X_2$$

$$Y_{TPGDA} = 1,32857 + 0,206667X_1 - 0,083928X_2 - 0,116429X_1^2 + 0,051785X_2^2 - 0,045X_1X_2$$

$$Y_{HDDA} = 1,28579 + 0,281667X_1 - 0,055X_2 - 0,044473X_1^2 + 0,075526X_2^2 - 0,055X_1X_2$$

tels que :

X_1 : le facteur température,

X_2 : le facteur concentration,

Y : la réponse (le taux de gonflement).

Les termes inscrits en rouge par le logiciel MODDE sont négligeables, d'où les Y_{PPGDA} et Y_{HDDA} sont simplifiés :

$$Y_{PPGDA} = 1,29 + 0,263333X_1 - 0,038332X_2 + 0,025X_2^2$$

$$Y_{HDDA} = 1,28579 + 0,281667X_1 - 0,055X_2 + 0,075526X_2^2 - 0,055X_1X_2$$

La figure (IV.9) illustre, sous forme d'histogrammes, les diagrammes des effets de tous les facteurs mis en jeu sur le comportement du gonflement, dans le cas des trois systèmes poly (HBMA-co-EHA/Réticulant)/5CB. On peut constater que les deux facteurs, température et concentration en agent réticulant, sont influents sur le taux de gonflement et ce, pour les trois réseaux de copolymères. De ce résultat, on peut tirer deux conclusions. La première est que l'effet du facteur température est beaucoup plus élevé que celui de la concentration en agent réticulant et ce, pour les trois réseaux. Donc, la température est beaucoup plus influente que celle de la concentration. La deuxième point à souligné, est que les signes des deux effets sont contraires, celui de la température est positif, alors que celui de la concentration est négatif. Donc, le taux de gonflement est proportionnel à la température et inversement proportionnel à la concentration. Ces résultats confirment bien ceux trouvés expérimentalement (voir chapitre III).

Par ailleurs, on note qu'un facteur est influent lorsque son intervalle de confiance ne coupe pas l'axe des abscisses. D'après la figure (IV.9), on peut constater, d'une part, que l'effet du second ordre Température/Température, est négligeable pour les deux réseaux réticulés avec le PPGDA (figure IV.9.a) et le HDDA (figure IV.9.c), et d'autre part, que l'effet Température/Concentration est négligeable seulement pour le réseau réticulé avec le PPGDA (figure IV.9.a). Ce résultat est mentionné en rouge par le logiciel dans le tableau (IV.6) (voir ci-dessus). Par contre, aucun facteur n'est négligeable pour le réseau réticulé avec le TPGDA (figure IV.9.b).

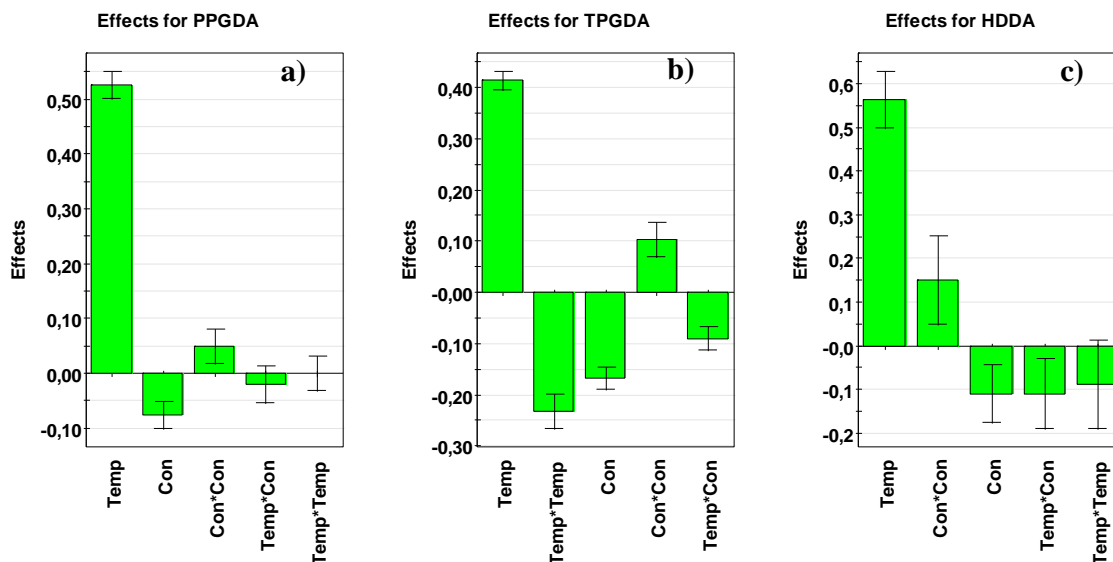


Figure (IV.9) : Diagrammes des effets des facteurs mis en jeu sur le taux gonflement des trois copolymères réticulés avec a) PPGDA, b) TPGDA et c) HDDA.

En outre, on note d'une part, que l'effet de l'interaction Température/Température est supérieur à celui de la concentration dans le cas du réseau réticulé avec le TPGDA, et d'autre part, que

l'effet de l'interaction Concentration/Concentration est supérieur à celui de la concentration dans le cas du réseau réticulé avec le HDDA d'où l'intérêt et l'importance des plans d'expériences. C'est-à-dire que dans le cas de la méthode traditionnelle, on fixe un ou plusieurs paramètres et on fait varier le second, d'où l'on néglige l'interaction entre ces facteurs. Or, il se peut que l'optimum est influencé par cette interaction, donc on peut facilement obtenir un résultat erroné.

En comparant les valeurs des effets de la température sur le taux de gonflement des réseaux de copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA), poly(HBMA-co-EHA/TPGDA) et poly(HBMA-co-EHA/HDDA) qui sont respectivement 0.526, 0.413 et 0.563, on constate que les réseaux réticulés avec le PPGDA et le HDDA possèdent pratiquement le même résultat, alors que le taux de gonflement du réseau réticulé avec le TPGDA est plus faible. Ces résultats confirment bien ceux trouvés dans le chapitre précédent.

Par ailleurs, d'après les valeurs des effets de la concentration en agent réticulant sur le taux de gonflement de ces trois réseaux, qui sont respectivement -0.076, -0.167 et -0.11, on peut dire que le réseau réticulé avec le TPGDA possède un taux de gonflement le plus important, suivi de celui du HDDA, puis celui du PPGDA. De même, ces résultats coïncident bien avec ceux trouvés dans le chapitre III.

La figure (IV.10) illustre les courbes d'interactions des trois copolymères avec les différentes concentrations et les différentes valeurs de la température. Ces graphiques ne sont valables que dans les domaines de variations choisis pour les facteurs d'entrée. Ils permettent seulement d'indiquer si l'interaction entre deux facteurs d'entrée est forte ou faible.

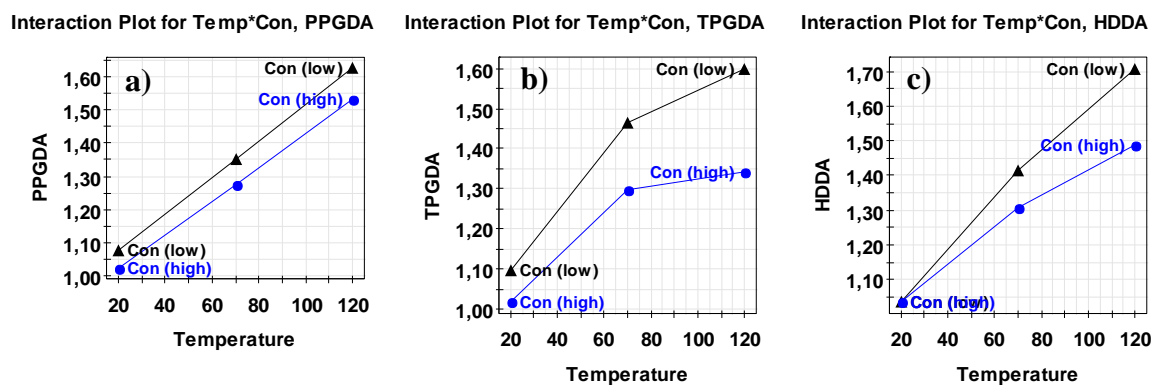
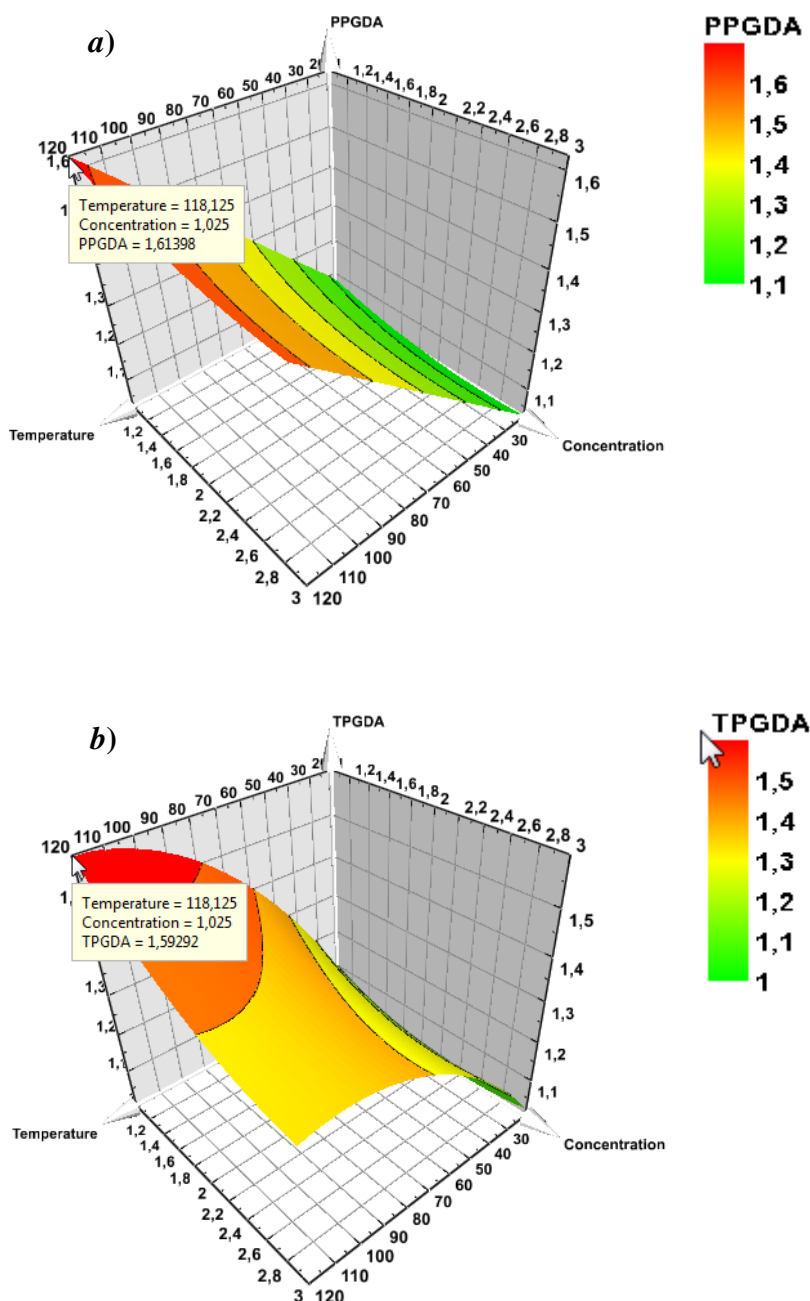


Figure (IV.10) : Courbe d'interaction du taux de gonflement des copolymères a) poly(HBMA-co-EHA/PPGDA), b) poly(HBMA-co-EHA/TPGDA) et c) poly(HBMA-co-EHA/HDDA).

D'après la figure (IV.10.a), on remarque que les deux droites sont presque parallèles, ce qui indique que l'interaction Température/Concentration est très faible, donc négligeable, contrairement aux deux autres réseaux réticulés avec le TPGDA (figure IV.10.b) et le HDDA (figure IV.10.c). Dans le cas du TPGDA, l'interaction Température/Concentration est moins forte entre 20 et 70 °C et devient plus forte entre 70 et 120 °C. Dans le cas du HDDA, l'interaction Température/Concentration est très forte entre 20 et 70 °C, puisque les deux courbes se coupent et devient moins forte entre 70 et 120 °C.

IV.3.1.3.d Surfaces de réponses

La surface de réponse représente la surface de régression à partir d'un graphique dans un espace à trois dimensions. La figure (IV.11) illustre la surface de réponse du taux de gonflement des trois copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA), poly(HBMA-co-EHA/ TPGDA) et poly(HBMA-co-EHA/HDDA) en fonction des deux variables, la température et la concentration. La restitution sous forme graphique de l'équation du modèle permet d'illustrer les variations de la réponse et d'identifier une zone du domaine expérimental dans laquelle la réponse est intéressante (optimale).



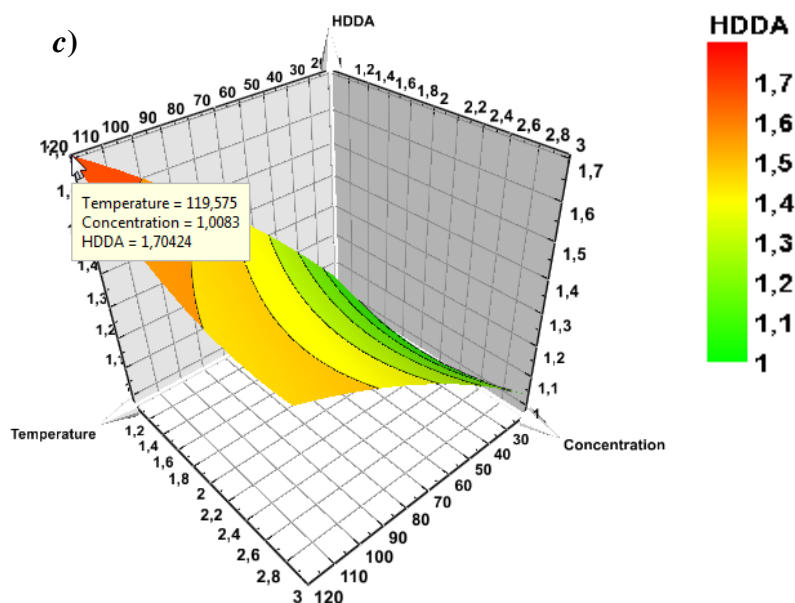


Figure (IV.11) : Surfaces de réponse du taux de gonflement des copolymères *a*) poly(HBMA-co-EHA/PPGDA), *b*) pol (HBMA-co-EHA/TPGDA) et *c*) poly(HBMA-co-EHA/HDDA).

L'analyse des figures (IV.11) montre que les surfaces de réponse représentent un pic correspondant à un taux de gonflement optimal de 1,61398 pour les poly(HBMA-co-EHA/PPGDA), de 1,59292 pour les poly(HBMA-co-EHA/TPGDA) et une valeur de 1,70424 pour les poly(HBMA-co-EHA/HDDA) et ce pour une température de 120 °C et une concentration de 1 %. L'analyse des résultats du taux de gonflement prédits par la méthode du plan CCF conduit à des valeurs très proches de ceux trouvés expérimentalement, dans le cas des trois réseaux de copolymères (voir tableau (VI.9)), ce qui montre l'efficacité de cette méthode d'optimisation.

Par ailleurs, on constate que toutes les courbes de surface de réponse des trois systèmes représentent un pic au niveau de l'optimum, indiquant ainsi que ce dernier n'est toujours pas atteint. Pour obtenir un meilleur optimum, il faut élargir le domaine d'expérience, c'est-à-dire augmenter la température et diminuer la concentration. Or, le dispositif utilisé dans notre laboratoire possède une température maximale de 120°C. De plus, la concentration plus petite que 1% de l'agent réticulant, donne des réseaux élastiques et collants, gênant ainsi le protocole expérimental.

Le tableau récapitulatif représente les résultats expérimentaux et prédits du taux de gonflement des trois réseaux de copolymères (voir annexe 1.3 pages 167). L'analyse de ce tableau montre une bonne adéquation des résultats de l'optimum obtenu par le modèle avec l'expérience.

IV.3.1.3.e Courbes iso-réponses

Les courbes iso-réponses constituent une projection de la surface de réponse dans le plan horizontal (voire figure (IV.12)) pour mieux observer les différentes zones correspondantes aux différents taux de gonflement. Elles s'interprètent comme des courbes de niveaux sur lesquelles est projetée la valeur de la réponse. Cette représentation illustre bien la zone de l'optimum, comme on peut constater que dans le cas du HDDA, l'optimum n'est pas atteint (zone rouge

inexistante), car ce réseau n'a pas encore atteint son maximum de gonflement, ce qui confirme bien nos résultats expérimentaux.

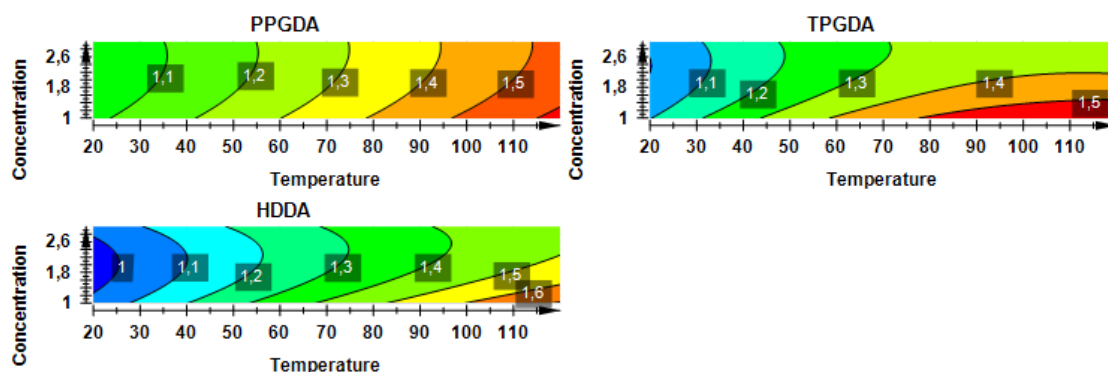


Figure (IV.12) : Courbes iso-réponses du taux de gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)/5CB obtenues par la méthode du plan CCF.

IV.4 Optimisation du taux de gonflement des réseaux de copolymères poly(HBMA-co-EHA) dans le cristal liquide 5CB en fonction de la nature de réticulation

IV.4.1 Cas du plan d'expériences D-Optimal

Parfois, il est impossible d'appliquer un plan classique pour résoudre un problème d'optimisation, les plans optimaux sont préférés. Ces plans permettent à l'expérimentateur d'avoir le plan sur mesure qui s'adapte parfaitement aux contraintes de l'étude. On peut résoudre des situations bien difficiles, par exemple dans le cas des contraintes (certaines expériences peuvent ne pas être réalisables), le domaine expérimental est diminué et le nombre d'expériences diminue aussi. Pour cela, il est nécessaire de changer le plan d'expériences par un autre plan, appelé plan D-optimal linéaire quadratique qui tient compte des contraintes linéaires sur les facteurs d'entrée et diminue le nombre d'essais d'un plan classique, plan CCF, et obtenir une surface de réponses en présence de facteurs discrets. L'autre avantage, est de compléter par quelques essais supplémentaires une expérimentation mal conduite afin d'en tirer des conclusions valides, etc.

Dans notre cas, le plan D-optimal est utilisé pour optimiser le taux de gonflement en fonction de trois facteurs, à savoir la température, la concentration et la nature de réticulation. La matrice du plan d'expériences avec contraintes doit répondre à des critères comme le critère D.

IV.4.1.1 Critère D : Optimisation de la qualité de l'information [4]

Le critère D est celui qui permet d'optimiser le nombre d'expériences à réaliser. Une matrice d'expériences est appelée optimale D, si le déterminant de la matrice de dispersion $({}^tXX)^{-1}$ est minimal, (X étant la matrice du modèle). Cela veut dire que le déterminant de la matrice d'information $({}^tXX)$ est maximal puisque :

$$\text{Det}({}^tXX) = \frac{1}{\text{Det}({}^tXX)^{-1}} \quad (\text{IV.17})$$

Si la position des points d'expériences maximise la valeur du déterminant de la matrice d'information, alors on peut dire qu'un plan d'expériences est D-optimal. Le D de D-optimal provient donc du déterminant et on parle alors de D-optimalité.

Plus le nombre d'expériences est élevé et plus la matrice d'expériences comporte de points, et par suite plus le déterminant de la matrice d'information est grand. Selon le critère D, lorsque la matrice est constituée de la totalité des points expérimentaux, alors cette dernière apporte le maximum d'informations. Il faut donc chercher un nombre réaliste d'expériences (N) qui maximise le déterminant de la matrice d'information. En d'autres termes, il faut chercher le nombre N d'expériences qui couvrent le plus grand volume (ou surface dans le cas de deux facteurs) possible dans la région expérimentale [24]. Si le déterminant est nul, son inverse n'existe pas et il est donc impossible d'utiliser la méthode des moindres carrés, qui conduit à l'estimation des coefficients du modèle, car la valeur du déterminant peut être très grande. La plupart des logiciels utilisent le logarithme décimal de ce déterminant.

Plus le déterminant est grand et plus la qualité d'estimation des coefficients du modèle est grande, car les incertitudes qui affectent les coefficients du modèle et les effets moyens des facteurs sont faibles.

La deuxième partie de notre étude concerne les mêmes paramètres, à savoir la température T variant de 20 à 120°C, ainsi que la concentration de 1 à 3% et la nature de l'agent réticulant, PPGDA, TPGDA et HDDA. Il faut noter que la température et la concentration sont des facteurs quantitatifs, tandis que la nature du réticulant est un facteur qualitatif. Le paramètre X_1 représente la température du système étudié en (°C), tandis que X_2 concerne la concentration en agent réticulant PPGDA, TPGDA et HDDA en (%) et comme facteur qualitatif, la nature de réticulation notée X_3 (voir tableau IV.7). On définit alors les niveaux suivants :

Variables	Facteurs	Niveaux		
		-1	0	+1
X_1	U_1 : Temperature (°C)	20	70	120
X_2	U_2 : Concentration (%)	1	2	3
X_3	U_3 : Nature du réticulant	PPGDA	TPGDA	HDDA

Tableau (IV.7) : Niveaux choisis pour les trois facteurs.

Avant d'interpréter les résultats, il faut donner un petit rappel sur les facteurs quantitatifs et qualitatifs, parfois appelés Variables Indépendantes, qui sont les causes, supposées ou certaines, qui perturbent le phénomène étudié. Tous les facteurs susceptibles d'avoir de l'influence sur le phénomène doivent être pris en compte, faute de quoi les résultats risquent d'être faussés et donc inutilisables. Chaque facteur peut être, selon le cas :

IV.4.1.1 Facteur quantitatif

Le facteur quantitatif est un paramètre expérimental qui s'exprime par un nombre ou bien par une quantité (une masse, température, pH, concentration, ...). Les niveaux du facteur correspondant aux différentes valeurs choisis par l'expérimentateur dans son étude.

IV.4.1.1.2 Facteur qualitatif

Le facteur qualitatif est caractérisé par un ensemble discontinu d'états (couleur, type de solvant, nature du réticulant, etc...). Les états choisis dans l'expérimentation sont appelés modalités, ou niveaux du facteur étudié. Dans un même plan expérimental, on peut utiliser simultanément des facteurs quantitatifs et qualitatifs.

IV.4.2 Matrice d'expériences en valeurs réelles

Le plan d'expériences choisi par notre logiciel MODDE 9.1 est représenté sur le tableau (IV.8). Toutes les colonnes sont déjà remplies par le logiciel, sauf la dernière où on doit la remplir par nos résultats expérimentaux, d'où le nom de plan d'expériences.

Exp No	Température (°C)	Concentration (%)	Réticulant	Taux de gonflement (%)
1	20	1	PPGDA	1.01
2	120	1	PPGDA	1.63
3	20	3	PPGDA	1.02
4	120	3	PPGDA	1.53
5	70	2	PPGDA	1.29
6	20	1	TPGDA	1.10
7	120	1	TPGDA	1.60
8	20	3	TPGDA	1.02
9	120	3	TPGDA	1.34
10	70	2	TPGDA	1.33
11	20	1	HDDA	1.01
12	120	1	HDDA	1.70
13	20	3	HDDA	1.02
14	120	3	HDDA	1.49
15	20	2	HDDA	1.00
16	120	2	HDDA	1.53
17	70	1	HDDA	1.45
18	70	3	HDDA	1.32
19	70	2	HDDA	1.26
20	70	2	HDDA	1.27
21	70	2	HDDA	1.28

Tableau (IV.8) : Plan d'expériences en valeurs réelles fournie par le logiciel MODDE 9.1

IV.4.2.1 Analyse statistique des résultats

Dans un premier temps, nous récupérons les coefficients R^2 , $R^2_{ajusté}$ et $R^2_{prédictif}$ (ou Q^2) donnés par le logiciel (Tableau (IV.9)) pour pouvoir juger de la qualité descriptive et prédictive du modèle utilisé.

R2	R2 Adj.	Q2	SDY	RSD	N	Validité du modèle	Reproductibilité
0.989164	0.97592	0.935071	0.230448	0.03576	21	0.293596	0.998117
N = 9		Cond. no. = 4.732			DF = 9		

Tableau (IV.9) : Qualité descriptive et prédictive du modèle.

On peut constater que le modèle de la réponse (taux de gonflement) bénéficie d'une bonne qualité puisque les valeurs de R2, R2_{ajusté} et R2_{prédicatif} sont proches de 1.

La figure (IV.13) illustre les valeurs de R2, Q2, la validité du modèle et la reproductibilité sous forme d'histogrammes.

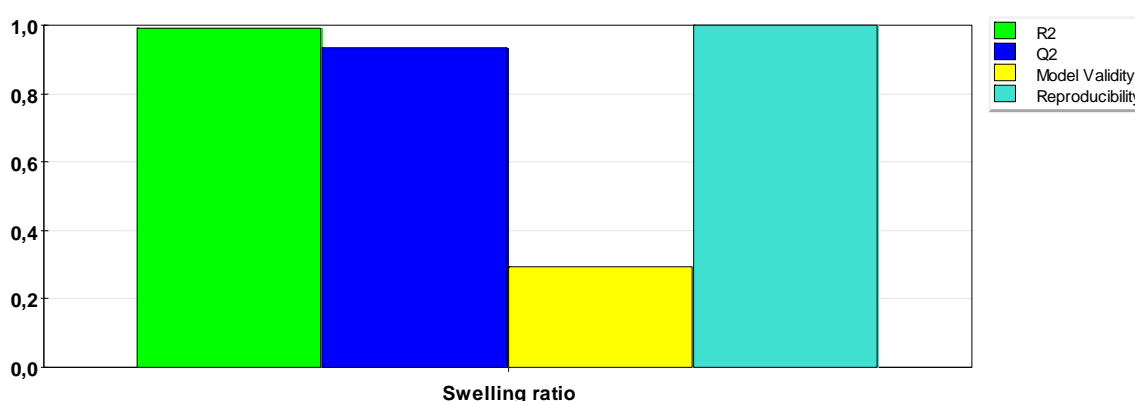


Figure (IV.13) : Diagrammes R2 et Q2 des systèmes poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)/5CB.

IV.4.1.2 Analyse statistique des résidus

La figure (IV.14) représente la normalité des résidus. D'après l'analyse de cette figure, on remarque qu'aucune expérience n'est atypique.

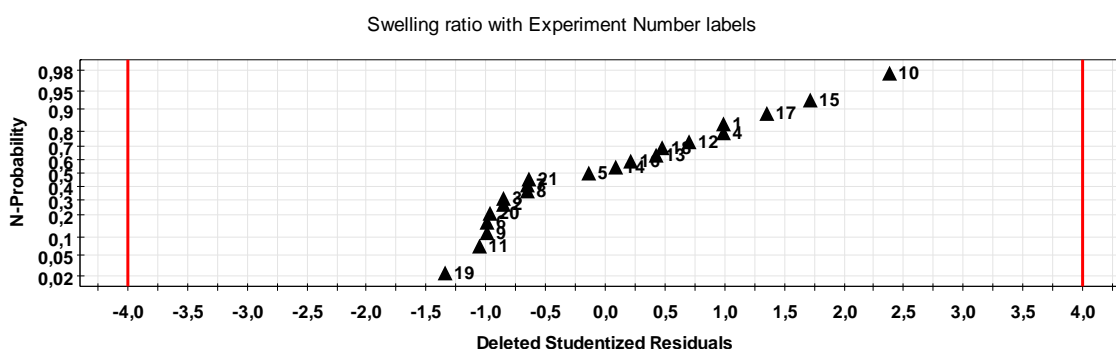


Figure (IV.14) : Normalité des résidus.

La figure (IV.15) représente les valeurs prédites par le logiciel et les valeurs expérimentales. On observe une bonne linéarité, indiquant une excellente corrélation entre l'expérience et le modèle mathématique.

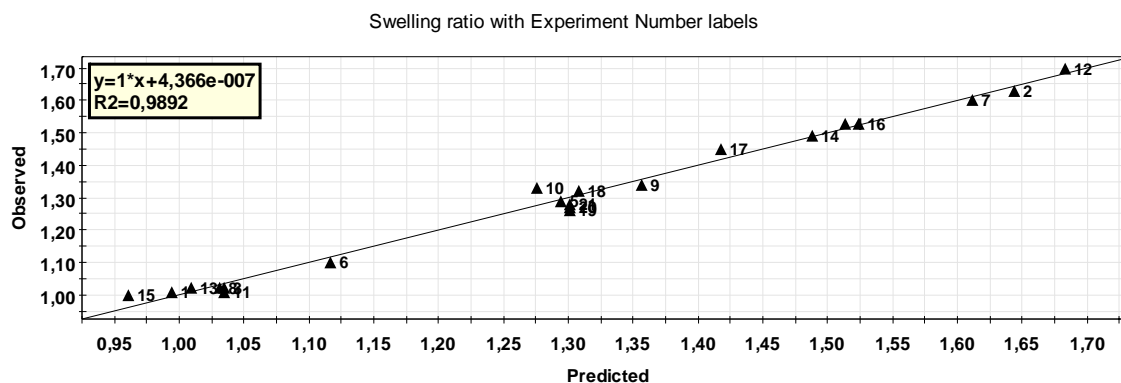


Figure (IV.15) : Graphes d'adéquation du modèle des poly(HBMA-co-EHA/réticulant).

IV.4.2.3 Analyse des effets

La figure (IV.16) illustre sous forme d'histogrammes, les diagrammes des effets de tous les facteurs et leurs interactions sur toutes les valeurs du taux de gonflement pour les trois réseaux de copolymères poly(HBMA-co-EHA/réticulant) et pour les trois concentrations.

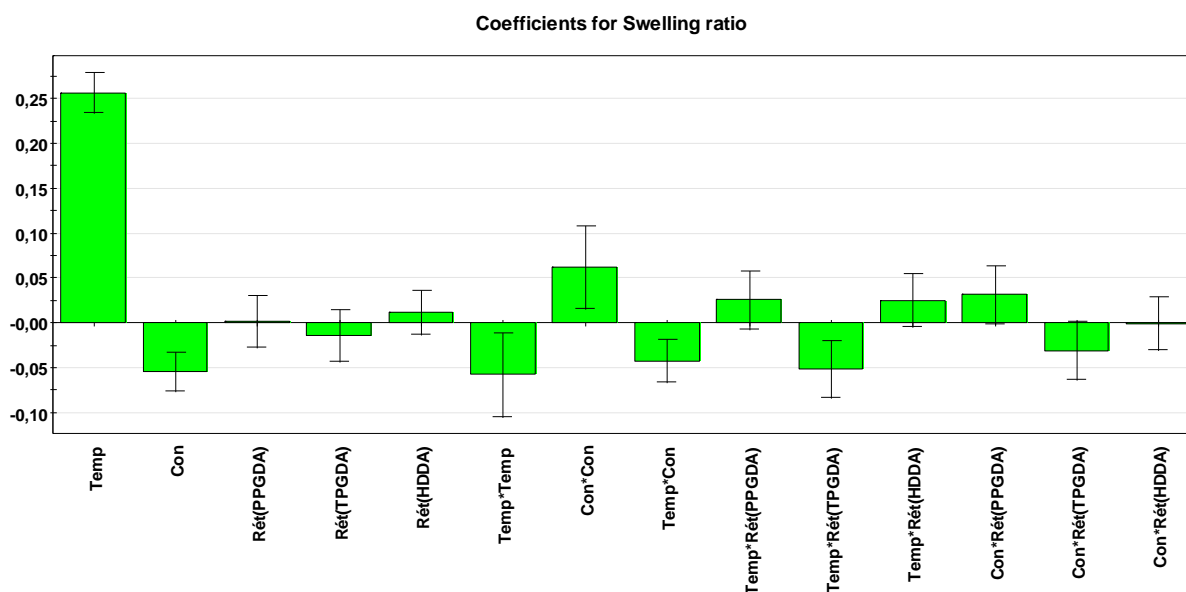


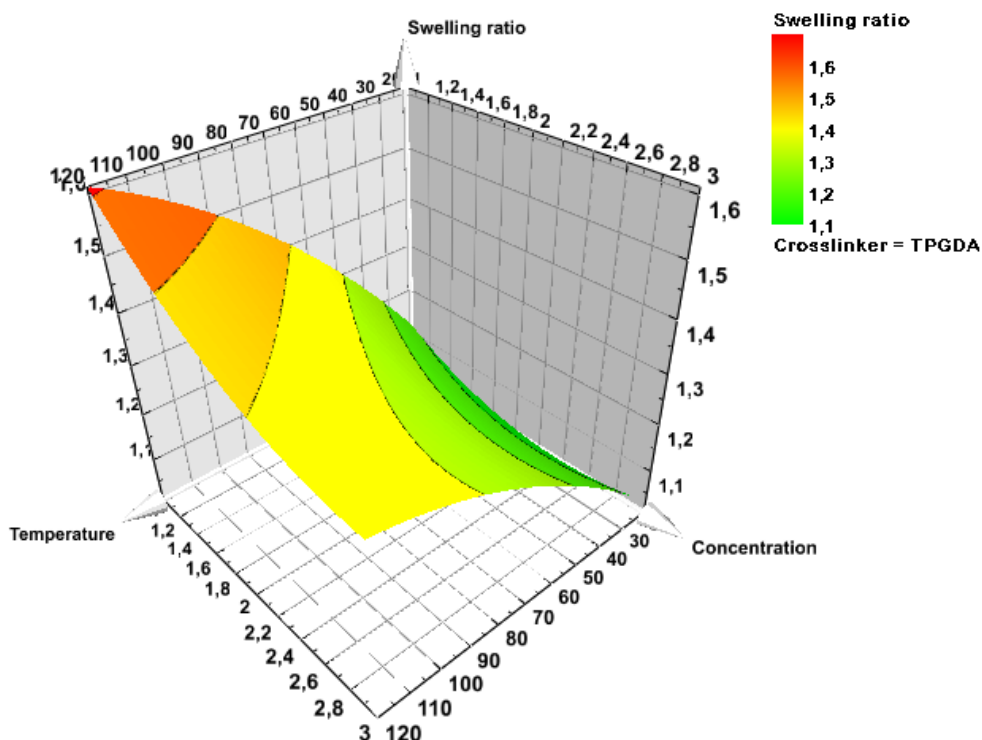
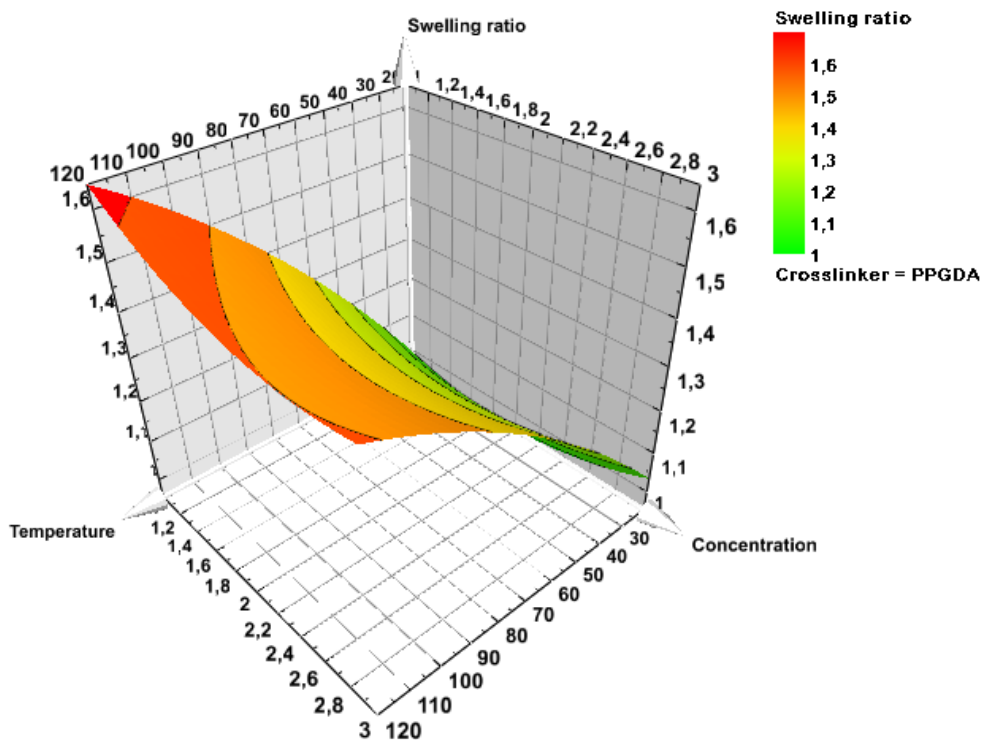
Figure (IV.16) : Diagrammes des effets.

L'analyse de cette figure montre que l'effet le plus important est celui de la température avec une valeur de 0,256389, suivie par l'effet d'interaction Concentration/Concentration d'une valeur de 0,062349, puis celui de l'interaction Température/Température avec une valeur de -0,057650, ensuite celui de la concentration pour une valeur de -0,054166 et puis celui de l'interaction Température*Réticulant(TPGDA) d'une valeur de -0,051389. Enfin, on obtient l'interaction Température*Concentration pour une valeur de -0,042500. Toutes les autres interactions restantes sont considérées comme négligeable, puisque le domaine de confiance coupe l'axe des zéro. Enfin, on peut conclure que la température est le facteur le plus influent sur le gonflement de réseaux de copolymères poly(HBMA-co-EHA), tandis que la concentration est un facteur

moins influent. D'un point de vue économique, on peut se contenter seulement de la plus faible concentration pour optimiser le taux de gonflement.

IV.4.2.4 Surfaces de réponses

La figure (IV.17) représente les surfaces de réponse du taux de gonflement des trois copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA), poly(HBMA-co-EHA/TPGDA) et poly(HBMA-co-EHA/HDDA).



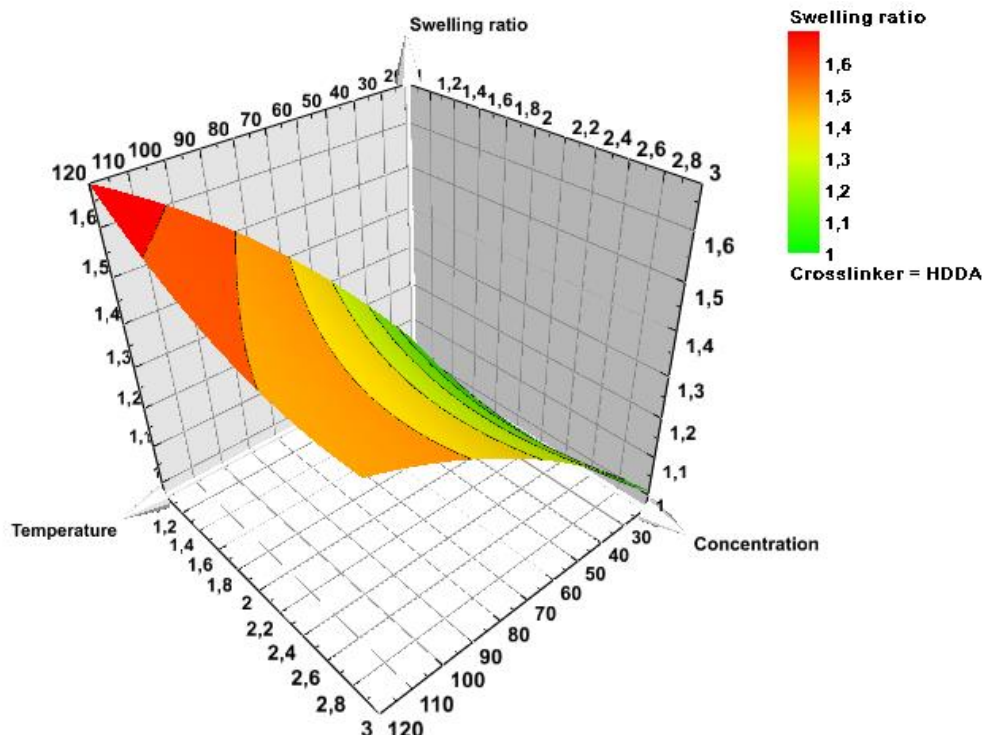


Figure (IV.17) : Surfaces de réponse du taux de gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)/5CB obtenues par le plan D-Optimal.

L'analyse de ces trois figures montre que le taux de gonflement optimum est de 1.6315, 1.60327 et 1.66969 respectivement pour les copolymère poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) et poly(HBMA-co-EHA/TPGDA) et poly(HBMA-co-EHA/HDDA), pour la température de 118.125 et la concentration de 1.025. Les résultats de l'optimum obtenus par le plan D-Optimal sont regroupés dans le tableau (voir annexe 2.3 page 169).

Les taux de gonflement optimum des poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) dans le cristal liquide 5CB obtenus par la méthode du plan d'expérience D-Optimal sont proches de ceux calculés expérimentales. On peut donc conclure que cette méthode d'optimisation est en bon accord avec l'expérimental.

IV.4.2.5 Courbes iso-réponses en 4D

Pour mieux présenter les résultats précédents, nous représentons les courbes iso-réponses 4D qui sont illustrées sur la figure (IV.18). L'observation minutieuse de ces courbes révèle que dans le cas des poly(HBMA-co-EHA) réticules avec le PPGDA et le HDDA, il existe une zone rouge indiquant la région de l'optimum. Par contre, pour le poly(HBMA-co-EHA/TPGDA), la zone rouge d'optimum n'existe pas, indiquant que ce réseau n'a pas atteint son équilibre thermodynamique. Ce résultat confirme bien celui obtenu dans le chapitre précédent (voir figures (III.6) et (III.10)). D'autre part, dans le cas du poly(HBMA-co-EHA/HDDA), la zone rouge est plus large que celle du poly(HBMA-co-EHA/PPGDA), indiquant que ce dernier présente une cinétique de gonflement plus rapide pour atteindre son optimum (voire figure (III.10)).

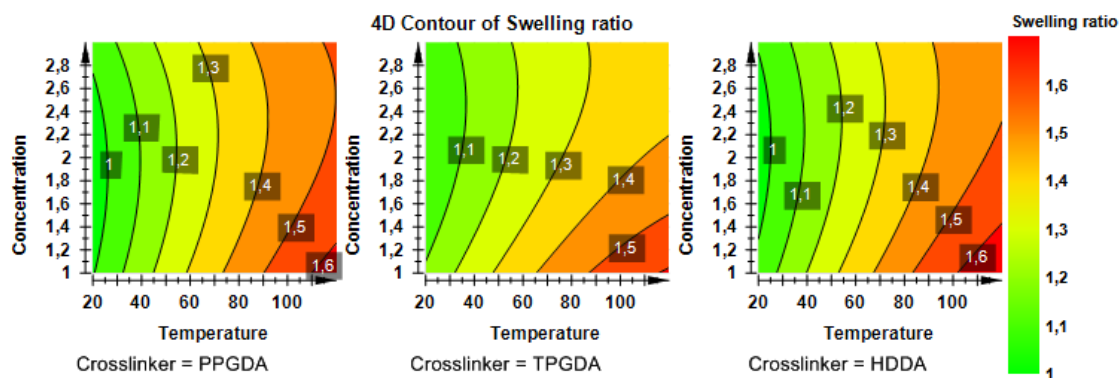


Figure (IV.18) : Courbes iso-réponses du taux de gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)/5CB obtenues par le plan D-Optimal.

IV.4.3 Comparaison des deux plans d'expériences CCF et D-Optimal

Le plan d'expériences CCF utilise une matrice composite comportant le facteur agent réticulant indépendant l'un de l'autre, c'est-à-dire, les diagrammes R2 et Q2 et les courbes de la normalité des résidus ainsi que les graphes d'adéquation sont présentés séparément pour chaque agent réticulant PPGDA, TPGDA et HDDA. De même, les diagrammes des effets des facteurs sont aussi présentés séparément. Dans ce cas de plan d'expériences, on peut facilement comparer les facteurs température et concentration, ainsi que leurs interactions pour chaque réticulant.

Le plan D-Optimal présente tous les graphes cités ci-dessus regroupés en un seul graphe, donc la qualité descriptive et prédictive de ce modèle ne met pas en valeur cette dernière en fonction de chaque réticulant. Par ailleurs, dans ce modèle d'optimisation, on peut observer que les effets des facteurs Réticulant(PPGDA), Réticulant(TPGDA) et Réticulant(HDDA) sont négligeable, cela traduit qu'aucun réticulant n'est influant. Donc, le modèle CCF présente mieux l'étude du taux de gonflement par rapport au D-Optimal.

IV.5 Optimisation du taux de gonflement des réseaux poly (HBMA-co-EHA/Réticulant) dans les solvants organiques en fonction de la concentration et de la nature de l'agent réticulant

Dans cette partie d'étude, deux facteurs qualitatifs rentrent en jeu, à savoir la nature de l'agent réticulant et du solvant. Le type de plan d'expériences mis en œuvre dans un tel contexte est fondamentalement différent des autres configurations étudiées jusqu'à présent. Le plan d'expériences choisi est le plan factoriel à deux facteurs et à trois niveaux utilisant la méthode de « screening », nommée la technique de criblage. Cette méthode est mise à profit pour explorer un domaine expérimental inconnu. Les plans sont alors conçus de manière à isoler les facteurs influents en examinant les effets principaux de ces facteurs. La technique de criblage se nomme également la technique principale des effets. A partir de cette méthode, nous pouvons confronter nos résultats expérimentaux à ceux prédits par le modèle utilisé.

IV.5.1 Cas du plan L9 niveau 3 modèle linéaire

IV.5.1.1 Analyse globale du système

Le plan d'expériences choisi dans notre logiciel MODDE 9.1 est le L9 niveau 3 modèle linéaire. La méthode de screening avec un mode de fit LMR est utilisée. Les facteurs utilisés et leurs niveaux choisis sont représentés dans le tableau (IV.10) suivant :

Variables	Facteurs	Niveaux		
		-1	0	+1
X_1	U_1 : Concentration (%)	1	2	3
X_2	U_2 : Nature du réticulant	PPGDA	TPGDA	HDDA

Tableau (IV.10) : Niveaux choisis pour les deux facteurs.

La concentration en agent réticulant, notée X_1 , est choisie comme premier facteur et la nature de l'agent réticulant, notée X_2 , comme deuxième facteur (facteur qualitatif). Les expériences ont été réalisées à la température ambiante.

En utilisant les résultats expérimentaux du taux de gonflement, lorsque les systèmes copolymères/solvant sont dans leurs états d'équilibres thermodynamiques (voir figures III.15-23 du chapitre III), nous avons rempli la colonne 7 des tableaux (IV.11) donnés par le logiciel MODDE 9.1.

Exp N°	Concentration	Réticulant	Taux de gonflement		
			Ethanol	Méthanol	Cyclohexane
1	1	PPGDA	443.71	384,61	77.96
2	1	TPGDA	250.43	191.50	82.83
3	1	HDDA	281.60	213.40	82.91
4	2	PPGDA	349,05	277.83	57.68
5	2	TPGDA	213,55	158,78	72.27
6	2	HDDA	127,18	111.02	59.98
7	3	PPGDA	280.83	208.33	43.08
8	3	TPGDA	154.48	94.36	68.84
9	3	HDDA	90.06	84.86	51.27
10	2	PPGDA	349,07	277.83	57.68
11	2	PPGDA	349,03	277.85	57.69
12	2	PPGDA	349,05	277.84	57.67

Tableau (IV.11) : Plan d'expériences en valeurs réelles fournie par le plan L9 niveau 3 dans le cas de l'éthanol, méthanol et cyclohexane.

IV.5.1.2 Analyse statistique des résultats

Dans un premier temps, nous récupérons les coefficients R^2 , $R^2_{ajusté}$ et $R^2_{prédictif}$ (ou Q^2) donnés par le logiciel (Tableau (IV.12)) pour pouvoir juger de la qualité descriptive et prédictive du modèle utilisé.

	R2	R2 Adj.	Q2	SDY	RSD	N	Validité du modèle	Reproductibilité
Ethanol	0.960026	0.945036	0.867099	106.599	24.9917	12	- 0.2	1
Méthanol	0.964821	0.951629	0.901512	90.7466	19.9583	12	- 0.2	1
Cyclohexane	0.898923	0.861019	0.667576	12.7	4.73459	12	- 0.2	1

Tableau (IV.12) : Qualité descriptive et prédictive du modèle.

On peut constater que les résultats statistiques présentent une qualité moyenne, puisque les valeurs de R2, R2_{ajusté} et R2_{prédictif} ne sont très proches de 1, en particulier dans le cas du cyclohexane.

Pour vérifier les résultats obtenus, nous les représentons sous forme d'histogrammes. La figure (IV.19) illustre les valeurs de R2, Q2, la validité du modèle et la reproductibilité sous forme d'histogrammes. On voit clairement que le réseau gonflé dans le cyclohexane présente un R2 et un Q2 de mauvaise qualité. Pour remédier à ce problème, nous allons faire une analyse statistique des résidus pour identifier les expériences atypiques.

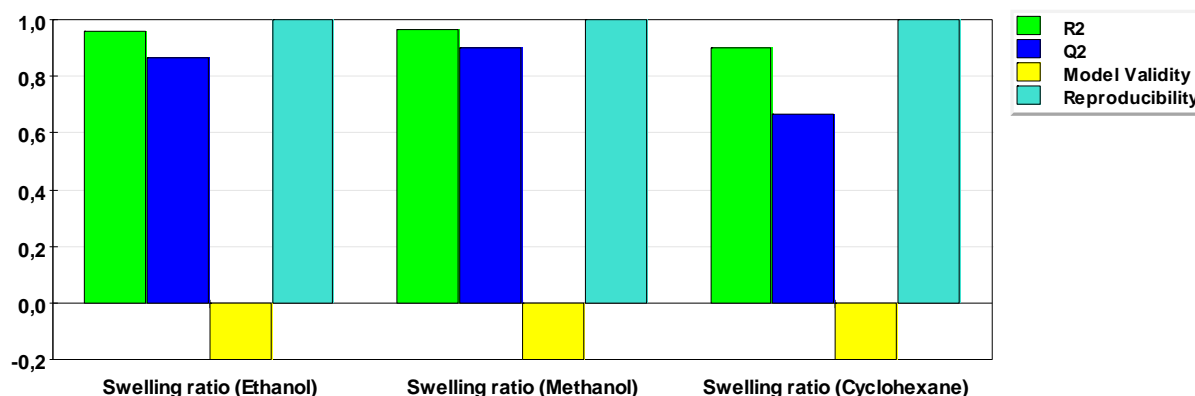


Figure (IV.19) : Diagrammes R2 et Q2 des systèmes poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)/Solvants organiques.

IV.5.1.3 Analyse statistique des résidus

Les figures (IV.20) représentent la normalité des résidus pour les réseaux de poly(HBMA-co-EHA/PPGDA), poly(HBMA-co-EHA/TPGDA) et poly(HBMA-co-EHA/HDDA) dans le cas de l'éthanol, méthanol et cyclohexane.

L'analyse de la figure concernant le solvant éthanol, montre qu'il existe deux expériences atypiques qui correspondent aux points n°3 qui correspondent aux poly(HBMA-co-EHA/1%HDDA). De même, dans le cas du méthanol, l'expérience n°1 qui correspondent aux poly(HBMA-co-EHA/1%PPGDA)est atypique . Enfin, pour le cyclohexane, l'expérience n° 8 qui correspondent au poly(HBMA-co-EHA/3%TPGDA) est atypique.

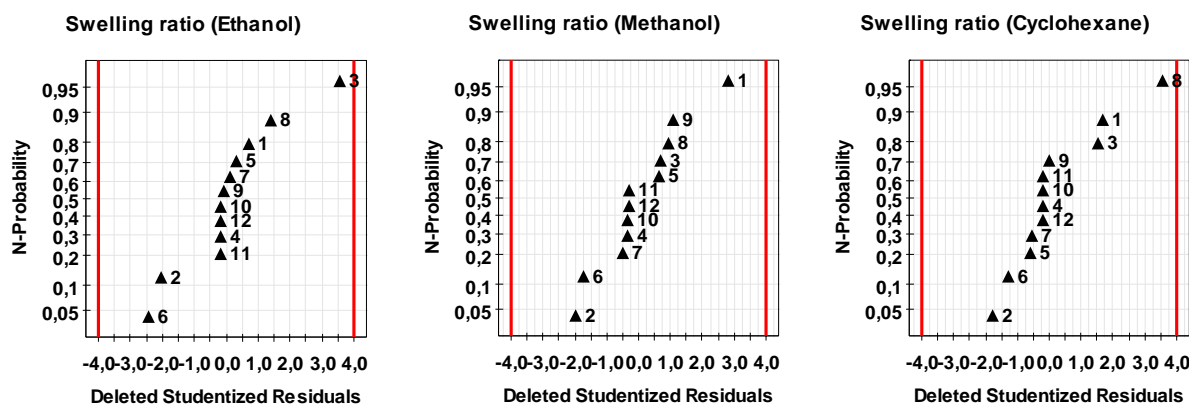


Figure (IV.20) : Normalité des résidus du poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) gonflés dans l'éthanol, méthanol et cyclohexane.

IV.5.1.4 Analyse statistique des résultats après désactivation des expériences atypiques

Les expériences atypiques sont désactivées dans la matrice d'expériences, ensuite, une autre analyse est pratiquée afin d'obtenir des expériences normalement distribuées. Nous récupérons les coefficients R2, R2ajusté et R2prédictif (ou Q2) donnés par le logiciel (Tableau (IV.13)) pour pouvoir juger de la qualité descriptive et prédictive du modèle utilisé après désactivation.

	R2	R2 Adj.	Q2	SDY	RSD	N	Validité du modèle	Reproductibilité
Ethanol	0.995339	0.993008	0.982577	100.675	8.1828	12	- 0.2	1
Méthanol	0.974432	0.963474	0.915057	76.7466	14.621	12	- 0.2	1
Cyclohexane	0.963745	0.948207	0.875755	13.2297	3.01083	12	- 0.2	1

Tableau (IV.13) : Qualité descriptive et prédictive du modèle après désactivation.

Les diagrammes R2 et Q2 sont illustrés sous forme d'histogrammes sur la figure (IV.21). D'après le tableau (IV.16) et la figure (IV.21), on constate une nette amélioration des paramètres statistiques.

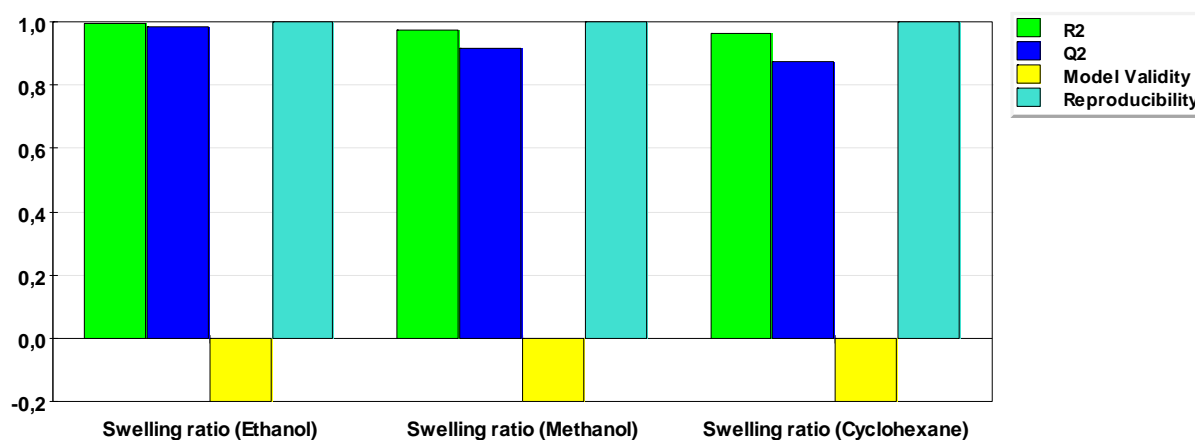


Figure (IV.21) : Diagrammes R2 et Q2 des systèmes poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)/Solvants organiques.

La figure (IV.22) représente les valeurs prédites par le logiciel et les valeurs expérimentales, après désactivation des expériences atypiques. On observe une bonne linéarité, indiquant une excellente corrélation entre l'expérience et le modèle mathématique avec des valeurs de $R^2 \approx 1$.

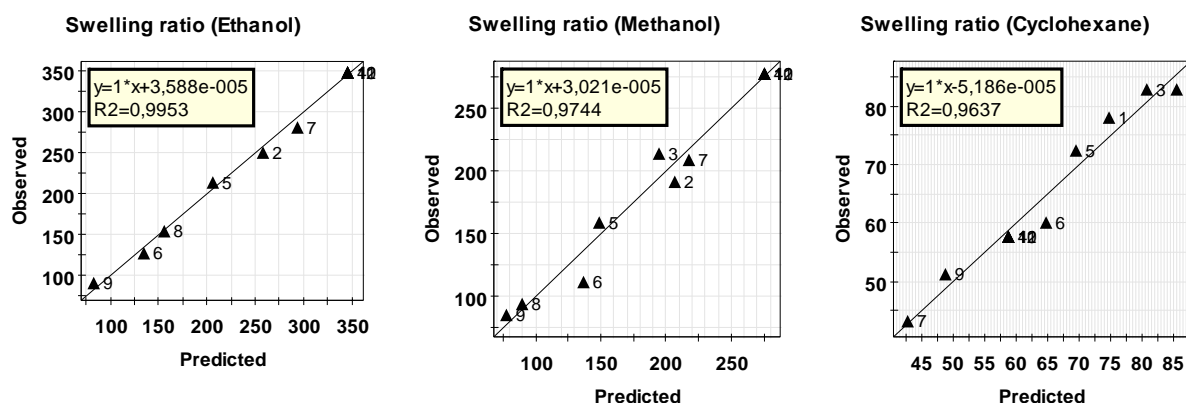


Figure (IV.22) : Graphe d'adéquation du modèle du taux de gonflement des copolymères poly (HBMA-co-EHA/Réticulant) gonflés dans l'éthanol.

IV.5.1.5 Analyse des coefficients

Les figures (IV.23) illustrent sous forme d'histogrammes, les diagrammes des effets des coefficients et de leurs interactions sur toutes les réponses pour les trois solvants.

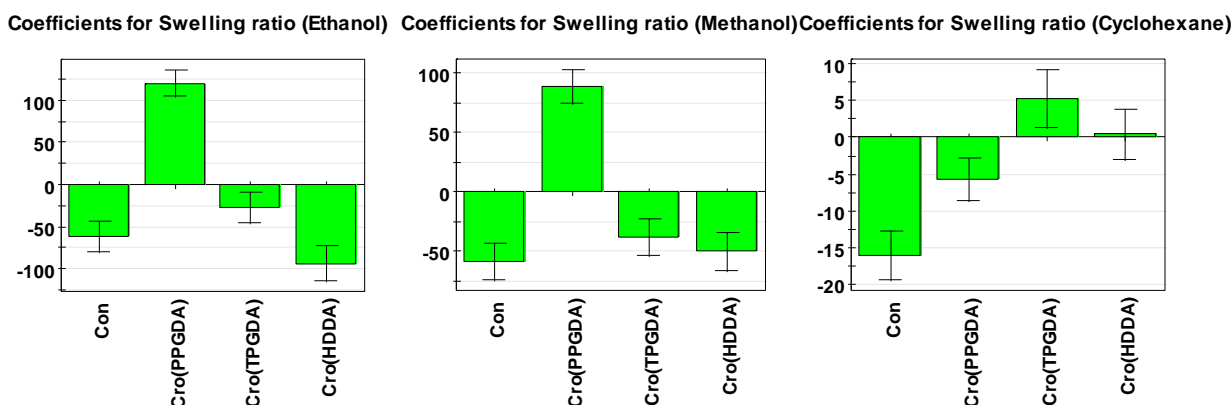


Figure (IV.23) : Diagrammes des effets des coefficients sur le taux gonflement des systèmes poly(HBMA-co-EHA/réticulant)/Ethanol.

On peut constater que tous les coefficients sont influents sur le taux de gonflement, sauf l'effet du réticulant(HDDA) dans le cas du système poly(HBMA-co-EHA/HDDA)/Cyclohexane.

L'effet le plus important correspond au copolymère réticulé avec le PPGDA pour les deux solvants éthanol et méthanol avec des valeurs de 116.858 et 88.890 respectivement. Par ailleurs, l'effet du coefficient Concentration est plus important dans le cas du réseau gonflé dans le méthanol, suivi de l'éthanol, puis le cyclohexane, de valeurs -58.601, -51.298 et -15.955 respectivement. Ces résultats montrent un bon accord théoriques avec ceux trouvés expérimentalement (voire les figures (III.27), (III.28) et (III.29) du chapitre III).

On peut conclure que le choix de ce plan nous a permis de donner des faibles résultats de la qualité prédictive du modèle R2, Q2 (R2prédictif) d'après nos résultats confirment bien des résultats d'études similaires à ceux trouvés par Rai. et al [17] qui ont montré que le Q2 ne doit pas être inférieur à 75% .

Le tableau (voir annexe 3.3 page 173) représente les valeurs optimales prédites et expérimentales du taux de gonflement des trois copolymères poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) gonflées dans les trois solvants. L'optimum du taux de gonflement obtenu à l'aide du plan L9 niveau 3 modèle linéaire conduit à des valeurs qui sont en bon accord avec l'expérience, surtout dans le cas du cyclohexane.

IV.5.2 Cas du plan D-optimal modèle quadratique pour deux facteurs

IV.5.2.1 Matrice d'expériences en valeurs réelles

Pour étudier les interactions entre les facteurs d'entrée, à savoir la concentration et la nature de la réticulation , nous avons choisie le plan D-optimal modèle quadratique (mode de fit MLR). Les tableaux (IV.14) et (IV.15) représentent les facteurs et leurs niveaux choisis, ainsi que les valeurs du taux de gonflement pour les trois concentrations 1, 2 et 3% des différents réticulants dans les trois solvants éthanol, méthanol et cyclohexane.

Variables	Facteurs	Niveaux		
		-1	0	+1
X_1	U_1 : Concentration (%)	1	2	3
X_2	U_2 : Nature de réticulation	PPGDA	TPGDA	HDDA

Tableau (IV.14) : Niveaux choisis pour les deux facteurs.

Exp N°	Concentration	Réticulant	Taux de gonflement		
			Ethanol	Méthanol	Cyclohexane
1	1	PPGDA	443.71	384.61	77.96
2	3	PPGDA	280.82	208.33	43.08
3	2	PPGDA	349.05	277.83	57.68
4	2	PPGDA	349.04	277.82	57.67
5	1	TPGDA	250.43	191.50	82.83
6	3	TPGDA	154.48	94.36	68.84
7	3	TPGDA	154.49	94.37	68.83
8	2	TPGDA	213.55	158.78	72.27
9	2	TPGDA	213.54	158.77	72.26
10	1	HDDA	281.60	213.40	82.91
11	1	HDDA	281.61	213.41	82.92
12	3	HDDA	90.06	84.86	51.27
13	3	HDDA	90.07	84.87	51.28
14	2	HDDA	127.17	111.02	59.99
15	2	HDDA	127.23	111.03	60.00
16	2	HDDA	127.22	111.04	60.01

Tableau (IV.15) : Plan d'expériences D-optimal modèle quadratique en valeurs réelles fournie par le logiciel MODDE 9.1 dans le cas de l'éthanol, méthanol et cyclohexane.

IV.5.2.2 Analyse statistique des résidus

Nous récupérons dans un premier temps, les coefficients R2, R2ajusté et R2prédictif (ou Q2) donnés par le logiciel (Tableau (IV.16)) pour pouvoir juger de la qualité descriptive et prédictive du modèle utilisé.

	R2	R2 Adj.	Q2	SDY	RSD	N	Validité du modèle	Reproductibilité
Ethanol	0.962106	0.94316	0.916551	104.505	24.9153	13	- 0.2	1
Méthanol	0.971969	0.957954	0.916409	86.1916	17.6737	13	- 0.2	1
Cyclohexane	0.95256	0.928841	0.864492	12.3728	3.30053	13	- 0.2	1

Tableau (IV.16) : Qualité descriptive et prédictive du modèle.

Les résultats obtenus montrent des valeurs de R2 et Q2 proche de 1, ce montre un bon d'ajustement entre les valeurs prédites et celles expérimentales. Pour vérifier s'ils existent des expériences atypiques, les figures (IV.24) représentent la normalité des résidus du plan D-Optimal pour les poly(HBMA-co-EHA) réticulés avec le PPGDA, le TPGDA et le HDDA et gonflés dans le cas des solvants éthanol, méthanol et cyclohexane. L'analyse de ces trois figures montre qu'il n'existe aucune expérience atypique.

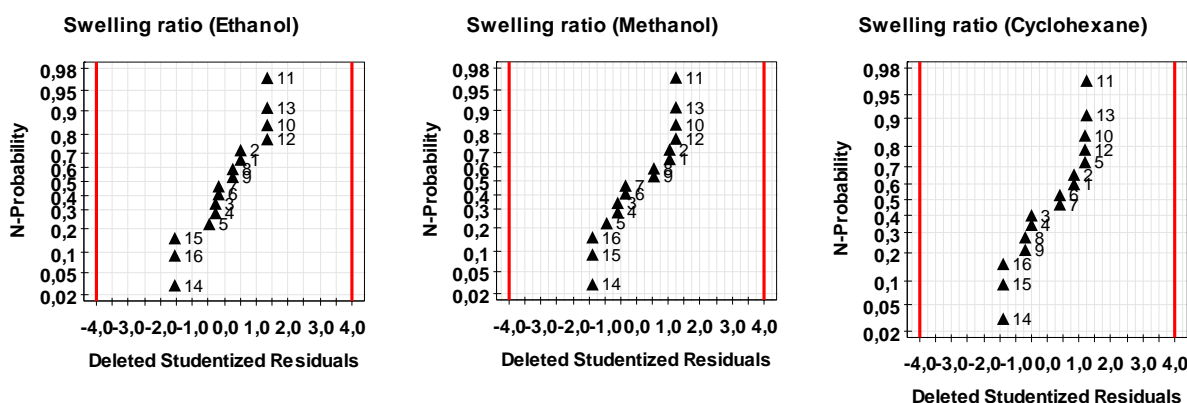


Figure (IV.24) : Normalité des résidus des poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) dans le cas des trois solvants.

Les courbes d'adéquation des modèles dans le cas des poly(HBMA-co-EHA) réticulés avec le PPGDA, le TPGDA et le HDDA gonflés dans l'éthanol, le méthanol et le cyclohexane sont représentées sur les figures (IV.25).

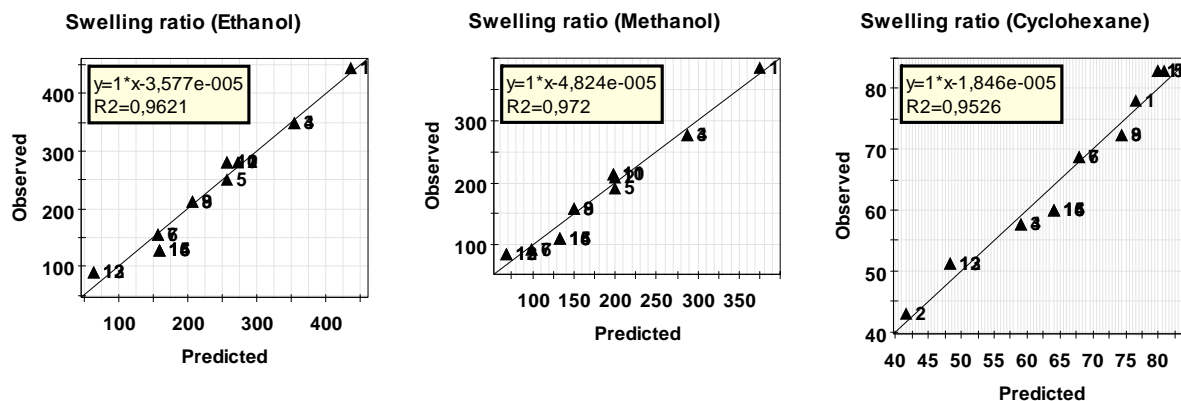


Figure (IV.25) : Courbe d'adéquation du modèle des poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) dans le cas des trois solvants.

L'analyse minutieuse des figures (IV.24) et (IV.25) montre que les expériences n°14, 15 et 16 sont atypiques. Après désactivation de ces expériences, on relance le logiciel qui nous fournit les résultats suivants (voir tableau IV.17).

	R2	R2 Adj.	Q2	SDY	RSD	N	Validité du modèle	Reproductibilité
Ethanol	0.997601	0.995888	0.98298	104.651	6.71099	13	- 0.2	1
Méthanol	0.993461	0.98879	0.953775	8896.9193	197.52045	13	- 0.2	1
Cyclohexane	0.989613	0.982194	0.934538	13.4773	1.79839	13	- 0.2	1

Tableau (IV.17) : Qualité descriptive et prédictive du modèle après désactivation.

IV.5.2.3 Analyse des coefficients

Pour savoir quels sont les effets (facteurs et interactions) les plus influents sur le taux de gonflement et quel est l'effet le plus important, nous présentons leurs valeurs sous forme de courbes d'histogrammes (voir figures (IV.26)).

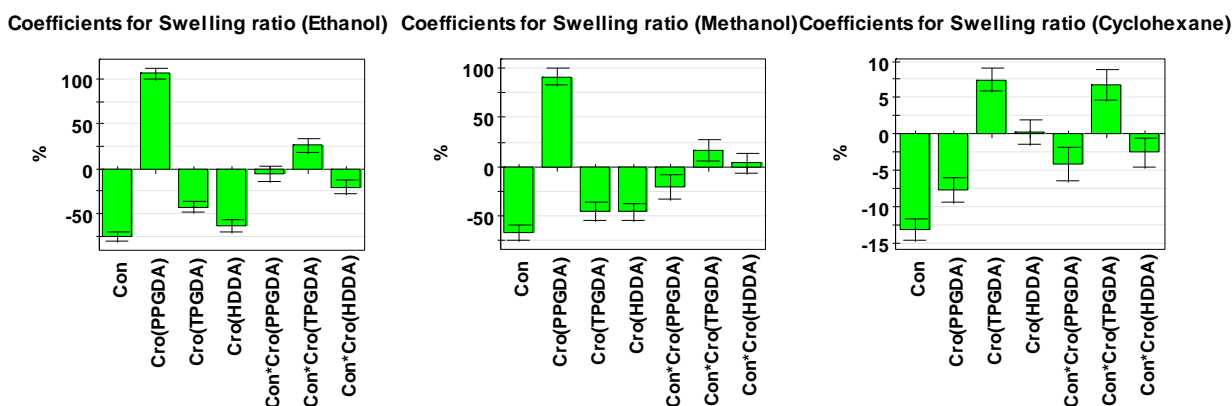


Figure (IV.26) : Diagrammes des facteurs agissant sur le taux de gonflement des poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) dans le cas des trois solvants.

L'analyse de ces trois figures montre que l'effet le plus important est celui du Réticulant(PPGDA) dans le cas de l'éthanol pour une valeur de 106.089%, suivi du méthanol d'une valeur de 91.8126% et enfin du cyclohexane avec -7.73369%. Ce résultat confirme celui trouvé dans le chapitre III, tels que l'éthanol est un bon solvant, le méthanol est solvant moyen et le cyclohexane est un mauvais solvant.

De même, l'effet de la concentration est le plus important dans le cas de l'éthanol avec une valeur de -75.4186, suivi du méthanol pour une valeur de -18.6951, puis celle du cyclohexane de -13.2484. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans le chapitre III.

Par ailleurs, les effets des interactions Concentration*Réticulant(PPGDA) pour l'éthanol et Concentration*Réticulant(HDDA) pour le méthanol sont négligeable. En plus, l'effet du Réticulant(HDDA) est négligeable pour le cyclohexane.

IV.5.2.4 Analyse de l'effet des interactions

La figure (IV.27) illustre les courbes d'interaction entre les différents agents réticulant. Dans le cas de l'éthanol, on constate qu'il existe une faible interaction entre les agents réticulant PPGDA et TPGDA, car les droites sont presque parallèles. Par contre, il existe une forte interaction entre les agents réticulant TPGDA et HDDA, en particulier pour la concentration de 1.5%, puisque les droites se croisent.

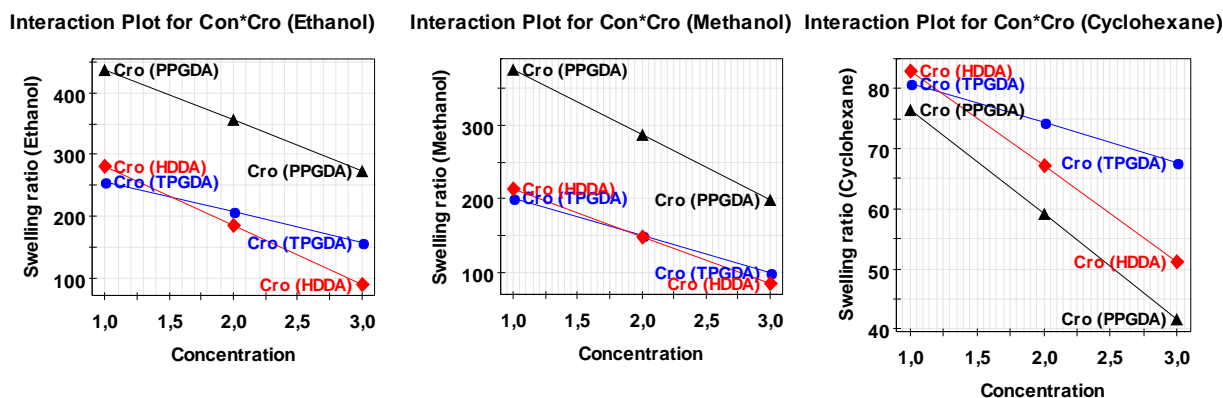


Figure (IV.27) : Courbes d'interaction du taux de gonflement des poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cas des trois solvants.

Dans le cas du méthanol, on constate une faible interaction entre les agents réticulant PPGDA et TPGDA, et une forte interaction entre les agents réticulant TPGDA et HDDA. Dans ce dernier cas, l'interaction est forte en particulier autour de 2.8% en agent réticulant où les deux droites se coupent. Enfin, dans le cas du cyclohexane, l'interaction entre les agents réticulant PPGDA et HDDA est faible, mais très importante entre le TPGDA et le HDDA, où les droites s'interfèrent autour de 1.2% en agent réticulant.

IV.5.2.5 Tableau récapitulatif des résultats

Le tableau récapitulatif des résultats (voir annexe 4.3 page 178) représente les valeurs optimales et expérimentales du taux de gonflement des trois copolymères poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)

gonflés dans les trois solvants. L'optimum du taux de gonflement obtenu à l'aide du plan D-optimal modèle quadratique par la représentation de la prédiction de Wizard conduit à des valeurs très proches de celles expérimentales. Les valeurs optimales trouvées par ce plan confirment bien les résultats du chapitre III (voire figures III-27.a, figures III-28.a et figures III-29.a).

IV.5.2.6 Comparaison des deux plans d'expériences L9 niveau 3 et D-Optimal

L'analyse de ces deux plans d'expériences a montré que le plan D-Optimal est plus efficace que le L9 niveau 3. Tout d'abord, l'analyse de la normalité des résidus du plan L9 niveau 3 a montré qu'il existe une expérience atypique dans chaque cas de solvant, alors que le plan D-Optimal n'a montré aucune expérience atypique. Après désactivation des expériences atypiques, le graphe d'adéquation présente toujours une mauvaise linéarité des résultats expérimentaux et prédits dans le cas du méthanol.

Par ailleurs, le plan L9 niveau 3 ne peut pas présenter les interactions dans l'analyse des coefficients du modèle, alors que le plan D-Optimal les présente correctement. En outre, les résultats prédits par le plan D-Optimal sont très proche de ceux obtenus expérimentalement, alors que ceux prédits par le plan L9 niveau 3 sont légèrement différents.

IV.5.3 Plan Full Fac à deux facteurs à trois niveaux

IV.5.3.1 Matrice d'expériences en valeurs codées

Pour mieux vérifier les effets d'interaction entre les facteurs d'entrée, la concentration et la nature de réticulation et de vérifier les expériences atypiques, que nous n'avons pas pu les obtenir avec le plan D-optimal, nous avons choisie le plan Full Fac deux facteurs à trois niveaux. Le tableau (IV.18) représente les valeurs des facteurs codées et reels de la concentration et de la nature de réticulation des copolymères gonflés dans les trois solvants organiques, tandis que les tableaux (IV.19) représentent la matrice d'expériences obtenu par ce plan. Les trois matrices sont données par le logiciel MOODE 9.1 en utilisant la méthode de Screening avec un mode de fit MLR.

Variables	Factures	Niveaux		
		-1	0	+1
X_1	U_1 : Concentration (%)	1	2	3
X_2	U_2 : Nature de réticulation	PPGDA	TPGDA	HDDA

Tableau (IV.18) : Niveaux choisis pour les deux facteurs.

Exp N°	Concentration	Réticulant	Taux de gonflement		
			Ethanol	Méthanol	Cyclohexane
1	1	PPGDA	443.71	384.61	77.96
2	2	PPGDA	349.05	277.83	57.68
3	3	PPGDA	280.83	208.33	43.08
4	1	TPGDA	250.43	191.50	82.83
5	2	TPGDA	213.55	158.78	72.27
6	3	TPGDA	154.48	94.36	68.84
7	1	HDDA	281.60	213.40	82.91
8	2	HDDA	127.18	111.02	59.98
9	3	HDDA	90.05	84.86	51.27
10	2	PPGDA	349.04	277.82	57.67
11	2	PPGDA	349.05	277.84	57.69
12	2	PPGDA	349.03	277.83	57.68

Tableau (IV.19) : Plan d'expériences en valeurs réelles fournie par le plan Full Fac à deux facteurs dans le cas des trois solvants.

IV.5.3.2 Analyse statistique des résidus

Nous récupérons dans un premier temps, les coefficients R2, R2ajusté et R2prédictif (ou Q2) donnés par le logiciel (Tableau (IV.20)) pour pouvoir juger de la qualité descriptive et prédictive du modèle utilisé.

	R2	R2 Adj.	Q2	SDY	RSD	N	Validité du modèle	Reproductibilité
Ethanol	0.979094	0.961672	0.852993	106.648	20.8790	12	- 0.2	1
Méthanol	0.982339	0.967622	0.885926	90.7447	16.3286	12	- 0.2	1
Cyclohexane	0.969248	0.943621	0.782288	12.700	3.01553	12	- 0.2	1

Tableau (IV.20) : Qualité descriptive et prédictive du modèle.

Les résultats de R2 et R2Ajusté sont bons, mais Q2 est faible et surtout pour le cyclohexane. La représentation de la normalité est toujours nécessaire pour vérifier s'il existe des expériences atypiques ou non.

Pour mieux observer le problème, on représente sur la figure (IV.28) la normalité des résidus du taux de gonflement des poly(HBMA-co-EHA) réticulés avec le PPGDA, le TPGDA et le HDDA dans le cas des trois solvants. L'analyse de ces trois figures montre qu'il n'existe aucune expérience atypique.

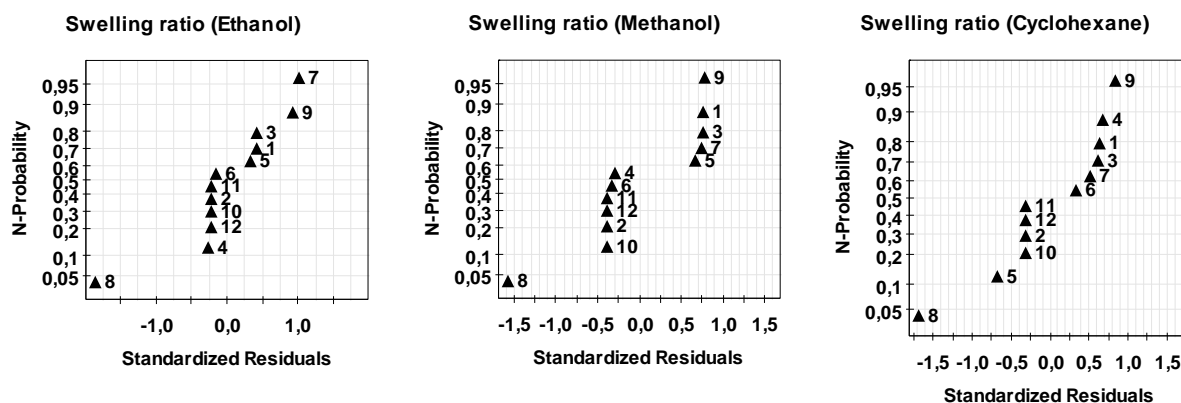


Figure (IV.28) : Normalité des résidus des poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cas des trois solvants.

Les figures (IV.29) illustrent les courbes d'adéquation du modèle pour les trois copolymères. À la lumière de l'analyse de ses courbes, on constate que tous les points expérimentaux sont bien alignés, et ce pour les trois solvants.

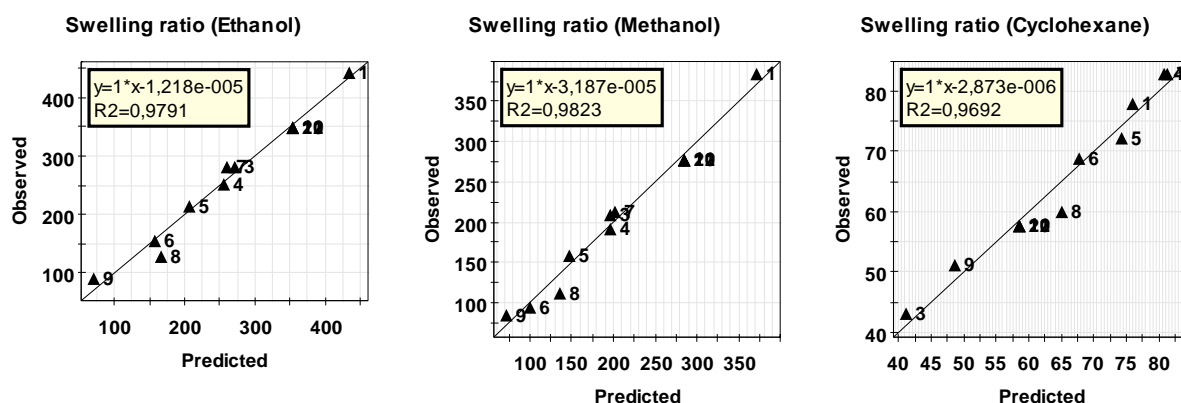


Figure (IV.29) : Graphes d'adéquation du modèle des poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cas des trois solvants.

IV.5.3.3 Analyse des coefficients

Les effets (facteurs et interactions) les plus influents sur le taux de gonflement sont représentés sur les figures (IV.30).

On constate que, dans le cas de la concentration, l'effet le plus important est celui de l'éthanol pour la valeur de -56.6339, suivi du méthanol avec une valeur de -53.3764, puis celui du cyclohexane avec une valeur de -10.6439. L'effet de la réticulation PPGDA est positive pour l'éthanol et le méthanol, tandis qu'il est négatif pour le cyclohexane. Ce résultat montre que cet effet est proportionnel pour les deux solvants est inversement pour le troisième solvant, ce qui montre que ce dernier est un mauvais solvant pour le réseau réticulé avec le PPGDA.

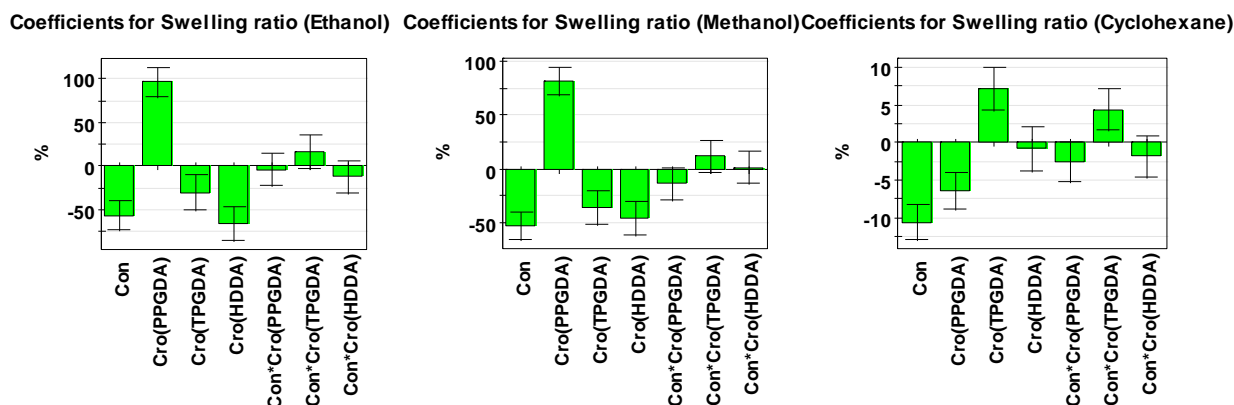


Figure (IV.30) : Diagrammes des effets des facteurs influents sur le taux de gonflement des poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cas des trois solvants, après désactivation.

Le tableau (IV-21) regroupe les valeurs de tous les effets, dans le cas des trois solvants.

	Ethanol		Méthanol		Cyclohexane	
	Effet	P	Effet	P	Effet	P
Con	-56.6359	0.0001468	-53.3764	5.1107e-5	-10.64390	4.29901e-5
Réti(PPGDA)	96.5569	8.73229e-6	81.8231	5.4592e-6	-6.384850	0.0007137
Réti(TPGDA)	-30.4126	0.00977567	-35.9974	0.0013308	7.20999	0.0008713
Réti(HDDA)	-66.1442	0.0001892	-45.8257	0.00036884	-0.82514	0.5101100
Con*Réti(PPGDA)	-4.09167	0.614692	-13.5213	0.0661254	-2.566100	0.0607319
Con*Réti(TPGDA)	16.6504	0.0741211	11.9975	0.0937522	4.4251300	0.00733446
Con*Réti(HDDA)	-12.5588	0.154462	1.52379	0.808926	-1.859030	0.1460680

Tableau (IV.21) : Effets des coefficients du taux de gonflement des poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans les trois solvants.

L'analyse de ce tableau montre les effets des interactions Con*Réti(PPGDA), Con*Réti(TPGDA) et Con*Réti(HDDA) sont négligeable (valeurs en rouge) pour l'éthanol et le méthanol. Par ailleurs, les effets des interactions Réti(HDDA), Con*Réti(PPGDA) et Con*Réti(HDDA) sont négligeable pour le cyclohexane.

IV.5.3.4 Analyse de l'effet des interactions

Les figures (IV.31) illustrent les effets des interactions entre les deux facteurs concentration et nature de l'agent réticulant, dans le cas des trois solvants.

On remarque bien la présence d'une forte interaction entre les facteurs Con*Réti(TPGDA) et Con*Réti(HDDA) pour une faible concentration et pour les trois solvants.

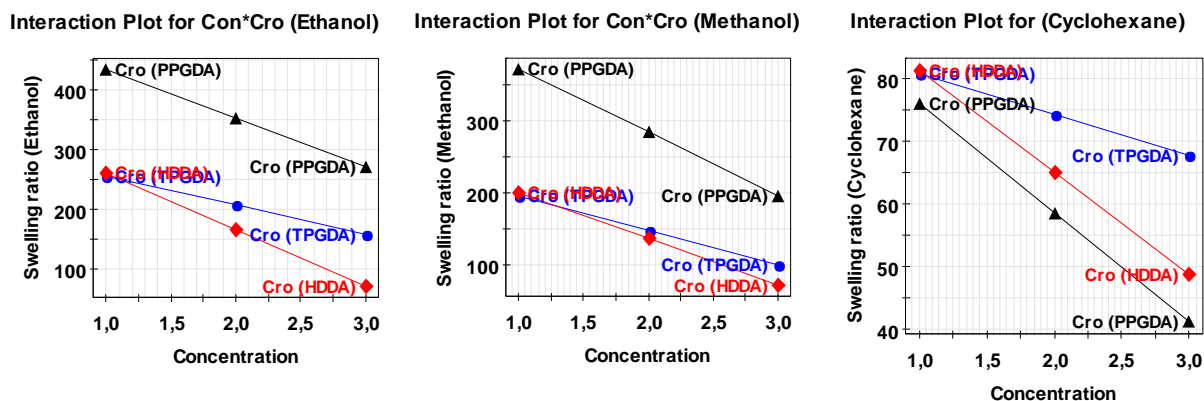


Figure (IV.31) : Courbes d'interaction des facteurs agissant sur le taux de gonflement des poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cas des trois solvants.

Le tableau (VI.22) représente les valeurs prédites et expérimentales du taux de gonflement des trois copolymères poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) gonflés dans les trois solvants.

Copolymère	Solvant	Concentration (%)	Taux de gonflement (%)	
poly(HBMA-co-EHA/PPGDA)	Ethanol	1	443.71	434.935
	Methanol	1	384.61	372.170
	Cyclohexane	1	77.96	76.0465
poly(HBMA-co-EHA/TPGDA)	Ethanol	1	250.43	255.893
	Methanol	1	191.51	196.224
	Cyclohexane	1	82.83	80.8139
poly(HBMA-co-EHA/HDDA)	Ethanol	1	213.41	206.842
	Methanol	1	212.58	201.251
	Cyclohexane	1	82.91	81.3608

Tableau (IV.22) : Optimum du taux de gonflement obtenus par le plan Full Fac niveau 3.

L'analyse de ce tableau montre des résultats du taux de gonflement obtenus par le modèle sont en bon accord avec l'expérience. Donc on peut dire que ce plan convient bien pour le calcul du taux de gonflement des systèmes de poly(HBMA-co-EHA/Réticulant)/Solvant organique.

IV.5.3.5 Comparaison des plans D-Optimal et Full Fac à deux facteurs

L'analyse des plans D-Optimal et Full Fac à deux niveaux montre que les résultats de ces deux derniers sont similaires, donc ces deux plans sont en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

IV.5.4 Plan Full Fac trois facteurs à trois niveaux

IV.5.4.1 Matrice d'expériences en valeurs réelles

Dans le but d'étudier les effets d'interaction entre les facteurs d'entrée, la concentration et la nature de l'agent réticulant et nature du solvant, nous avons choisie le plan factoriel complet à trois niveaux pour pouvoir étudier les trois types des solvants. Le tableau (IV.23) représente les différents facteurs étudiés et leurs niveaux correspondants. Le tableau (IV.24) illustre la matrice

d'expérience de ce plan. La technique utilisée est la méthode de Screening avec le mode de fit PLS.

Variables	Facteurs	Niveaux		
		-1	0	+1
X_1	U_1 : Concentration (%)	1	2	3
X_2	U_2 : Nature de réticulation	PPGDA	TPGDA	HDDA
X_3	U_3 : Nature de solvant	Ethanol	Méthanol	Cyclohexane

Tableau (IV.23) : Niveaux choisis pour les trois facteurs.

Exp N°	Concentration (%)	Réticulant	Solvant	Taux de gonflement (%)
1	1	PPGDA	Ethanol	443.71
2	2	PPGDA	Ethanol	349.05
3	3	PPGDA	Ethanol	280.82
4	1	TPGDA	Ethanol	250.43
5	2	TPGDA	Ethanol	213.55
6	3	TPGDA	Ethanol	154.48
7	1	HDDA	Ethanol	281.60
8	2	HDDA	Ethanol	127.18
9	3	HDDA	Ethanol	90.05
10	1	PPGDA	Méthanol	384.61
11	2	PPGDA	Méthanol	277.83
12	3	PPGDA	Méthanol	208.33
13	1	TPGDA	Méthanol	191.50
14	2	TPGDA	Méthanol	158.78
15	3	TPGDA	Méthanol	94.36
16	1	HDDA	Méthanol	213.40
17	2	HDDA	Méthanol	111.02
18	3	HDDA	Méthanol	84.86
19	1	PPGDA	Cyclohexane	77.96
20	2	PPGDA	Cyclohexane	57.68
21	3	PPGDA	Cyclohexane	43.08
22	1	TPGDA	Cyclohexane	82.83
23	2	TPGDA	Cyclohexane	72.27
24	3	TPGDA	Cyclohexane	68.84
25	1	HDDA	Cyclohexane	82.81
26	2	HDDA	Cyclohexane	59.98
27	3	HDDA	Cyclohexane	51.27
28	2	PPGDA	Ethanol	349.05
29	2	PPGDA	Ethanol	349.04
30	2	PPGDA	Ethanol	349.06

Tableau (IV.24) : Plan d'expériences en valeurs réels fournie par le plan Full Fac niveau 3

IV.5.4.2 Analyse statistique des résidus

Les coefficients R2, R2ajusté et R2prédictif (ou Q2) donnés par le logiciel MODDE 9.1 sont récupérés dans le tableau (IV.25)) pour pouvoir juger de la qualité descriptive et prédictive du modèle utilisé.

R2	R2 Adj.	Q2	SDY	RSD	N	Validité du modèle	Reproductibilité
0.986948	0.976342	0.942817	119.502	18.3806	30	- 0.2	1

Tableau (IV.25) : Qualité descriptive et prédictive du modèle.

L'analyse de ce tableau montre la qualité descriptive et prédictive sont bons. Ensuite, on représente sur la figure (IV.32) la normalité des résidus pour chercher s'il existe des expériences atypiques. Cette figure montre qu'il n'existe aucune expérience atypique.

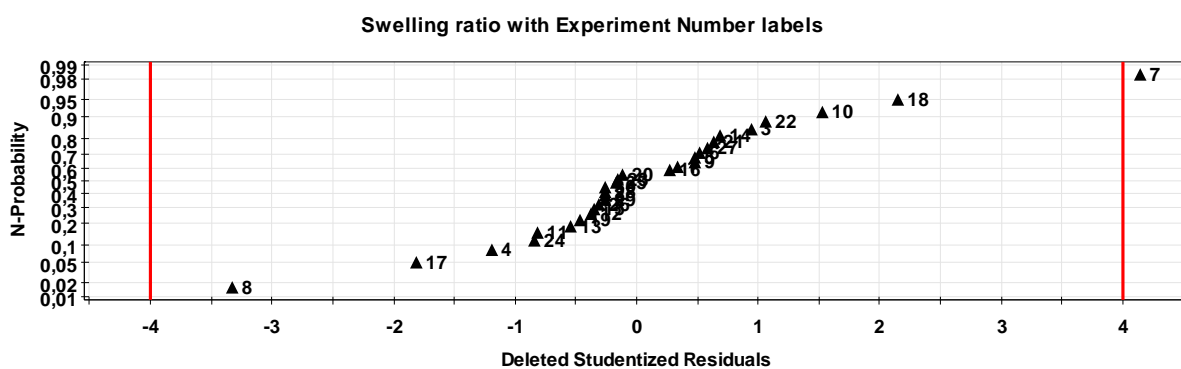


Figure (IV.32) : Normalité des résidus des poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cas des trois solvants obtenus par le plan Full Fac niveau 3.

La figure (IV.33) illustre la courbe d'adéquation. À la lumière de cette courbe, on constate que tous l'expérience n°7 est hors domaine. Donc, cette expérience est désactivée, puis l'analyse est relancée une deuxième fois. Le tableau (IV.26) représente le qualité descriptive et prédictive du modèle après désactivation.

R2	R2 Adj.	Q2	SDY	RSD	N	Validité du modèle	Reproductibilité
0.99376	0.988352	0.970239	120.201	12.9726	29	- 0.2	1

Tableau (IV.26) : Qualité descriptive et prédictive du modèle après désactivation.

La figure (IV.33) illustre le graphe d'adéquation du modèle des poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cas des trois solvants. On constate qu'il existe une bonne linéarité entre les valeurs expérimentales du taux de gonflement et celles prédites par le modèle utilisé.

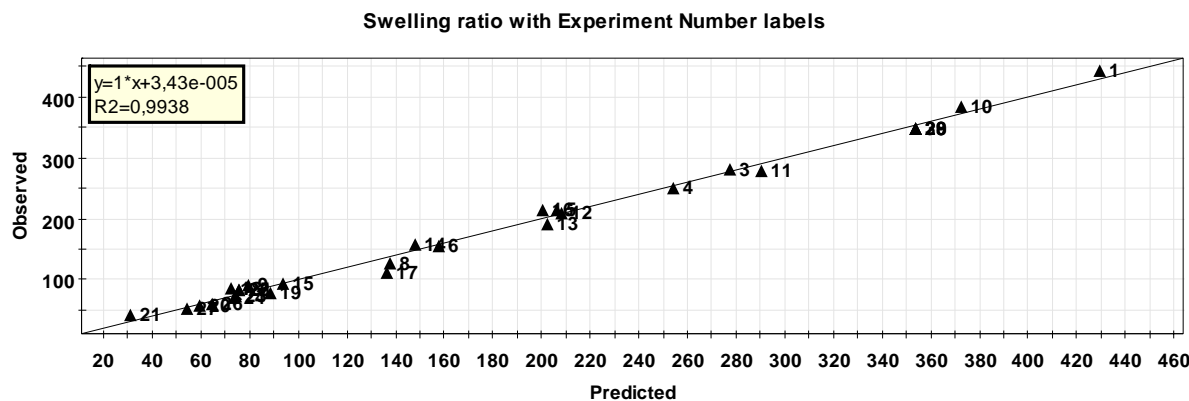


Figure (IV.33) : Graphe d'adéquation du modèle des poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans le cas des trois solvants.

IV.5.4.3 Analyse statistique des coefficients du modèle

La figure (IV.34) illustre les effets des coefficients de tous les facteurs, ainsi que leurs interactions. Le premier point à relever est que l'effet du Solvant(Ethanol) est beaucoup plus élevé (68.9538%) que celui du méthanol (28.1881%), alors que celui du cyclohexane (-97.1419%) est négatif indiquant un mauvais solvant. Ces résultats sont en bon accord avec l'expérience (voir chapitre III).

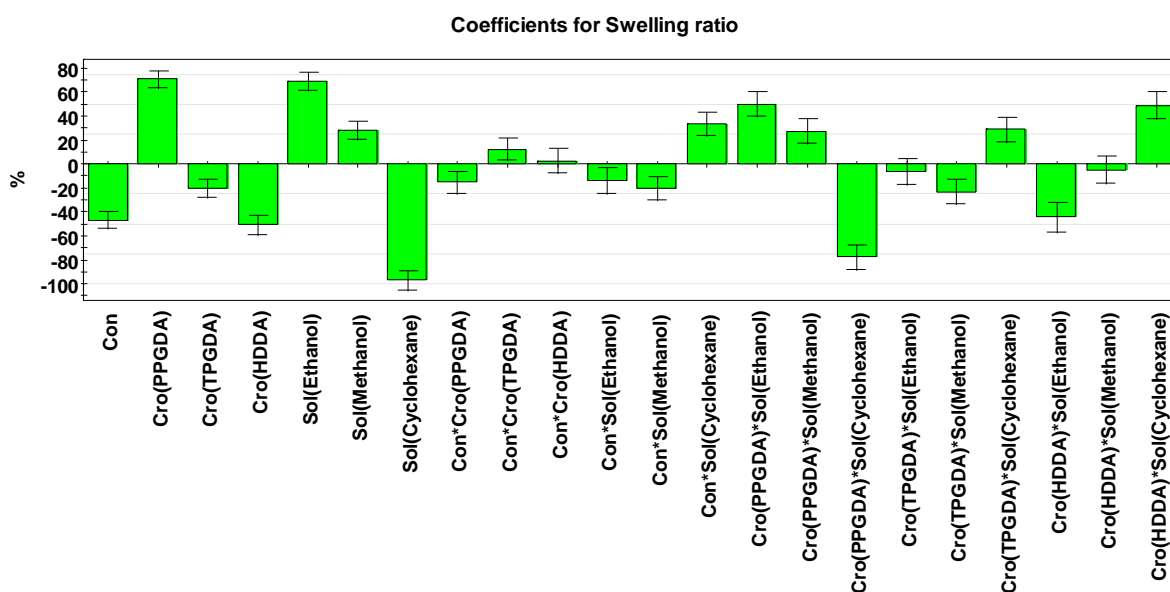


Figure (IV.34) : Diagrammes des coefficients du taux gonflement des poly(HBMA-co-EHA/réticulant) dans les trois solvants.

Le deuxième point concerne l'effet de la réticulation, où celui du PPGDA (70.9842%) est le plus élevé, suivie de celui du HDDA (-50.5446%), ensuite celui du TPGDA (-20.4396%). Le troisième point porte sur l'effet de la concentration ((-47.0381%) qui est inférieur à celui du réticulant(PPGDA), mais légèrement inférieur à celui du réticulant(HDDA). Ce type de plan nous a permis de mieux comparer l'effet de chaque facteur, que ce soit quantitatif ou qualitatif. Les

valeurs estimées des coefficients du modèle ainsi que la significativité, sont représentées dans le tableau de l'Annexe 6.2 (voir page 185).

IV.5.4.4 Tableau récapitulatif des résultats

Le tableau (voir annexe 6.3 page 186) représente les valeurs prédites et expérimentales du taux de gonflement des trois copolymères poly(HBMA-co-EHA/Réticulant) gonflés dans les trois solvants.

IV.5.4.5 Comparaison des deux plans Full Fac à deux et à trois niveaux

L'analyse des deux plans Full Fac à deux et à trois niveaux montre que le dernier plan présente les résultats globalement, alors que le premier plan les présente séparément, donc le premier plan illustre mieux les résultats expérimentaux.

IV.6 Conclusions

L'optimisation du taux de gonflement de nos copolymères dans le solvant cristal liquide 5CB et dans les solvants organiques a donc été étudiée en utilisant six plans d'expériences. On a pu obtenir une surface de réponse lorsque tous les facteurs d'entrées sont quantitatifs. En outre, si l'un des facteurs étant qualitatif, une représentation de la prédiction de Wizard des réponses est nécessaire pour déterminer l'optimum de cette dernière en fonction des facteurs étudiés.

Les deux plans CCF et D-optimal illustrent mieux le comportement du gonflement de ces copolymères dans le cristal liquide 5CB par la représentation de la surface de réponse. On peut constater que l'optimum tend vers les faibles concentrations et les températures plus élevées, et ce pour les trois copolymères.

On peut donc poursuivre l'optimisation de deux manières :

Les études sur le plan d'expériences de façon à étudier le système à plus faible concentration et à température plus élevée puisque notre microscope a été programmé à une température autour de la valeur 120°C, il faut donc augmenter la rampe de température de 2°C pour chaque 10 minutes au plus.

Dans le cas de gonflement des copolymères réticulées dans le cristal liquide 5CB. Il est important de diminuer la concentration de l'agent réticulation à une valeur 0.5%.

On va avoir un plan d'expérience CCF ou D-optimal à surface de réponse avec la représentation suivante :

-1 codée correspond au 0.5% et +1 codée correspond 1%, on pourrait fixer les niveaux -1 et +1 de la température 20°C et 120°C.

Le cas de gonflement des copolymères réticulées dans les trois solvants.

L'introduction des facteurs qualitative en jeu change la stratégie de travail, la méthode de Screening traite les production plot pour avoir confirmé les résultats et chercher quel est facteur qualitatif qu'influe bien avec les propriétés étudiées. En effet, le plan L9 niveau 3 modèle linéaire

ne confirme pas les résultats expérimentaux, or les plans D-optimal, les Full Fac confirment bien notre résultat expérimental.

La méthode des plans d'expériences facilite l'évaluation des effets des facteurs, la modélisation du processus et la prédiction du comportement de celui-ci dans un contexte d'utilisation industrielle. Le point de fonctionnement optimal prédit par le calcul qui coïncide avec la meilleure valeur trouvée expérimentalement. Dans d'autres cas la valeur optimale ne sera pas forcément dans un tel point particulier, d'où l'intérêt de disposer d'un modèle capable de la prédire. Il serait intéressant d'approfondir l'étude des interactions qui existent entre les différents facteurs. L'utilisation d'un dispositif expérimental plus versatile pourrait certainement apporter des éclaircissements intéressants concernant ces interactions, notamment celles entre les facteurs électriques et aérodynamiques.

Références

- [1] J. Goupy, & L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences, 3ème édition-Livre+ CD-Rom. Hachette (2006).
- [2] G. Allaire et M. Benaïm, Mathématiques & Applications, Editorial Board 2008–2011.
- [3] A. Poppe, *Micoelect. J.* **2015**, *46*, 1138-1151.
- [4] S. C. Chuang, Y. C. Hung, *Comp. Stat. & Data Anal.*, **2009**, *54*, 219-232.
- [5] Y. Wang, B. Xu, G. Sun, S. Yang, *IEEE Trans. Evol. Comp.*, **2017**, *21*, 665-680.
- [6] X. Peng, *et al. Energ. & Build.*, **2021**, *250*, 111296.
- [7] A. Jankovic, G. Chaudhary, F. Goia, *Energ. & Build.*, **2021**, *250*, 111298.
- [8] A. I. Khuri and J. A. Cornell, Response surface, design and analysis, 2nd edition, Marcel Dekker Inc., New York (1996).
- [9] W. Tinsson, Plans d'expériences: constructions et analyses statistiques, Springer, Editorial Board 2008–2011.
- [10] J. Goupy, Plans d'expériences pour surfaces de réponses, Dunod, Paris, (1999).
- [11] M. A. Hariri-Ardebili, *Francis & Taylor*, **2018**, *14*, 1641-1663.
- [12] H. Wang, *et al.*, *J. Chrom. A*, **2019**, *1589*, 10-17.
- [13] K. Boudjema, A. Badis, N. Moulai-Mostefa, *Environ. Technol.*, **2021**, *25*, 102202.
- [14] T. Orosz, K. Gado, M. Katona, A. Rassolkin, *Processes*, **2021**, *9*, 2077.
- [15] H. Wold, Soft Modeling by latent variables: The Non Linear Iterative Partial Least Squares Approach. Perspectives in Probability and Statistics, Papers in Honour of M. S. Bartlett, 520-540. London: Academic Press (1975).
- [16] N.Kettaneh- Wold, *Chemo. & Intel. Lab. Sys.*, **1992**, *14*, 57-69.
- [17] Weisberg S.: Applied Linear Regression, 2nd Ed., J. Wiley & Sons, Inc., New York, 324 (1985).
- [18] N.R. Draper, H. Smith, Applied Regression Analysis, Wiley, 3rd Ed. New-York (1998).
- [19] Y. Dodge, V. Rousson, Analyse de régression appliquée, 2ème édition, Dunod (2004).
- [20] H. Le Man, S. K. Behera, H. S. Park, *Int. J. Environ. Sci. Tech*, **2010**, *7*, 157–164.

[21] Y. Dodge, V. Rousson, *Analyse de régression appliquée*, Dunod (1999).

[22] A. Rai, B. Mohanty, R. Bhargava, *Food Chem.*, **2016**, *192*, 647–659.

[23] Logiciel Nemrodw. Société LPRAI, 13010 Marseille, www.Nemrodw.com.

[24] D. A. Belsley, E. Kuh, and R. E. Welsch. *Regression Diagnostics: Identifying influential data and sources of collinearity* (chapter 2). New York: John Wiley, 1980.

Chapitre V

Caractérisation des réseaux de poly(hydroxy-butyle-méthacrylate-co-2- éthylhexyl-acrylate) par la calorimétrie différentielle à balayage DSC

Avant-propos :

Dans ce chapitre nous présentons une étude thermique par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) des échantillons de copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) en fonction de la densité de la réticulation. Les résultats des températures de transition vitreuse sont modélisés par des modèles théoriques, tels que Fox, Gordon-Taylor et Couchman-Karasz.

V.1 Introduction

La température de transition vitreuse T_g est l'une des propriétés caractéristiques des polymères, et en particulier des élastomères. Elle traduit le passage, à température croissante, d'un état d'équilibre métastable à un état hors d'équilibre. La transition vitreuse n'est pas une transition au sens thermodynamique, mais plutôt une transition de type cinétique au cours de laquelle une modification significative des propriétés physiques du matériau apparaît [1]. A l'échelle macromoléculaire, la température de transition vitreuse T_g est associée à une modification du degré de liberté du mouvement des segments de chaînes en fonction du volume libre. En effet, lorsque la température d'un élastomère augmente, on observe à partir de la T_g , une agitation thermique suffisante pour surmonter les forces d'interaction entre les segments de chaînes [2].

La T_g dépend ainsi de la mobilité des chaînes et, par conséquent, de la densité de réticulation. Elle est également fonction de l'encombrement stérique des segments de chaînes et de leur polarité. Dans le cas des caoutchoucs synthétiques monocouches EPDM (l'abréviation d'éthylène, propylène, diène et monomère), la température de transition vitreuse T_g dépend de la teneur en unités éthylène (Eth) et propylène (Prop). Elle est inférieure à la température ambiante et peut varier, par exemple, de -55°C pour les élastomères avec une faible fraction d'unités de Prop jusqu'à des valeurs pouvant être légèrement positives pour les élastomères à très haute teneur en Prop. Cette variation, quasi-linéaire en général, peut être décrite de manière satisfaisante par une loi des mélanges de type Gordon-Taylor [3] :

$$T_g = \sum X_i T_{gi} \quad (\text{V.1})$$

où : X_i est la fraction massique de l'élément i dans le mélange et T_{gi} est la température de transition vitreuse de l'élément i .

V.2 Résultats et interprétation

V.2.1 Méthodes de mises en œuvre

Une fois les différentes pastilles élaborées, elles sont caractérisées par la méthode d'analyses calorimétriques à balayage différentielle (DSC). Le programme utilisé pour cette analyse commence avec un refroidissement de la température ambiante jusqu'à -80°C , puis un enchaînement a lieu :

- Augmentation de la température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (de -80°C à 80°C),
- Une isotherme d'une minute à 80°C ,
- Diminution de la température de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (de 80°C à -80°C),
- Une isotherme d'une minute à -80°C .

Le cycle est répété deux fois.

L'événement de transition vitreuse se produit lorsqu'un matériau ou un composant dur, solide ou amorphe, subit une transformation en une phase liquide molle et caoutchouteuse [4]. L'augmentation de la T_g avec l'augmentation de la longueur de la chaîne de monomère est en accord avec le comportement classique de polymères de faible masse moléculaire. La relation entre

la température de transition vitreuse T_g et les fractions massiques des polymères W_i peut être décrite par l'équation connue de Fox et Flory [5].

$$T_g = \sum W_i T_{gi} \quad (\text{V.2})$$

où : W_i est la fraction massique de l'élément i dans le mélange et T_{gi} est la température de transition vitreuse de l'élément i .

V.2.2 Résultats expérimentaux

Les propriétés thermiques, telle que la détermination des températures de transition vitreuse ont été étudiées par la DSC (Differential Scanning Calorimetry) avec l'appareil Q 2000 utilisé lors de cette étude (figure V.1).

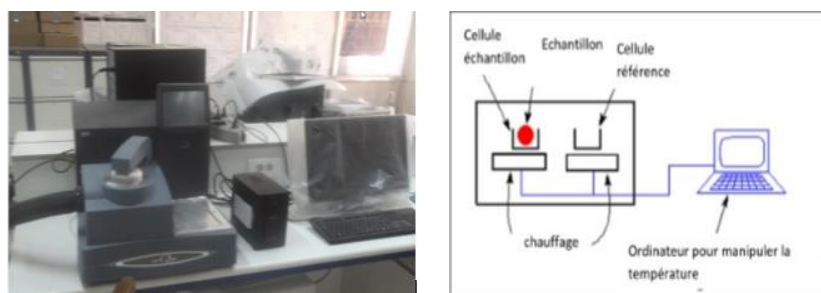


Figure (V.1) : Illustration de l'appareillage de la DSC.

Le principe de fonctionnement de cet appareil est basé sur la mesure de l'énergie nécessaire pour établir une différence de température près du zéro entre la substance (échantillon destiné à la mesure) et le matériau inerte de la référence indium, qui possède une température de 156.6°C (figure V.2). Un four porte-échantillon et une référence sont soumis à un régime de température identique dans un environnement chauffé et refroidi à une vitesse contrôlée par un ordinateur à l'aide d'un logiciel (TA Instrument Explorer) et le traitement des résultats est effectué par : TA Universel Analysis.

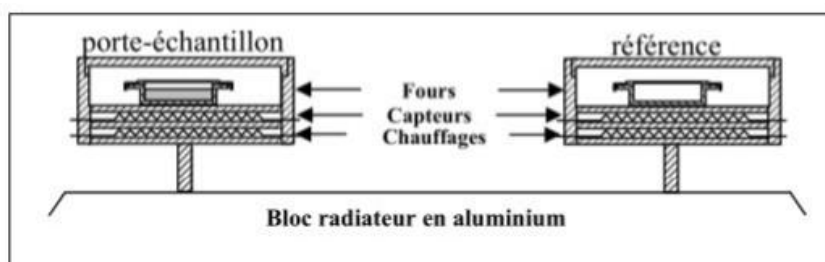


Figure (V.2) : Tête de mesure du calorimètre.

Des échantillons ont été préparés en introduisant environ 5 à 8 mg du mélange initial dans des creusets en aluminium. L'appareil DSC (Q2000) a été calibré en utilisant de l'indium comme étalon à une vitesse de chauffage de 10°C/min. Les résultats obtenus ont été modélisés par différents modèles, tels que celui de Fox, Gordon-Taylor (G-T) et l'équation de Couchman-Karasz.

V.2.2.1 Thermogrammes (DSC)

Deux échantillons de chaque système ont été étudiés pour l'analyse calorimétrique. Une fois les thermogrammes obtenus, il est possible de tracer les tangentes à la courbe du flux de chaleur grâce au logiciel de la DSC (TA). Ainsi, on peut relever les valeurs de la température à laquelle le processus de relaxation commence (T_{onset}), la température à mi-hauteur de la variation (T_g) et celle qui représente la fin de la relaxation (T_{end}), quand le matériau est caoutchouteux (voir figure (V.3)).

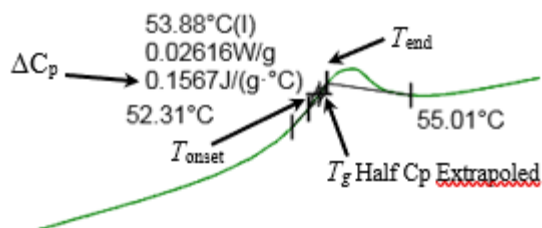


Figure (V.3) : Exemple de thermogramme obtenu par la DSC.

Les températures de transition vitreuse sont déterminées au point d'inflexion du saut de capacité calorifique. Les valeurs de la variation de la capacité calorifique ΔC_p ont été données par le changement de la capacité thermique entre les valeurs du début et de la fin de la T_g [6]. Les valeurs de la T_g cités par la suite représentent la moyenne de deux essais.

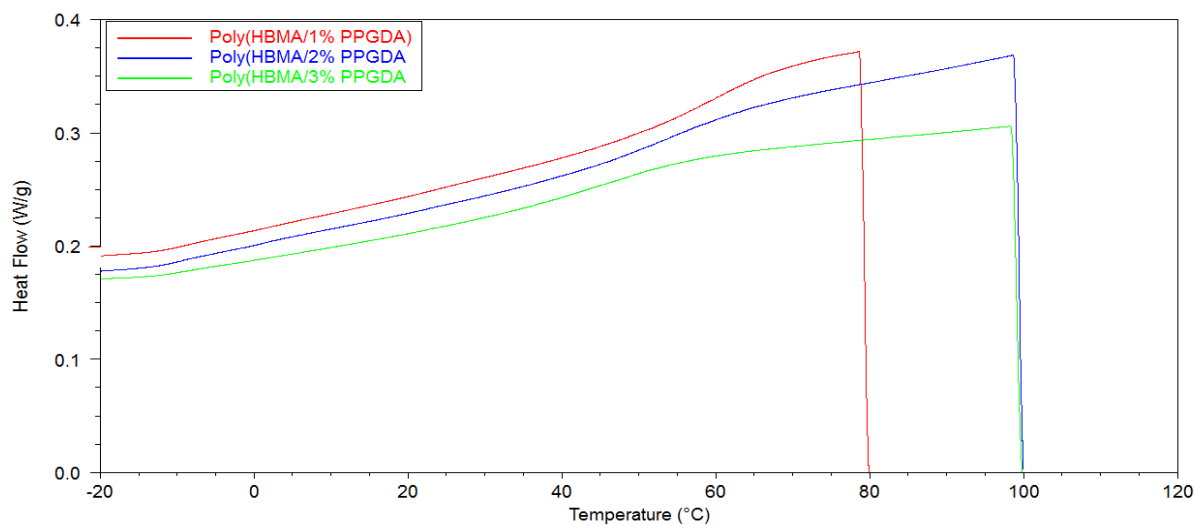


Figure (V.4) : Thermogrammes (DSC) des polymères poly(HBMA/PPGDA).

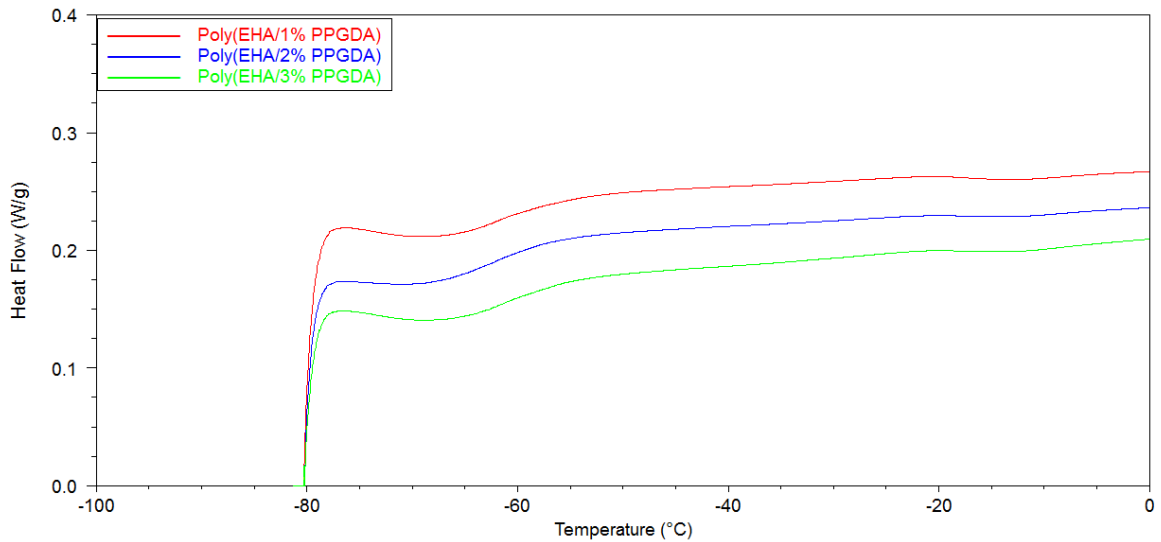


Figure (V.5) : Thermogrammes (DSC) des polymères poly(EHA/PPGDA).

Sur les figures (V.4) et (V.5), nous pouvons observer l'évolution de la T_g en fonction de la composition, notamment en fonction de la teneur en PPGDA. Les résultats obtenus montrent que la température de la transition vitreuse augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration en agent réticulant. Les thermogrammes présentent une inflexion des courbes dans le domaine 39.29°C et 54.80°C et une transition vitreuse autour de 53°C (326 K), pour le poly(HBMA/PPGDA). Dans le cas du poly(EHA/PPGDA), l'inflexion des courbes a été observée dans le domaine -66.68°C et -47.82°C et une transition vitreuse autour -63°C (210 K).

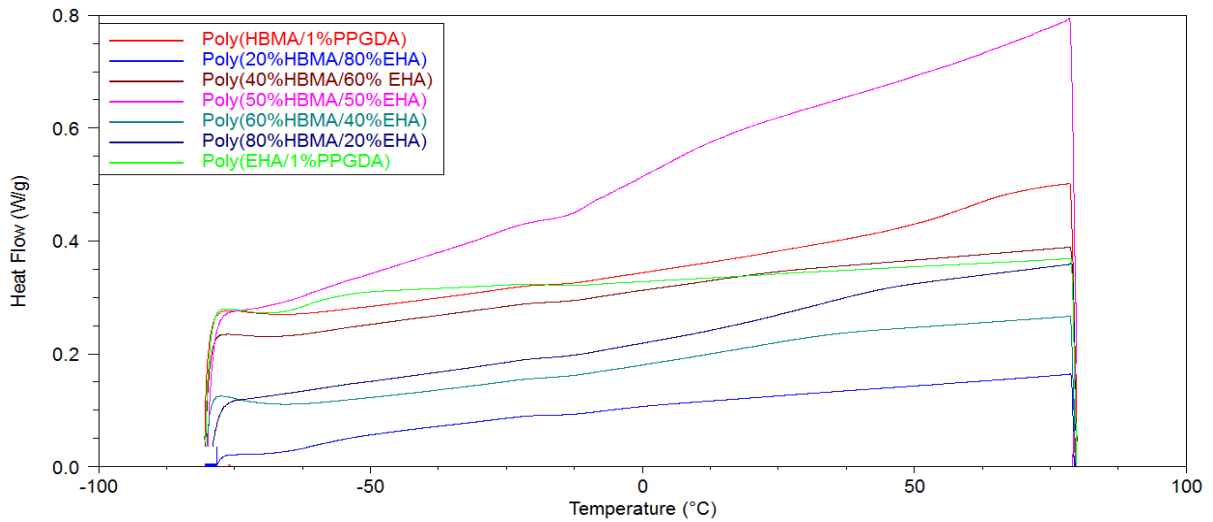


Figure (V.6.a) : Thermogrammes (DSC) des réseaux poly(HBMA-co-EHA/1% PPGDA).

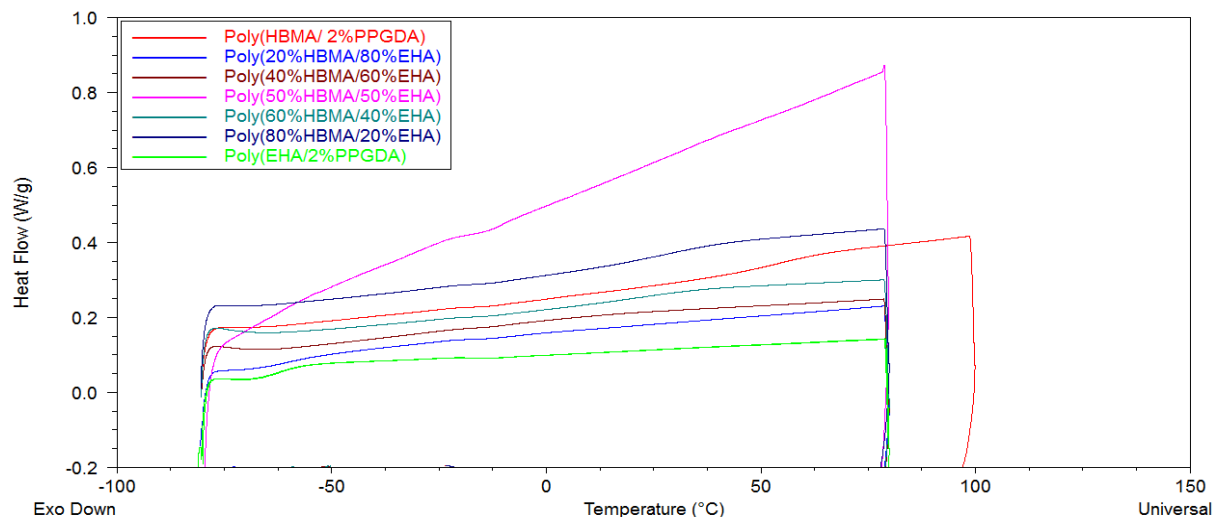


Figure (V.6.b) : Thermogrammes (DSC) des réseaux poly(HBMA-co-EHA/2%PPGDA).

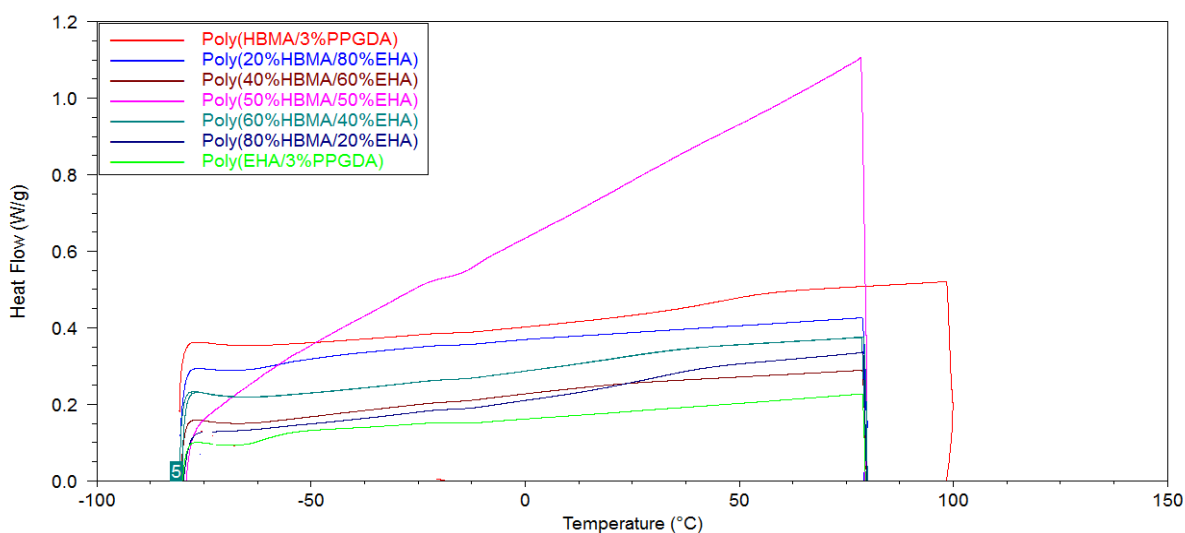


Figure (V.6.c) : Thermogrammes (DSC) des réseaux poly(HBMA-co-EHA/3%PPGDA).

Les figures (V.6) illustrent les thermogrammes DSC des copolymères poly(HBMA-co-EHA) obtenus avec une vitesse de chauffage de 10°C/min et un programme de -80°C à 80°C. On peut observer trois régions thermiques caractérisées par :

Une inflexion des courbes dans le domaine -66.68°C et -47.82°C pour les trois différentes concentrations, correspondant aux poly(EHA/PPGDA), poly (20%HBMA/80%EHA) et poly(40%HBMA/60%EHA). Ce résultat indique que les températures de transition vitreuse de ce type de copolymères sont localisées autour de celle du polymère poly(EHA/PPGDA).

La deuxième inflexibilité des courbes correspondant aux copolymères poly(60%HBMA/40%EHA), poly(80%HBMA/20%EHA) et celui de poly(HBMA/PPGDA) dans un domaine de température de 39.29°C à 54.80°C. On constate que les T_g de ces copolymères sont localisées autour de la T_g du polymère poly(HBMA-co-EHA).

La troisième région correspond à l'inflexion des courbes des copolymères poly(50%HBMA/50%EHA) dans un domaine allant de -28.80°C à -1.9°C. Ceci indique que la température de transition vitreuse T_g est intermédiaire entre -66.68°C et 54.80°C. Une étude similaire sur les polycaprolactone a été effectuée par D. Chromcovà et al [7], en utilisant le modèle Fox. Les résultats obtenus sont en bon accord avec l'expérience.

V.2.2.2 Etude de l'influence de la concentration des monomères sur la température de transition vitreuse

À partir des figures de thermogrammes DSC (V.4), (V.5) et (V.6) nous avons déterminé les T_g des différents copolymères (voir tableau V.1).

Polymères	T_g (K)	ΔC_p (J/g.°C)
poly(EHA/1%PPGDA)	211.04	0.1285
poly(EHA/2%PPGDA)	211.06	0.1468
poly(EHA/3%PPGDA)	211.62	0.1559
poly(HBMA/1%PPGDA)	325.20	0.1377
poly(HBMA/2%PPGDA)	326.88	0.1567
poly(HBMA/3%PPGDA)	326.90	0.1826

Tableau (V.1) : Différentes valeurs de la T_g et de ΔC_p des polymères étudiés.

Cette étude montre que les T_g sont très proches lorsqu'on fait varier la densité de réticulation. Ceci s'explique du fait que la concentration en agent réticulant est presque négligeable devant celle du monomère EHA ou HBMA. D'autre part, les T_g obtenus dans le cas du poly(HBMA/PPGDA) sont beaucoup plus élevées que celle du poly(EHA/PPGDA). Ce résultat montre que ces derniers réseaux sont beaucoup plus flexibles et montre un caractère amorphe, que ceux réticulés avec le HBMA, dont leur aspect est semi-cristallin. Ce résultat est en bon accord avec celui trouvé au chapitre III, puisque les réseaux poly(EHA/PPGDA) possède un taux de gonflement plus important que celui du poly(HBMA/PPGDA).

Copolymères	T_g (K)	ΔC_p (J/g.°C)
Poly(HBMA-co-EHA/1%PPGDA)	258.870	0.08440
Poly(HBMA-co-EHA/2%PPGDA)	260.260	0.03809
Poly(HBMA-co-EHA/3%PPGDA)	262.385	0.04554

Tableau (V.2) : Différentes valeurs de la T_g et de ΔC_p des copolymères poly(50%HBMA/50%EHA/PPGDA).

De même que le résultat précédent, la faible valeur de la densité de réticulation n'influe pas sur la T_g de ces copolymères.

Après avoir vérifié les températures de transition vitreuse des réseaux de même concentration en monomères monofonctionnels HBMA et EHA, nous avons ensuite varié leur concentration afin d'étudier l'effet de leur densité. Les tableaux (V.3) et (V.4) représentent les T_g correspondant aux copolymères réticulés avec 1, 2 et 3%PPGDA en utilisant les fractions massiques suivantes, (60%HBMA/40%EHA/PPGDA) et (40%HBMA/60%EHA/PPGDA), puis (80%HBMA/20%EHA/PPGDA) et (20%HBMA/ 80%EHA/PPGDA).

Copolymères	T_g (K)	ΔC_p (J/g.°C)
Poly(60%HBMA/40%EHA-1%PPGDA)	304.1	0.01518
Poly(60%HBMA/40%EHA-2%PPGDA)	310.615	0.02948
Poly(60%HBMA/40%EHA-3%PPGDA)	312.275	0.01439
Poly(40%HBMA/60%EHA-1%PPGDA)	209.49	0.08697
Poly(40%HBMA/60%EHA-2%PPGDA)	212.72	0.05431
Poly(40%HBMA/60%EHA-3%PPGDA)	210.57	0.03946

Tableau (V.3) : Différentes valeurs de la T_g et de ΔC_p pour les copolymères poly(60%HBMA/40%EHA/PPGDA) et poly(40%HBMA/60%EHA/PPGDA).

L'analyse des résultats du tableau (V.3) montre que la variation de la densité de réticulation n'a pratiquement pas un effet sur la T_g pour les deux types de copolymères étudiés. Par contre, lorsqu'on diminue la concentration en HBMA et en augmentant celle du EHA dans la composition du mélange, on constate que la T_g décroît d'environ 100 K. Ce résultat montre que les poly(60%HBMA/40%EHA/PPGDA) sont plus rigide que les poly(40%HBMA/60%EHA-PPGDA), ce qui confirme les résultats obtenus dans le chapitre III. Ce résultat montre bien que les réseaux de poly(60%HBMA/40%EHA/ PPGDA) présente un aspect semi-cristallin dû à la forte teneur du monomère HBMA, tandis que les réseaux de poly(40%HBMA/60%EHA/ PPGDA) sont amorphes, à cause de la forte teneur en EHA.

Copolymères	T_g (K)	ΔC_p (J/g.°C)
Poly(80%HBMA/20%EHA-1%PPGDA)	308.62	0.001022
Poly(60%HBMA/20%EHA-2%PPGDA)	311.32	0.02424
Poly(60%HBMA/20%EHA-3%PPGDA)	312.45	0.007732
Poly(20%HBMA/80%EHA-1%PPGDA)	211.61	0.05932
Poly(20%HBMA/80%EHA-2%PPGDA)	212.93	0.003349
Poly(20%HBMA/80%EHA-3%PPGDA)	217.6	0.007018

Tableau (V.4) : Différentes valeurs de la T_g et de ΔC_p pour les copolymères poly(80%HBMA/20%EHA/PPGDA) et poly(20%HBMA/80%EHA/PPGDA).

Le tableau (V.4) illustre les mêmes résultats que ceux obtenus dans le tableau (V.3), à savoir que la variation de la densité de réticulation n'influe pas sur la T_g des deux copolymères et que les réseaux de poly(80%HBMA/20%EHA/PPGDA) sont plus rigide que ceux des poly(20%HBMA/80%EHA/PPGDA). On peut donc conclure que la T_g dépend étroitement de la composition du mélange du copolymère, et plus précisément, celle de son architecture.

Par ailleurs, les résultats de la T_g obtenus dans le cas des poly(50%HBMA/50%EHA/ PPGDA) sont de l'ordre de 260 K, alors que ceux des poly(80%HBMA/20%EHA/ PPGDA) et des poly(20%HBMA/80%EHA/PPGDA) sont respectivement environ 311 K et 214 K. Ce résultat montre clairement que les deux monomères HBMA et EHA sont bien miscible dans le mélange précurseur.

Enfin, Les résultats obtenus dans le chapitre III ont montrés que le taux de gonflement de ces réseaux est favorisé beaucoup plus par la teneur en EHA que celle du HBMA, ce qui est en bon accord avec les résultats de la T_g .

V.3 Applications des modèles théoriques – Optimisation de la T_g

Dans la littérature, il existe des modèles théoriques permettant de déterminer la température de transition vitreuse, tels que le modèle de Fox [8], celui de Gordon-Taylor [9] ainsi que l'équation de Couchman-Karasz [10-11]. Notre travail porte sur l'étude de ces trois modèles théoriques et les résultats obtenus de la T_g sont comparés avec ceux trouvés expérimentalement.

V.3.1 Modèle de Fox

Le modèle de Fox est donné par l'équation (V.2).

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X_1}{T_{g1}} + \frac{X_2}{T_{g2}} \quad (\text{V.3})$$

L'équation (V.3) est une formule empirique, qui dans le cas d'un système polymère, relie le poids moléculaire à la température de transition vitreuse. Fox a démontré que la température de transition vitreuse définit la température à laquelle l'espace libre entre les chaînes pour les mouvements moléculaires est minimale [8]. Grâce à cette équation, on peut définir la T_g sur une gamme de poids moléculaire. En général, cette équation est utilisée pour prédire la T_g dans les mélanges de polymères linéaires (miscibles) et les copolymères linéaires statiques.

Concernant l'équation linéaire, nous avons la relation (V.4) :

$$T_g = X_1 \cdot T_{g1} + X_2 \cdot T_{g2} \quad (\text{V.4})$$

Pour tous les modèles, notamment ceux du poly(50%HBMA/50%EHA/PPGDA), la T_{g1} correspond à la valeur de la température de transition vitreuse des poly(HBMA/PPGDA), dont sa valeur est de 53°C (soit 326 Kelvin). Pour la T_{g2} , c'est celle de la température de transition vitreuse obtenue pour le poly(EHA/PPGDA), qui est de -63°C (ou encore 210 Kelvin). De plus, X_1 est la teneur en pourcentage du HBMA, et X_2 (ou $1 - X_1$) est celle du EHA. En connaissant la fraction

massique et la température T_g de chacun des monomères, nous avons calculé la température T_g de nos réseaux de copolymères. Les équations (V.2) et (V.3) ne font pas intervenir de facteur pouvant ajuster la T_g par rapport à nos valeurs expérimentales, tels que les densités des monomères et les capacités calorifiques ΔC_p données dans les tableaux précédents.

Copolymères	T_g (°K) Expérimentales	Modèle de Fox	Différence (°K)
poly(20%HBMA/80%EHA-1%PPGDA)	211,61	226.97	15.36
poly(20%HBMA/80%EHA-2%PPGDA)	212,83	227.15	14.32
poly(20%HBMA/80%EHA-3%PPGDA)	217,6	227.67	10.07
poly(40%HBMA/60%EHA-1%PPGDA)	209,49	245.51	36.02
poly(40%HBMA/60%EHA-2%PPGDA)	212,72	245.91	33.19
poly(40%HBMA/60%EHA-3%PPGDA)	210,57	246.37	35.8
poly(50%HBMA/50%EHA-1%PPGDA)	258,87	255.96	3.01
poly(50%HBMA/50%EHA-2%PPGDA)	260.26	256.45	3.81
poly(50%HBMA/50%EHA-3%PPGDA)	262,38	256.90	5.48
poly(60%HBMA/40%EHA-1%PPGDA)	304,1	267.35	36.75
poly(60%HBMA/40%EHA-2%PPGDA)	310,61	268.04	42.57
poly(60%HBMA/40%EHA-3%PPGDA)	312,27	268.41	43.86
poly(80%HBMA/20%EHA-1%PPGDA)	308,62	293.45	15.17
poly(80%HBMA/20%EHA-2%PPGDA)	311,32	294.55	16.77
poly(80%HBMA/20%EHA-3%PPGDA)	312,45	294.78	17.67

Tableau (V.5) : Différentes valeurs de la T_g pour les copolymères poly(HBMA-co-EHA) réticulées avec différents pourcentages des monomères calculés par le modèle de Fox.

Le tableau (V.5) représente les valeurs de la T_g expérimentales et celle calculées par le modèle de Fox des différents réseaux de copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA). On remarque que les valeurs théoriques de la T_g augmentent avec l'augmentation de la concentration en HBMA et la diminution de la densité en EHA, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Par ailleurs, les valeurs de la T_g obtenus par ce modèle correspondent bien à celles des poly(50%HBMA/50%EHA-PPGDA) obtenues expérimentalement et sont légèrement éloignées de celles des poly(20%HBMA/80%EHA-PPGDA) et de poly(80%HBMA/20%EHA-PPGDA) obtenus expérimentalement. En outre, les résultats théoriques montrent bien la variation de la densité de réticulation n'influe pas sur la T_g , ce qui confirme bien les résultats expérimentaux.

V.3.2 Modèle de Gordon-Taylor

Le modèle de Gordon-Taylor [9] permet de décrire l'évolution de la T_g dans des systèmes linéaires, donnée par l'équation (V.5) suivante :

$$T_g = \frac{X_1 \cdot T_{g1} + K_{GT}(1-X_1)T_{g2}}{X_1 + K_{GT}(1-X_1)} \quad (\text{V.5})$$

Tels que : $K_{GT} = (\rho_1 \cdot T_{g1}) / (\rho_2 \cdot T_{g2})$; $\rho_1 = 0.884$ = densité de EHA et $\rho_2 = 1.006$ = densité de HBMA à 25°C. Ainsi on obtient, $K_{GT} = (0.884 * 210) / (1.006 * 326) = 0.56$.

Copolymères	T_g (°K) Expérimentales	Modèle de Gordon-Taylor	Différence (°K)
poly(20%HBMA/80%EHA-1%PPGDA)	211,61	225.21	13.6
poly(20%HBMA/80%EHA-2%PPGDA)	212,83	225.44	12.61
poly(20%HBMA/80%EHA-3%PPGDA)	217,6	225.79	8.19
poly(40%HBMA/60%EHA-1%PPGDA)	209,49	242.35	32.86
poly(40%HBMA/60%EHA-2%PPGDA)	212,72	242.83	30.11
poly(40%HBMA/60%EHA-3%PPGDA)	210,57	243.32	32.75
poly(50%HBMA/50%EHA-1%PPGDA)	258,87	252.43	6.44
poly(50%HBMA/50%EHA-2%PPGDA)	260,26	252.93	7.33
poly(50%HBMA/50%EHA-3%PPGDA)	262,38	253.46	8.92
poly(60%HBMA/40%EHA-1%PPGDA)	304,1	263.5	40.6
poly(60%HBMA/40%EHA-2%PPGDA)	310,61	264.29	46.32
poly(60%HBMA/40%EHA-3%PPGDA)	312,27	264.69	47.58
poly(80%HBMA/20%EHA-1%PPGDA)	308,62	290.26	18.36
poly(80%HBMA/20%EHA-2%PPGDA)	311,32	291.43	19.89
poly(80%HBMA/20%EHA-3%PPGDA)	312,45	291.71	20.74

Tableau (V.6) : Différentes valeurs de la T_g pour les poly(HBMA-co-EHA) réticulées avec différents pourcentages des monomères calculée par le modèle de Gordon-Taylor.

Le tableau (V.6) représente les valeurs de la T_g expérimentales et celles calculées par le modèle de Gordon-Taylor des différents réseaux de copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA). L'analyse minutieuse de ce tableau montre le même phénomène observé par le modèle de Fox, à savoir que la T_g augmente avec l'augmentation de la concentration en HBMA et la diminution en EHA. Les valeurs de la T_g obtenus par ce modèle correspondent bien à celles obtenus expérimentalement pour les réseaux de poly(50%HBMA/50%EHA-PPGDA) et de poly(20%HBMA/80%EHA-PPGDA), mais légèrement éloignées de celles des poly(80%HBMA/20%EHA-PPGDA).

V.3.3 Modèle de Couchman-Karasz

Ensuite, nous avons calculé les T_g de nos réseaux de copolymères en utilisant l'équation de Couchman-Karasz, qui est donnée comme suit [10-11] :

$$T_g = \frac{(X_1 \cdot \Delta C_{p1} \cdot T_{g1}) + (X_2 \cdot \Delta C_{p2} \cdot T_{g2})}{X_1 \cdot \Delta C_{p1} + X_2 \cdot \Delta C_{p2}} \quad (\text{V.6})$$

ΔC_p est obtenue à partir de la courbe de l'enthalpie de chaleur en fonction de la température, lors du 2^{ème} cycle de la DSC. Elle correspond au changement de la capacité thermique du composant i entre ses états liquide et vitreux. La variation ΔC_{p1} représente la capacité thermique du poly(HBMA/PPGDA), tandis que ΔC_{p2} est celle du poly(EHA/PPGDA). L'équation de

Couchman-Karasz a été développée sur la base de la théorie thermodynamique classique, en supposant que le système est purement conformationnel [11].

Les valeurs de la T_g expérimentales et celles calculées par le modèle de Couchman-Karasz des différents réseaux de copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) sont représentées dans le tableau (V.7).

Copolymères	T_g (°K) Expérimentales	Modèle de Couchman-Karasz	Différence (°K)
poly(20%HBMA/80%EHA-1%PPGDA)	211,61	235.16	23.55
poly(20%HBMA/80%EHA-2%PPGDA)	212,83	235.45	22.62
poly(20%HBMA/80%EHA-3%PPGDA)	217,6	237.73	20.13
poly(40%HBMA/60%EHA-1%PPGDA)	209,49	258.61	49.12
poly(40%HBMA/60%EHA-2%PPGDA)	212,72	259.21	46.49
poly(40%HBMA/60%EHA-3%PPGDA)	210,57	262.16	51.59
poly(50%HBMA/50%EHA-1%PPGDA)	258,87	270.09	11.22
poly(50%HBMA/50%EHA-2%PPGDA)	260,26	270.85	10.59
poly(50%HBMA/50%EHA-3%PPGDA)	262,38	273.80	11.42
poly(60%HBMA/40%EHA-1%PPGDA)	304,1	281.41	22.69
poly(60%HBMA/40%EHA-2%PPGDA)	310,61	282.35	28.26
poly(60%HBMA/40%EHA-3%PPGDA)	312,27	285.08	27.19
poly(80%HBMA/20%EHA-1%PPGDA)	308,62	303.60	5.02
poly(80%HBMA/20%EHA-2%PPGDA)	311,32	304.90	6.42
poly(80%HBMA/20%EHA-3%PPGDA)	312,45	306.62	5.83

Tableau (V.7) : Différentes valeurs de la T_g pour les poly (HBMA-co-EHA) réticulées avec différents pourcentages des monomères calculé par l'équation de Couchman-Karasz.

Le tableau (V.7) représente les valeurs de la T_g expérimentales et celle calculées par l'équation de Couchman-Karasz des différents copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) en utilisant, à partir des données du tableau (V.1), les variations de la capacité thermique ΔC_{p_1} du composant poly(HBMA/PPGDA) et ΔC_{p_2} du poly(EHA/PPGDA) et l'équation (V.5). Les résultats obtenus montrent toujours que la T_g augmente avec l'augmentation de la teneur en HBMA et la diminution de celle du EHA. Les valeurs de la T_g obtenus par ce modèle correspondent bien à celles des poly(80%HBMA/20%EHA-PPGDA) et poly(50%HBMA/50%EHA-PPGDA).

V.3.3 Etude comparative des trois modèles théoriques

Pour mieux comparer les résultats de la T_g des trois modèles théoriques avec l'expérience, le tableau (V.8) regroupent la différence entre les T_g expérimentales et celles des trois modèles théoriques.

Tenant compte de la grande différence entre la T_g des poly(HBMA/PPGDA) qui est de 310°K et celle des poly(EHA/PPGDA) qui est de 210°K, on peut dire qu'une différence de 20 °K de la T_g expérimentale et celle théorique est acceptable pour pouvoir comparer les trois modèles théoriques

avec l'expérience. D'après les résultats du tableau (V.8), les trois modèles sont compatibles avec l'expérience dans le cas des poly(20%HBMA/80%EHA-PPGDA), poly(50%HBMA/50%EHA-PPGDA) et poly(80%HBMA/20%EHA-PPGDA).

Copolymères	Fox	Gordon-Taylor	Couchman-Karasz
poly(20%HBMA/80%EHA-1%PPGDA)	15.36	13.6	23.55
poly(20%HBMA/80%EHA-2%PPGDA)	14.32	12.61	22.62
poly(20%HBMA/80%EHA-3%PPGDA)	10.07	8.19	20.13
poly(40%HBMA/60%EHA-1%PPGDA)	36.02	32.86	49.12
poly(40%HBMA/60%EHA-2%PPGDA)	33.19	30.11	46.49
poly(40%HBMA/60%EHA-3%PPGDA)	35.8	32.75	51.59
poly(50%HBMA/50%EHA-1%PPGDA)	3.01	6.44	11.22
poly(50%HBMA/50%EHA-2%PPGDA)	3.81	7.33	10.59
poly(50%HBMA/50%EHA-3%PPGDA)	5.48	8.92	11.42
poly(60%HBMA/40%EHA-1%PPGDA)	36.75	40.6	22.69
poly(60%HBMA/40%EHA-2%PPGDA)	42.57	46.32	28.26
poly(60%HBMA/40%EHA-3%PPGDA)	43.86	47.58	27.19
poly(80%HBMA/20%EHA-1%PPGDA)	15.17	18.36	5.02
poly(80%HBMA/20%EHA-2%PPGDA)	16.77	19.89	6.42
poly(80%HBMA/20%EHA-3%PPGDA)	17.67	20.74	5.83

Tableau (V.8) : Différences entre les valeurs de la T_g expérimentale et modélisée pour les poly(HBMA-co-EHA) réticulées avec différents pourcentages des monomères.

Dans le cas où l'on s'étend encore plus (environ 30 °K) dans la différence de la T_g entre l'expérience et les modèles théoriques, on peut dire que le modèle de Gordon-Taylor est en bon accord dans le cas du poly(40%HBMA/60%EHA/PPGDA), alors que le modèle de Couchman-Karasz convient pour les poly(60%HBMA/40%EHA/PPGDA). Le premier modèle tient compte de la densité de chaque monomère HBMA et EHA, alors que le second utilise la variation de la capacité calorifique des deux polymères poly(HBMA/PPGDA) et poly(EHA/PPGDA).

V.4 Optimisation de la température de transition vitreuse

V.4.1 Influence de la teneur en HBMA et EHA

V.4.1.1 Cas des poly(20%HBMA/80%EHA)

La figure (V.7) illustre les données expérimentales et les valeurs calculées de la T_g selon les équations des trois modèles théoriques pour les polymères poly(HBMA/PPGDA) et poly(EHA/PPGDA) et les copolymères poly(20%HBMA/80%EHA/PPGDA) en fonction de la densité de réticulation.

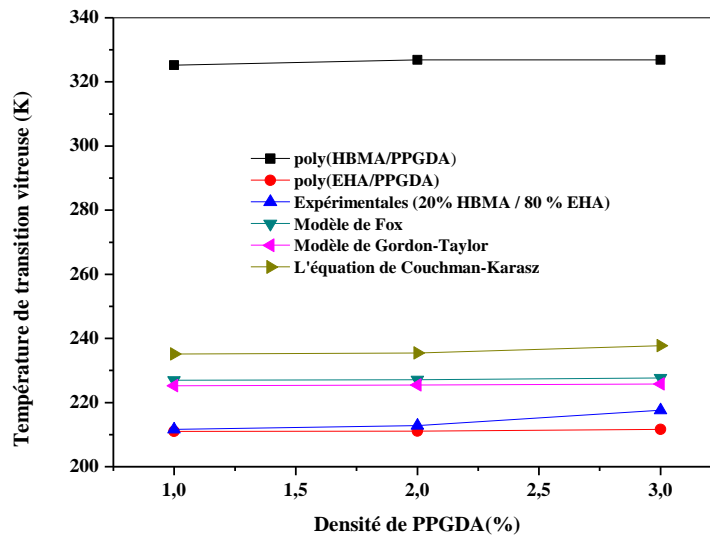


Figure (V.7) : Modélisation de l'évolution de la T_g en fonction de la densité du PPGDA pour les poly(HBMA), poly(EHA) et poly(20% HBMA/80% EHA) par les trois modèles théoriques.

Dans ce type de copolymères, les T_g sont localisées aux alentours des T_g des poly(EHA/PPGDA), comme le prévoit les données expérimentales. En plus, d'une part, les T_g obtenus par les trois modèles théoriques sont en bon accord avec l'expérience et d'autre part, la variation de la densité de réticulation n'influe pas sur la T_g , puisque toutes les courbes présente une allure parallèle à l'axe horizontale.

V.4.1.2 Cas des poly(40% HBMA/60% EHA)

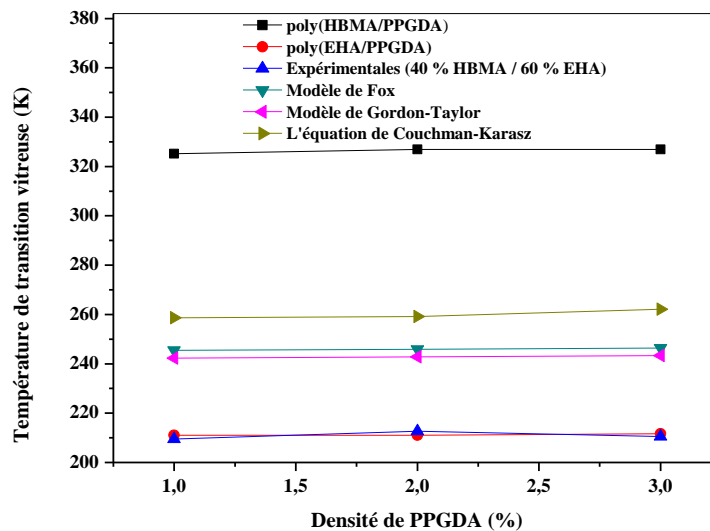


Figure (V.8) : Modélisation de l'évolution de la T_g en fonction de la densité du PPGDA pour les poly(HBMA), poly(EHA) et poly(40% HBMA/60% EHA) par les trois modèles théoriques.

La figure (V.8) représente les données expérimentales et les valeurs calculées de la T_g selon les équations des trois modèles théoriques pour les polymères poly(HBMA/PPGDA) et poly(EHA/PPGDA) et les copolymères poly(40%HBMA/60%EHA/PPGDA) en fonction de la densité de réticulation. On voit clairement que le modèle, d'une part, que les T_g du copolymère coïncident avec celles du pol(EHA/PPGDA), montrant ainsi l'influence de la teneur du EHA, et d'autre part, que les T_g des trois modèles théoriques sont éloignées de celle du copolymère.

V.4.1.3 Cas des poly(50%HBMA/50%EHA)

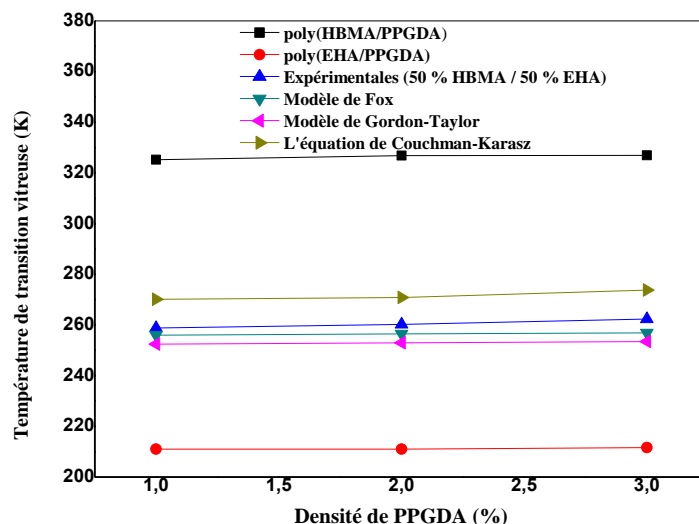


Figure (V.9) : Modélisation de l'évolution de la T_g en fonction de la densité du PPGDA pour les poly(HBMA), poly(EHA) et poly(50%HBMA/50%EHA) par les trois modèles théoriques.

La figure (V.9) illustre les valeurs calculées selon les équations des trois modèles théoriques et les données expérimentales de la T_g pour les polymères poly(HBMA/PPGDA) et poly(EHA/PPGDA) et les copolymères poly(50%HBMA/50%EHA/PPGDA) en fonction de la densité de réticulation en PPGDA. L'analyse minutieuse de cette figure montre que la T_g du copolymère se situe exactement entre les T_g des deux copolymères, montrant ainsi que les deux monomères HBMA et EHA sont bien miscible. En outre, on voit clairement que les trois modèles théoriques sont en bon accord avec l'expérience.

V.4.1.4 Cas des poly(60%HBMA/40%EHA)

La figure (V.10) illustre les valeurs de la T_g calculées selon les équations des trois modèles théoriques et les données expérimentales pour les copolymères poly(60%HBMA/40%EHA/PPGDA) et les polymères poly(HBMA/PPGDA) et poly(EHA/PPGDA) et en fonction de la densité de réticulation en PPGDA. Dans ce type de copolymère, les trois modèles théoriques fournissent des T_g éloignées de celles expérimentales, mais le modèle de Couchman-Karasz représente mieux l'expérience que les deux autres modèles, car ce modèle tient compte de la variation de la capacité calorifique, qui est facteur primordiale dans une étude thermique.

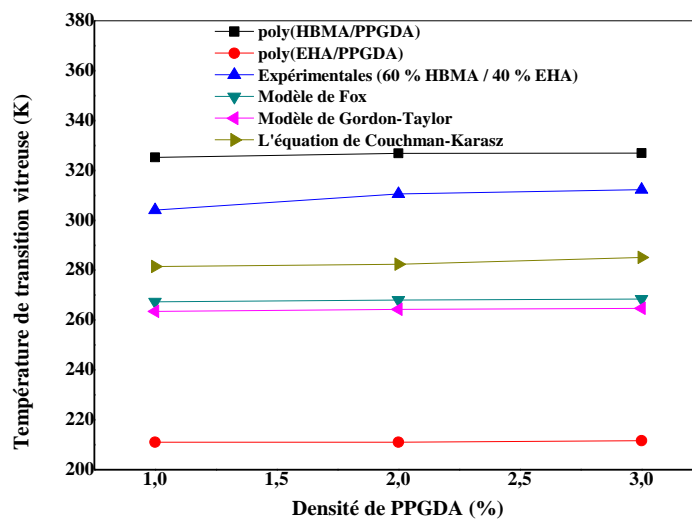


Figure (V.10) : Modélisation de l'évolution de la T_g en fonction de la densité du PPGDA pour les poly(HBMA), poly(EHA) et poly(60%HBMA/40%EHA) par les trois modèles théoriques.

V.4.1.5 Cas des poly(80%HBMA/20%EHA)

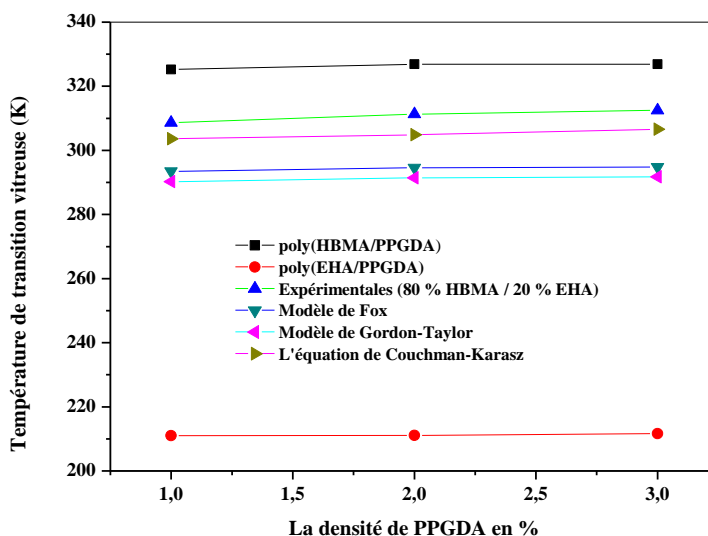


Figure (V.11) : Modélisation de l'évolution de la T_g en fonction de la densité du PPGDA pour les poly(HBMA), poly(EHA) et poly(80%HBMA/20%EHA) par les trois modèles théoriques.

Les valeurs de la T_g calculées selon les équations des trois modèles théoriques et les données expérimentales pour les copolymères poly(80%HBMA/20%EHA/ PPGDA) et les polymères poly(HBMA/PPGDA) et poly(EHA/PPGDA) et en fonction de la densité de réticulation en PPGDA sont représentées sur la figure (V.11). Le phénomène observé est contraire à celui trouvé dans le cas des poly(20%HBMA/80%EHA), à savoir que la T_g de ce copolymère est localisée aux alentours de celle du poly(HBMA/PPGDA), ce qui est logique, puisque la teneur en HBMA est très supérieure à celle du EHA. Les résultats de la T_g des trois modèles théoriques montrent un

bon accord avec l'expérience, en particulier ceux de Couchman-Karasz, puisqu'il tient compte de la variation de la capacité calorifique des deux polymères.

V.4.2 Evolution de la T_g des copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA)

V.4.2.1 Cas du modèle théorique de Fox

Pour vérifier les résultats précédents et observer les effets de la teneur des monomères HBMA et EHA sur l'évolution de la température de transition vitreuse des poly(HBMA-co-EHA), nous avons tracé les courbes représentatives sur les figures (V.12), (V.13) et (V.14).

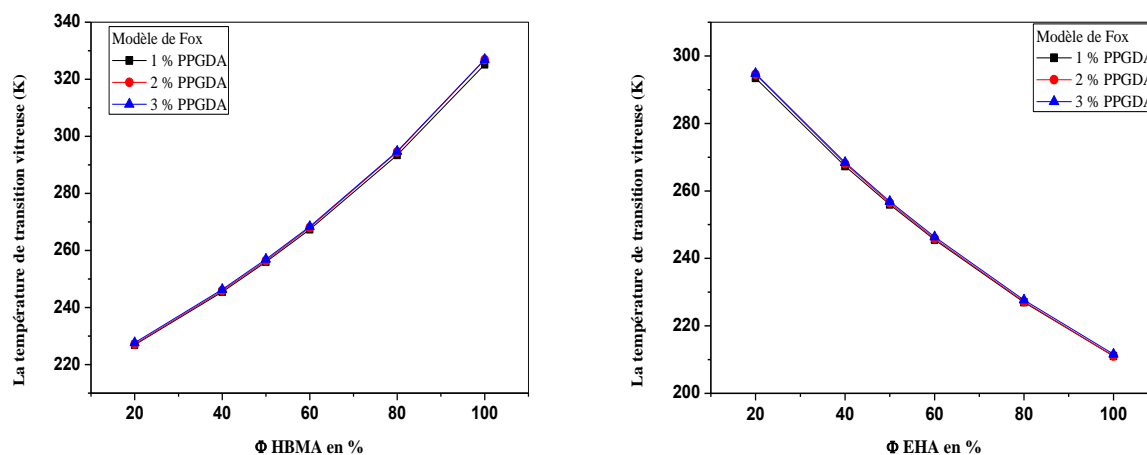


Figure (V.12) : Modélisation de l'évolution de la T_g en fonction de la teneur en HBMA et EHA par le modèle de Fox pour les poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) (% massique).

La figure (V.12) représente la modélisation l'évolution de la T_g en fonction de la teneur en HBMA et EHA par le modèle de Fox pour les réseaux poly(HBMA-co-AHA/PPGDA) (% massique). L'analyse de cette figure montre que lorsque la teneur en HBMA augmente, la température T_g augmente. Par contre, lorsque la teneur en EHA augmente, la température de transition vitreuse diminue. Ce phénomène confirme bien que la T_g des réseaux de poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) est proportionnelle à la densité du monomère HBMA et inversement à celle du EHA. D'autre part on constate que la teneur en PPGDA n'influe pas sur la température de transition vitreuse, puisque les trois courbes sont confondues. Ces résultats sont en bon accord avec l'expérience.

V.4.2.2 Cas du modèle théorique de Gordon-Taylor

La figure (V.13) illustre la modélisation l'évolution de la T_g en fonction de la teneur en HBMA et EHA par le modèle de Gordon-Taylor pour les réseaux poly(HBMA-co-AHA/PPGDA) (% massique). On constate que le même phénomène que celui de Fox est observé.

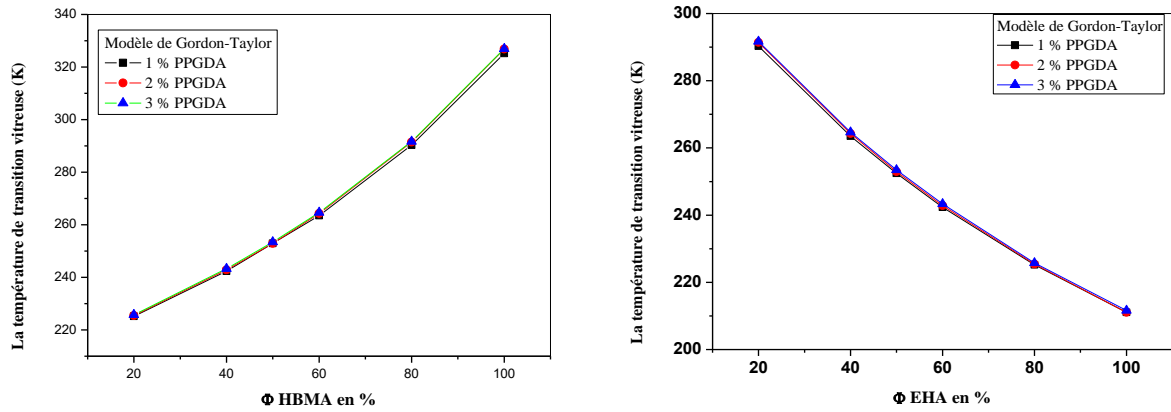


Figure (V.13) : Modélisation de l'évolution de la T_g en fonction de la teneur en HBMA et EHA par le modèle de Gordon-Taylor pour les poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) (% massique).

V.4.2.3 Cas du modèle théorique de Couchman-Karasz

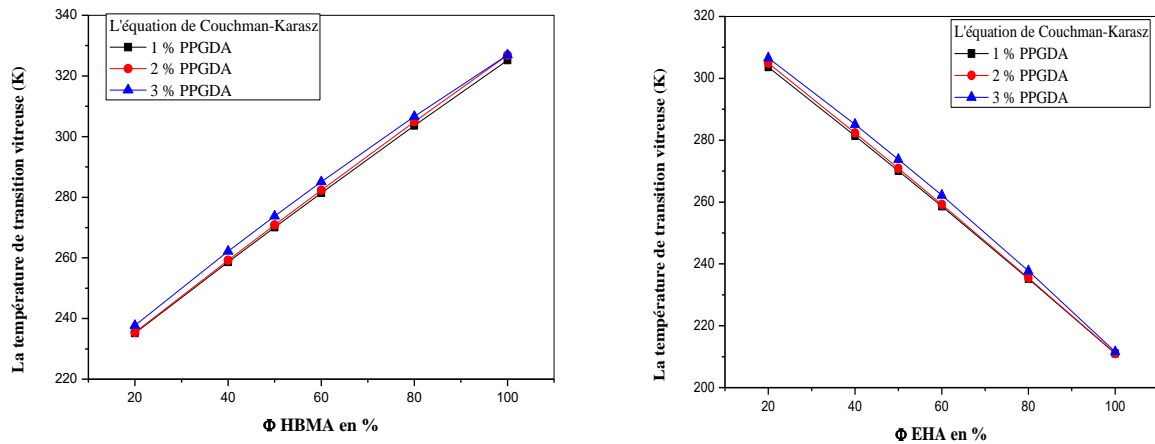
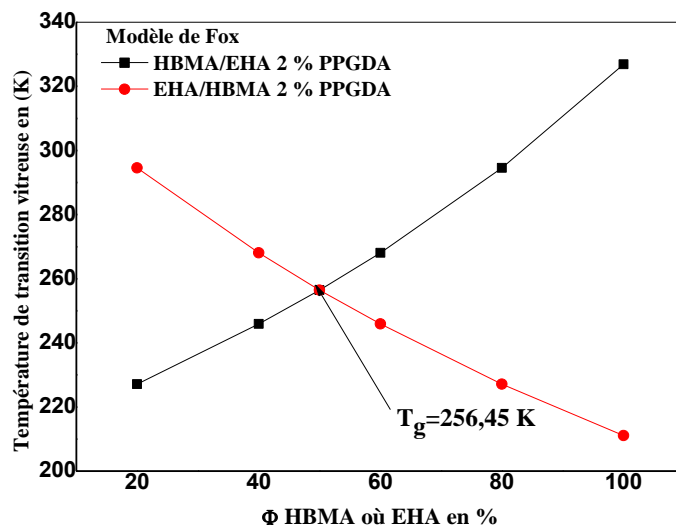
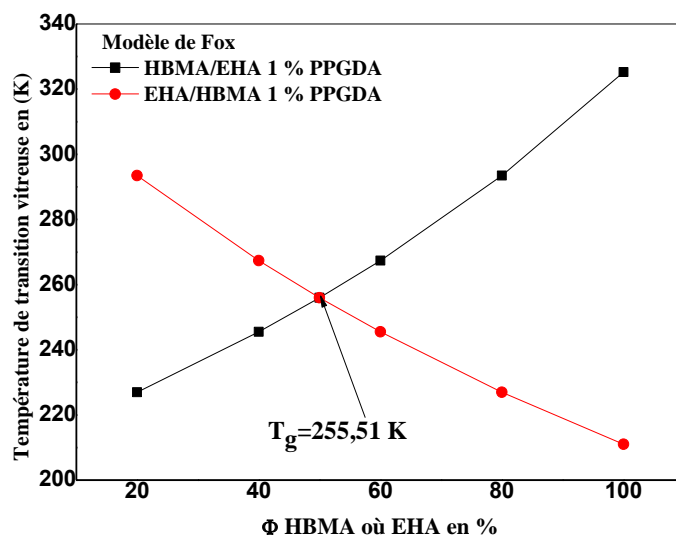
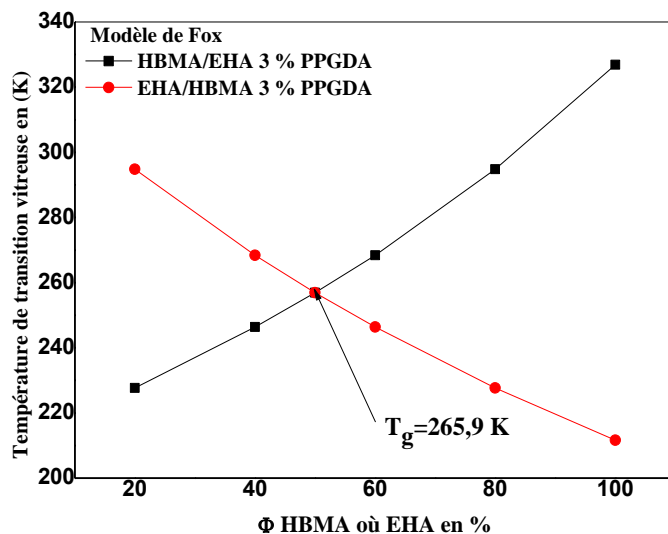


Figure (V.14) : Modélisation de l'évolution de la T_g en fonction de la teneur en HBMA et EHA par le modèle de Couchman-Karasz pour les poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) (% massique).

La modélisation l'évolution de la T_g en fonction de la teneur en HBMA et EHA pour les réseaux poly(HBMA-co-AHA/PPGDA) (% massique) par le modèle de Couchman-Karasz est représentée sur la figure (V.14). Le même phénomène est observé que les deux premiers modèles théoriques, mais cette évolution suit une loi linéaire.

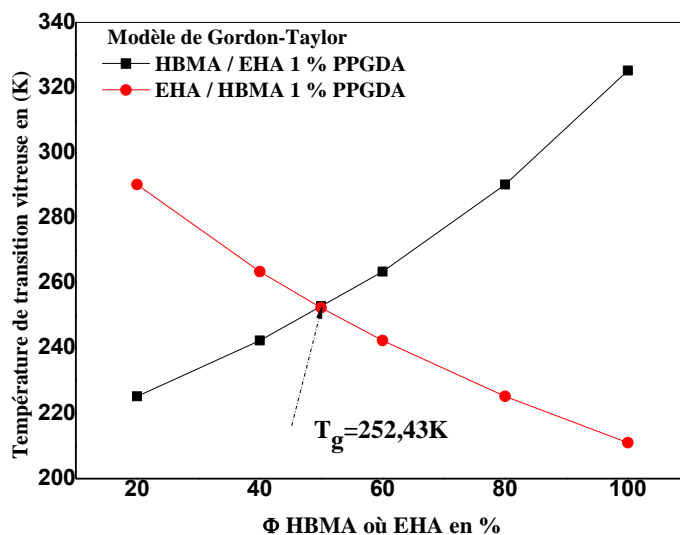
Pour vérifier et prédire la température de transition vitreuse de ces copolymères, nous représentons la variation de la T_g en fonction de la teneur en HBMA (en noire) et celle du monomère EHA (en rouge) pour les trois concentrations 1, 2 et 3% PPGDA (voir figure V.15). Les valeurs des T_g sont calculées par le modèle de Fox. On constate que l'intersection des deux courbes correspond à des valeurs de la T_g autour de 255.51, 256.45 et 265.9 °K pour 1, 2 et 3% PPGDA respectivement. Ces valeurs de la T_g sont comparables avec celles des copolymères poly(50%HBMA/50%EHA/PPGDA) données dans le tableau (V.5).

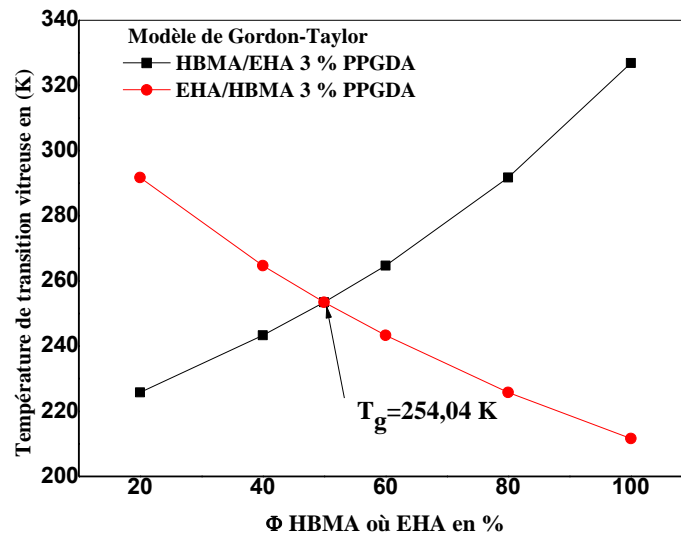
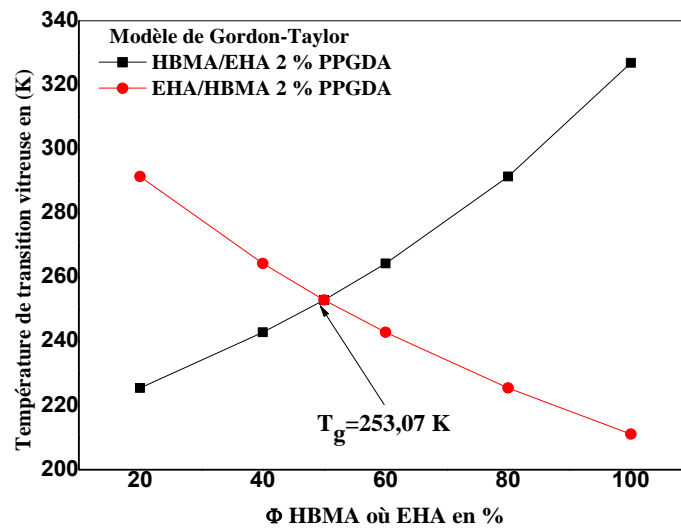




Figures (V.15) : Evolution de la T_g en fonction de la teneur en HBMA et EHA obtenue par le modèle de Fox pour les poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) (% massique).

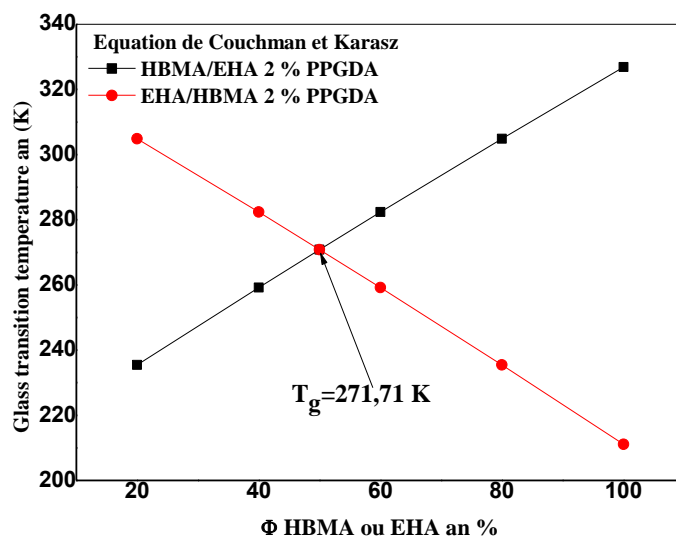
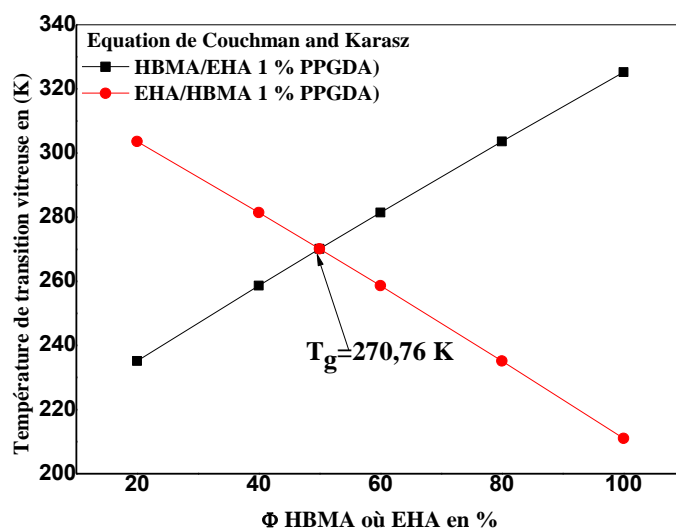
La figure (V.16) représente l'évolution de la T_g des poly(HBMA-co-EHA/PPGDA), calculée par le modèle théorique de Gordon-Taylor, en fonction de la teneur en HBMA (en noire) et celle du monomère EHA (en rouge) pour les trois concentrations 1, 2 et 3% PPGDA. Dans ce modèle, les points d'intersection correspondent à des valeurs de la T_g autour de 252.43, 253.07 et 254.04 °K pour 1, 2 et 3% PPGDA respectivement (voir tableau V.6), qui correspondent bien à celles obtenues par les poly(50% HBMA/50% EHA/PPGDA).

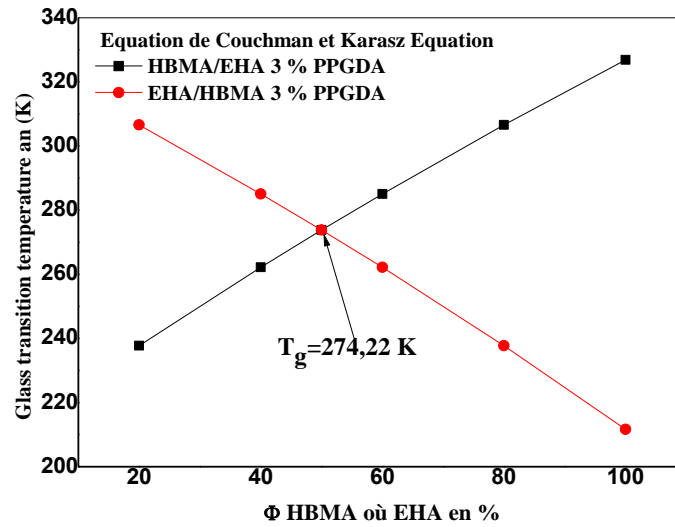




Figures (V.16) : Evolution de la T_g en fonction du pourcentage de HBMA et de EHA par le modèle de Gordon-Taylor pour les copolymères réticulés avec le PPGDA (% massique).

La figure (V.17) représente les mêmes courbes précédentes, mais obtenues par le modèle de Couchman-Karasz. Dans ce modèle, les points d'intersection correspondent à des valeurs de la T_g autour de 270.76, 271.71 et 274.22 °K pour 1, 2 et 3% PPGDA respectivement (voir tableau V.7). Ces dernières valeurs correspondent à celles obtenues par les poly(50%HBMA/50%EHA/PPGDA).





Figures (V.17) : Evolution de la T_g en fonction du pourcentage de l'HBMA et l'EHA par l'équation de Couchman-Karasz pour les copolymères réticulés avec PPGDA (% massique).

V.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons étudié, d'une part, l'effet de la densité de réticulation du monomère PPGDA et d'autre part, l'effet de la teneur en HBMA et EHA sur la température de transition vitreuse dans le cas des copolymères poly(HBMA-co-EHA/PPGDA). Ces réseaux ont été caractérisés expérimentalement par la méthode de la DSC. Les résultats obtenus ont été modélisés par les méthodes théoriques de Fox, Gordon-Taylor (G-T) et l'équation de Couchman-Karasz.

Tout d'abord, l'étude des poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) a montré que l'effet de la concentration en agent réticulant PPGDA est négligeable, puisqu'il influe très peu sur la T_g et ce, expérimentalement que pour les trois modèles théoriques. Ceci s'explique du fait que la teneur en agent réticulant PPGDA est très faible devant celle des deux monomères HBMA et EHA contenu dans le copolymère poly(HBMA-co-EHA/PPGDA). Par ailleurs, les résultats obtenus ont montré que la T_g du polymère poly(HBMA/PPGDA) est très supérieure à celle du poly(EHA/PPGDA). Ces résultats montrent que le réseau poly(EHA/PPGDA) présente un aspect amorphe (lâche et flexible) par rapport à celle du poly(HBMA/PPGDA) qui présente un aspect semi-cristallin, ce qui confirme nos résultats obtenus dans le chapitre III.

Lorsqu'on diminue la teneur en EHA et on augmente celle du HBMA, nous avons remarqué que la T_g augmente, du fait que le réseau réticulé avec le HBMA présente une structure rigide. Ce résultat montre que la T_g dépend étroitement de la composition du mélange, c'est-à-dire celle de l'architecture du réseau. Cette étude nous a permis de vérifier nos résultats expérimentaux du comportement du gonflement en fonction de la température, la nature et la densité de réticulation, ainsi que la concentration du copolymère. Les résultats obtenus sont en bon accord avec ceux trouvés expérimentalement.

L'étude des poly(50%HBMA/50%EHA/PPGDA) a montré que les trois modèles théoriques vérifient bien les résultats expérimentaux. Par contre, dans le cas des poly(20%/80%EHA/PPGDA), les modèles de Fox et Gordon-Taylor vérifient mieux les résultats expérimentaux que ceux de Couchman-Karasz. Par ailleurs, dans le cas des poly(80%HBMA/20%EHA/PPGDA), c'est l'équation de Couchman-Karasz qui est en bon accord avec l'expérience que les deux autres modèles théoriques.

Références

- [1] R.N. Haward, R.J. Young, *The Physics of Glassy Polymers*, Editors. 1997: London.
- [2] M. Carrega, *Les polymères, de la molécule à l'objet*. 1999, Essonne: Les Ulis : EDP Sciences. 233.
- [3] M. Gordon, J.S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, **1952**, 2, 493-500.
- [4] B. Wunderlich, *J. Therm. Analys.*, **1973**, 5, 117-136.
- [5] T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Appl. Phys.*, **1950**, 21, 581–591
- [6] P. Schuck, *et al, Lait* , **2005**, 85, 295-304.
- [7] D. Chromcovà, L. Baslerovà, J. Roda, J. Brozék. *Eur. Polym. J.*, **2008**, 44, 1733-1742.
- [8] T.G. Fox, P.J. Flory, *J. Polym. Sci.*, **1954**, 14, 315–319.
- [9] M. Gordon, J. S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, **1952**, 2, 493– 500.
- [10] P. R. Couchman, *Macromolecules*, **1978**, 11, 1156–1161.
- [11] P.R Couchman, *Macromolecules*, **1987**, 20, 1712–1717.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Le travail de cette thèse se compose de trois parties. La première partie concerne la synthèse et la caractérisation des réseaux de copolymères poly(HBMA-co-EHA/ Réticulant) par gonflement dans le cristal liquide 5CB et les solvants organiques éthanol, méthanol et cyclohexane. La seconde partie consiste à optimiser les variables influents sur le taux de gonflement, en utilisant la méthode des plans d'expériences. La troisième partie repose sur l'étude de la température de transition vitreuse de nos réseaux de copolymères, en fonction de la concentration des monomères, par modélisation en utilisant les modèles théoriques de Fox et Gordon-Taylor et l'équation de Couchman-Karasz.

Les solutions photo réactives utilisées pour la synthèse de nos réseaux de copolymères modèles se composent de deux monomères monofonctionnels, l'hydroxy-butyle-méthacrylate (HBMA) et le 2-éthylhexyl-acrylate (2-EHA), de l'un des trois agents de réticulation, le polypropylène-glycol-diacrylate (PPGDA), le tripropylène-glycol-diacrylate (TPGDA) et le 1,6-haxane-diol-diacrylate (HDDA). Le 2-hydroxy-2-méthyl-propio-phenone (Darocur 1173) a été utilisé comme photoinitiateur.

La synthèse des réseaux de copolymères modèles a été réalisée par la technique de photopolymérisation radicalaire par rayonnement UV. Les résultats obtenus par cette technique sont satisfaisants, puisque les échantillons élaborés possèdent un taux de conversion optimum des fonctions acryliques contenus dans les solutions initiales et une structure homogène de leurs matrices polymères. La cinétique de conversion de la double liaison acrylique $-C=C-$ a été caractérisée par la méthode d'analyse spectroscopique à transformée de Fourier FTIR.

La caractérisation par gonflement de ces réseaux dans le cristal liquide 5CB a été effectuée en fonction de la nature et de la densité de réticulation, ainsi que la température. Cette étude a montrée que le taux de gonflement augmente avec la température et diminue avec l'augmentation de la concentration en agent réticulant. Par ailleurs, le 5CB est plus miscible dans le poly(HBMA-co-EHA/HDDA), suivi du poly(HBMA-co-EHA/PPGDA) et enfin le poly(HBMA-co-EHA/TPGDA). En outre, le poly(EHA/PPGDA) possède un taux de gonflement plus important que celui du poly(HBMA/PPGDA), tandis que celui du poly((HBMA-co-EHA/réticulant) se situe entre les deux premiers.

Par ailleurs, la même étude a été effectuée dans les solvants organiques, tels que l'éthanol, le méthanol et le cyclohexane. Les résultats obtenus sont similaires à ceux trouvés avec le cristal liquide 5CB, à savoir que le taux de gonflement est proportionnel à la température et inversement proportionnel à la densité de réticulation. D'autre part, cette étude a montrée que l'éthanol est un bon solvant, le méthanol est un solvant moyen, tandis que le cyclohexane est un mauvais solvant pour les réseaux de poly(HBMA-co-EHA/réticulant). En outre, l'analyse de cette étude en fonction de la nature de l'agent de réticulation a montrée que le taux de gonflement est maximum, dans le cas du réseau réticulé avec le PPGDA, suivi de celui du HDDA et enfin celui réticulé avec le TPGDA. Ce résultat s'explique du fait de la

longueur de la chaîne et de la fonctionnalité qui sont différentes, d'où une architecture différente.

Pour mieux comprendre le phénomène de gonflement de nos réseaux de copolymères dans les solvants isotropes et anisotropes, nous avons optimisé les variables censées influencer sur ce dernier en utilisant six plans d'expériences. Dans le cas où tous les facteurs sont quantitatifs, tels que la densité de réticulation et la température, nous avons utilisé la méthodologie du plan d'expériences « Screenig ». Lorsqu'il existe au moins un facteur qualitatif, tels que la nature du solvant ou de l'agent réticulant, nous avons utilisé les plans FCC, D-optimal, L9 niveau 3 modèle linéaire, et le Full Fac à deux et trois niveaux.

Dans le cas des systèmes poly(HBMA-co-EHA/réticulant)/5CB, l'analyse des deux plans d'expériences CCF et D-Optimal révèle que le modèle CCF présente mieux l'étude du taux de gonflement par rapport au D-Optimal. Le premier plan utilise une matrice composite où le facteur agent réticulant est indépendant l'un de l'autre, d'où une meilleure comparaison, tandis que le second plan présente tous les graphes regroupés en un seul, donc la qualité descriptive et prédictive de ce modèle ne met pas en valeur cette dernière en fonction de chaque réticulant. Par ailleurs, dans ce modèle d'optimisation, on peut observer que les effets des facteurs Réticulant(PPGDA), Réticulant(TPGDA) et Réticulant(HDDA) sont négligeables, cela traduit qu'aucun réticulant n'est influant. Donc, le modèle CCF présente mieux l'étude du taux de gonflement par rapport au D-Optimal.

Dans le cas des solvants organiques, l'analyse des plans d'expériences L9 niveau 3 et D-Optimal montre que le dernier plan Optimal est plus efficace que le premier, puisque l'analyse de la normalité des résidus du plan L9 niveau 3 a montré qu'il existe une expérience atypique dans chaque cas de solvant, alors que le plan D-Optimal n'a montré aucune expérience atypique. Après désactivation des expériences atypiques, le graphe d'adéquation présente toujours une mauvaise linéarité des résultats expérimentaux et prédits dans le cas du méthanol. De plus, le plan L9 niveau 3 ne peut pas présenter les interactions dans l'analyse des coefficients du modèle, alors que le plan D-Optimal les présente correctement. En outre, les résultats prédits par le plan D-Optimal sont très proches de ceux obtenus expérimentalement, alors que ceux prédits par le plan L9 niveau 3 sont légèrement différents.

L'analyse des plans D-Optimal et Full Fac à deux niveaux montre que les résultats de ces deux derniers sont similaires, donc ces deux plans sont en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

Afin de compléter cette étude, nous avons analysé nos réseaux de copolymères par une caractérisation thermique de nos échantillons par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). L'étude a montré que la température de transition vitreuse T_g de ces copolymères dépend étroitement de la composition du mélange initial. Lorsque la teneur en EHA est plus élevée que celle du HBMA, la T_g est proche de celle du EHA, et inversement, quand la teneur en EHA est plus faible que celle du HBMA, la T_g est proche de celle du HBMA. De ce fait, on peut dire que les deux monomères sont bien miscibles. Par ailleurs la faible variation de la densité de réticulation a montré que la T_g reste pratiquement inchangée. En outre, à partir de cette étude, nous avons constaté que le réseau de poly(HBMA/PPGDA)

Conclusion générale

présente un comportement semi-cristallin, alors que le réseau poly(EHA/PPGDA) est amorphe. La mobilité des chaînes macromoléculaires sont favorisées beaucoup plus par la fonction acrylique que la fonction méthacrylique.

Enfin, les résultats expérimentaux de la T_g ont été confrontés aux modèles théoriques de Fox, Gordon-Taylor et l'équation de Couchman-Karasz. L'étude des poly(50%HBMA/50%EHA/PPGDA) a révélé que les trois modèles théoriques vérifient bien les résultats expérimentaux. Par contre, dans le cas des poly(20%/80%EHA/ PPGDA), les modèles de Fox et Gordon-Taylor vérifient mieux les résultats expérimentaux que ceux de Couchman-Karasz. Par ailleurs, dans le cas des poly(80%HBMA/20%EHA/PPGDA), c'est l'équation de Couchman-Karasz qui est en bon accord avec l'expérience que les deux autre modèles théoriques.

Ce travail a fait l'objet d'une publication internationale, et de deux communications internationales.

Perspectives

D'un point de vue expérimental que fondamental, les copolymères font l'objet de plusieurs études et ce, grâce à leurs propriétés intermédiaires entre les polymères qui les composent. Avec le développement des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée, le domaine des matériaux polymères connaît une véritable révolution ces dernières années. En effet, grâce à ces techniques, de nombreux matériaux innovants à base de copolymères sont désormais facilement accessibles.

De nombreuses perspectives sont envisageables pour la suite de ces travaux de thèse pour compléter et enrichir les résultats obtenus. Tous d'abord, l'étude des paramètres de solubilité des constituants des mélanges utilisés pour mieux comprendre les interactions existantes entre le copolymère et le solvant, afin de mettre en valeur le comportement du gonflement de ces systèmes.

D'un point de vue microscopique, une étude sur la modélisation moléculaire de nos réseaux de copolymères serait une excellente approche pour mieux observer l'architecture de ces systèmes et de pouvoir regarder l'influence de la longueur de la chaîne du réticulant sur la morphologie des réseaux.

Enfin, une étude des réseaux interpénétrés formés avec les mêmes monomères de base que les copolymères, c'est-à-dire HBMA et 2-EHA, serait une bonne comparaison du comportement des propriétés thermo-élastiques de ces deux réseaux.

Liste des publications

1. T. Mellal, M. Habchi, and B. Dali Youcef.

Effect of nature and degree of crosslinking agent of poly(hydroxy-butyl-methacrylate-co-2-ethyl-hexyl-acrylate) networks on the swelling properties in nematic liquid crystal 5CB.
Revista Mexicana de Fisica **66** (5) 617–626.

2. Tarik Attar, Abbas Benchadli, Tayeb Mellal, Boumediene Dali Youcef and Esma Choukchou-Braham.

Use of Experimental Designs to Evaluate the Influence of Methyl Green Dye as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Perchloric Acid

Malaysian Journal of Chemistry, 2021, Vol. 23(1), 60-69.

Liste des communications internationales

1. T. Mellal, H.AOURAG, B. G.MERAD, K.BOUKRI The first principal calculation of structural elastic and electronic properties new alloys Cu-Ag Congrès international sur les énergies renouvelables et le développement durable (ICRESD_07) 2007, Tlemcen, Algérie, mai 2007.

2. T. Mellal, N. Zeggai, B. Dali Youcef, Optimisation du taux de gonflement du copolymère HBMA/EHA dans le cristal liquide 5CB, Conférence Internationale sur les Matériaux Polymères et leurs Composites (CIMPC'17) 2017, Tlemcen, Algérie, Avril 2017.

3. B. Dali Youcef, T. Mellal, N. Zeggai, Optimization of the swelling ratio of poly (2-Ethylhexyl Acrylate) networks in nematic liquid crystal E7 by response surface methodology, Conférence Internationale sur les Matériaux Polymères et leurs Composites (CIMPC'17) 2017, Tlemcen, Algérie, Avril 2017.

ANNEXES

ANNEXES

Paramètres statistiques des modèles

1- Cas du plan composite CCF des systèmes poly(HBMA-co-EHA/réticulant)/5CB

1.1 Tableaux ANOVA (Analysis Of Variance)

PPGDA	DF	SS	MS (variance)	F	P	SD
Total	10	17,955	1,7955			
Constant	1	17,5828	17,5828			
Total Corrected	9	0,37224	0,04136			0,203372
Regression	5	0,371973	0,0743947	1115,94	0,000	0,272754
Residual	4	0,000266662	6,66655e-5			0,0081649
Lack of Fit (Model Error)	2	6,66627e-5	3,33314e-5	0,333315	0,750	0,00577333
Pure Error (Replicate Error)	2	0,000199999	9,99997e-5			0,00999998
		N = 10	Q2 = 0,996	Cond. no. = 4,166		
		DF = 4	R2 = 0,999	RSD = 0,008165		
		R2 Adj. = 0,998				

TPGDA	DF	SS	MS (variance)	F	P	SD
Total	10	17,0609	1,70609			
Constant	1	16,7185	16,7185			
Total Corrected	9	0,342413	0,0380459			0,195054
Regression	5	0,342137	0,0684274	991,023	0,000	0,261586
Residual	4	0,000276189	6,90472e-5			0,00830946
Lack of Fit (Model Error)	2	7,61889e-5	3,80944e-005	0,380945	0,724	0,00617207
Pure Error (Replicate Error)	2	0,0002	9,99999e-005			0,01
		N = 10	Q2 = 0,995	Cond. no. = 3,76		
		DF = 4	R2 = 0,999	RSD = 0,008309		
		R2 Adj. = 0,998				

HDDA	DF	SS	MS (variance)	F	P	SD
Total	11	19,1953	1,74503			
Constant	1	18,6681	18,6681			
Total Corrected	10	0,527218	0,0527218			0,229612
Regression	5	0,522332	0,104466	106,904	0,000	0,323213
Residual	5	0,00488597	0,000977194			0,0312601
Lack of Fit (Model Error)	3	0,00468597	0,00156199	15,62	0,061	0,039522
Pure Error (Replicate Error)	2	0,000199999	9,99996e-005			0,00999998
		N = 11	Q2 = 0, 931	Cond. no. = 3, 082		
		DF = 5	R2 = 0, 991	RSD = 0, 03126		
		R2 Adj. = 0, 981				

1.2 Tableau des effets des coefficients

PPGDA	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)	
Constant	1,29	0,00429411	7,36637e-10	0,0119224	
Temp	0,263333	0,00448266	5,02842e-7	0,0124459	
Con	-0,0383332	0,00448266	0,0010266	0,0124459	
Temp*Temp	-5,79243e-8	0,00564928	1	0,015685	
Con*Con	0,025	0,00564928	0,0114634	0,015685	
Temp*Con	-0,01	0,00607279	0,174966	0,0168609	
		N = 10	Q2 = 0,996	Cond. no. = 4,166	
		DF = 4	R2 = 0,999	RSD = 0,008165	
		R2 Adj. = 0,998		Conf. lev. = 0,95	

TPGDA	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)	
Constant	1,32857	0,00444159	7,49436e-10	0,0123319	
Temp	0,206667	0,00339233	4,34789e-007	0,00941865	
Con	-0,0839285	0,00392585	2,831e-005	0,0109	
Temp*Temp	-0,116429	0,00608191	4,38742e-5	0,0168862	
Con*Con	0,0517857	0,00592791	0,000946023	0,0164586	
Temp*Con	-0,0450001	0,00415473	0,000412273	0,0115354	
		N = 10	Q2 = 0,995	Cond. no. = 3,76	
		DF = 4	R2 = 0,999	RSD = 0, 008309	
		R2 Adj. = 0,998		Conf. lev. = 0,95	

TPGDA	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)
Constant	1,28579	0,0160361	5,71774e-9	0,0412222
Temp	0,281667	0,0127619	3,54565e-6	0,0328055
Con	-0,055	0,0127619	0,00764474	0,0328055
Temp*Temp	-0,0444737	0,0196401	0,0729459	0,0504867
Con*Con	0,0755262	0,0196401	0,012056	0,0504867
Temp*Con	-0,055	0,0156301	0,0169397	0,0401784
N = 11 Q2 = 0,931 Cond. no. = 3,082 DF = 5 R2 = 0,991 RSD = 0, 03126 R2 Adj. = 0,981 Conf. lev. = 0,95				

1.3 Comparaison des résultats expérimentaux et prédits par le modèle

PPGDA					
Exp N°	Température (°C)	Concentration (%)	Taux de gonflement (%)		
			Exp.	Prédit	
1	20	1	1.01		
2	120	1	1.63	1.62667	
3	20	3	1.02	1.02333	
4	120	3	1.53	1.53000	
5	20	2	1.03	1.02667	
6	120	2	1.55	1.55333	
7	70	1	1.35	1.35333	
8	70	3	1.28	1.27667	
9	70	2	1.28	1.29000	
10	70	2	1.29	1.29000	
11	70	2	1.30	1.29000	

TPGDA					
Exp N°	Température (°C)	Concentration (%)	Taux de gonflement (%)		
			Exp.	Prédit	
1	20	1	1.10	1.09619	
2	120	1	1.60	1.59952	
3	20	3	1.02	1.01833	
4	120	3	1.34	1.34167	
5	20	2	1.00	1.00548	
6	120	2	1.42	1.41881	
7	70	1	1.46	1.46429	
8	70	3	1.24		
9	70	2	1.32	1.32857	
10	70	2	1.33	1.32857	
11	70	2	1.34	1.32857	

HDDA					
Exp N°	Température (°C)	Concentration (%)	Taux de gonflement (%)		
			Exp.	Prédit	
1	20	1	1.01	1.03518	
2	120	1	1.70	1.70851	
3	20	3	1.02	1.03518	
4	120	3	1.49	1.48851	
5	20	2	1.00	0.95965	
6	120	2	1.53	1.52298	
7	70	1	1.45	1.41632	
8	70	3	1.32	1.30632	
9	70	2	1.26	1.28579	
10	70	2	1.27	1.28579	
11	70	2	1.28	1.28579	

2- Cas du plan D-optimal modèle quadratique des systèmes poly(HBMA-co-EHA/ réticulant)/5CB

2.1 Tableau ANOVA

Swelling ratio	DF	SS	MS (variance)	F	P	SD
Total	21	36,2669	1,727			
Constant	1	35,2046	35,2046			
Total Corrected	20	1,06232	0,0531162			0,23047
Regression	11	1,05067	0,0955156	73,7696	0,000	0,309056
Residual	9	0,011653	0,00129478			0,0359831
Lack of Fit (Model Error)	7	0,011453	0,00163615	16,3614	0,059	0,0404493
Pure Error (Replicate Error)	2	0,000200001	0,0001			0,01
		N = 21	Q2 = 0, 933	Cond. no. = 4, 732		
		DF = 9	R2 = 0, 989	RSD = 0, 03598		
		R2 Adj. = 0, 976				

2.2 Tableau des effets des coefficients

Swelling ratio	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)
Constant	1,28822	0,016421	4,49748e-14	0,0371471
Temp	0,256389	0,00979336	8,35569e-10	0,0221543
Con	-0,0541667	0,00979336	0,000365281	0,0221543
Rét	DF = 2			
Rét(PPGDA)	0,00202548	0,012639	0,876218	0,0285917
Rét(TPGDA)	-0,0139744	0,012639	0,297554	0,0285917
Rét(HDDA)	0,0119489	0,011003	0,305723	0,0248908
Temp*Temp	-0,0576507	0,0205178	0,0203841	0,0464149
Con*Con	0,0623495	0,0205178	0,0140452	0,0464149
Temp*Con	-0,0425001	0,0103874	0,00271096	0,0234982
Temp*Rét	DF = 2			
Temp*Rét(PPGDA)	0,0261112	0,0142761	0,100654	0,0322952
Temp*Rét(TPGDA)	-0,051389	0,0142761	0,00575155	0,0322952
Temp*Rét(HDDA)	0,0252778	0,0129554	0,0828148	0,0293074
Con*Rét	DF = 2			
Con*Rét(PPGDA)	0,0316667	0,0142761	0,0537257	0,0322952
Con*Rét(TPGDA)	-0,0308333	0,0142761	0,0590887	0,0322952

Con*Rét(HDDA)	-0,000833373	0,0129554	0,950117	0,0293074
	N = 21	Q2 = 0,933	Cond. no. = 4,732	
	DF = 9	R2 = 0,999	RSD = 0,03598	
	R2 Adj. = 0,976		Conf. lev. = 0,95	

2.3 Comparaison des résultats expérimentaux et prédits par le modèle

Exp N°	Température (°C)	Concentration (%)	Réticulant	Taux de gonflement (%)	
				Exp.	Prédit
1	20	1	PPGDA	1.01	0.99244
2	120	1	PPGDA	1.63	1.64244
3	20	3	PPGDA	1.02	1.03244
4	120	3	PPGDA	1.53	1.51244
5	70	2	PPGDA	1.29	1.29024
6	20	1	TPGDA	1.10	1.11644
7	120	1	TPGDA	1.60	1.61144
8	20	3	TPGDA	1.02	1.03144
9	120	3	TPGDA	1.34	1.35644
10	70	2	TPGDA	1.33	1.27424
11	20	1	HDDA	1.01	1.03570
12	120	1	HDDA	1.70	1.68403
13	20	3	HDDA	1.02	1.01070
14	120	3	HDDA	1.49	1.48903
15	20	2	HDDA	1.00	0.96084
16	120	2	HDDA	1.53	1.52418
17	70	1	HDDA	1.45	1.41751
18	70	3	HDDA	1.32	1.30751
19	70	2	HDDA	1.26	1.30016
20	70	2	HDDA	1.27	1.30016
21	70	2	HDDA	1.28	1.30016

3- Cas du plan L9 niveau 3 modèle linéaire des systèmes poly(HBMA-co-EHA/ réticulant)/Solvants

3.1 Tableaux ANOVA

Swelling ratio (Ethanol)	DF	SS	MS (variance)	F	P	SD
Total	10	722801	72280,1			
Constant	1	631582	631582			
Total Corrected	9	91218,9	10135,4			100,675
Regression	3	90785,5	30261,8	418,904	0,000	173,959
Residual	6	433,442	72,2404			8,49944
Lack of Fit (Model Error)	3	433,442	144,481	541571	0,000	12,02
Pure Error (Replicate Error)	3	0,000800342	0,000266781			0,0163334
		N = 10	Q2 = 0,982	Cond. no. = 2,854		
		DF = 6	R2 = 0,995	RSD = 8,499		
		R2 Adj. = 0,993				

Swelling ratio (Methanol)	DF	SS	MS (variance)	F	P	SD
Total	11	488029	44366,3			
Constant	1	429503	429503			
Total Corrected	10	58526,2	5852,62			76,5024
Regression	3	57029,8	19009,9	88,926	0,000	137,876
Residual	7	1496,41	213,772			14,621
Lack of Fit (Model Error)	4	1496,41	374,102	4,07147e+6	0,000	19,3417
Pure Error (Replicate Error)	3	0,000275651	9,18836e-5			0,00958559
		N = 11	Q2 = 0,915	Cond. no. = 2,258		
		DF = 7	R2 = 0,974	RSD = 14, 62		
		R2 Adj. = 0,963				

Swelling ratio (Cyclohexane)	DF	SS	MS (variance)	F	P	SD
Total	11	46425,6	4220,51			
Constant	1	44675,4	44675,4			
Total Corrected	10	1750,25	175,025			13,2297
Regression	3	1686,8	562,266	62,0253	0,000	23,7122
Residual	7	63,4557	9,06511			3,01083
Lack of Fit (Model Error)	4	63,4555	15,8639	237969	0,000	3,98295
Pure Error (Replicate Error)	3	0,000199991	6,66638e-005			0,00816479
N = 11 Q2 = 0,876 Cond. no. = 2,958 DF = 7 R2 = 0,964 RSD = 3,011 R2 Adj. = 0,948						

3.2 Tableaux des effets des coefficients

Swelling ratio (Ethanol)	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)
Constant	228,698	3,07995	4,01562e-10	7,53643
Con	-51,117	4,67878	3,48952e-5	11,4487
Cro	DF = 2			
Cro(PPGDA)	116,931	3,62417	5,89415e-8	8,86809
Cro(TPGDA)	-22,4115	4,18483	0,00173566	10,24
Cro(HDDA)	-94,5197	4,67878	9,55712e-7	11,4487
N = 10 Q2 = 0,982 Cond. no. = 2,854 DF = 6 R2 = 0,995 RSD = 8,499 R2 Adj. = 0,993 Conf. lev. = 0,95				

Swelling ratio (Methanol)	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)
Constant	186,765	4,55888	1,34613e-9	10,7802
Con	-58,6013	6,67352	5,00498e-5	15,7806
Cro	DF = 2			
Cro(PPGDA)	88,8908	5,96898	1,47597e-6	14,1146
Cro(TPGDA)	-38,5521	6,67352	0,000679424	15,7806
Cro(HDDA)	-50,3388	6,67352	0,00013243	15,7806
N = 11 Q2 = 0,915 Cond. no. = 2,258 DF = 7 R2 = 0,974 RSD = 14,62 R2 Adj. = 0,963 Conf. lev. = 0,95				

Swelling ratio (Methanol)	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)
Constant	64,3063	1,03111	7,15668e-011	2,43822
Con	-15,9556	1,41932	9,84177e-006	3,3562
Cro	DF = 2			
Cro(PPGDA)	-5,67962	1,25172	0,00267585	2,95989
Cro(TPGDA)	5,26591	1,65587	0,0154876	3,91557
Cro(HDDA)	0,413704	1,4389	0,782044	3,40249
N = 11 Q2 = 0,876 Cond. no. = 2,958 DF = 7 R2 = 0,964 RSD = 3,011 R2 Adj. = 0,948 Conf. lev. = 0,95				

3.3 Comparaison des résultats expérimentaux et prédits par le modèle

Ethanol				
Exp N°	Concentration (%)	Réticulant	Taux de gonflement (%)	
			Exp.	Prédit
1	1	PPGDA	443.71	415.010
2	1	TPGDA	250.43	267.840
3	1	HDDA	281.60	
4	2	PPGDA	349,05	353.457
5	2	TPGDA	213,55	206.287
6	2	HDDA	127,18	139.397
7	3	PPGDA	280.83	291.903
8	3	TPGDA	154.48	144.733
9	3	HDDA	90.06	77.843
10	2	PPGDA	349,07	353.457
11	2	PPGDA	349,03	353.457
12	2	PPGDA	349,05	353.457

Méthanol				
Exp N°	Concentration (%)	Réticulant	Taux de gonflement (%)	
			Exp.	Prédit
1	1	PPGDA	384,61	
2	1	TPGDA	191.50	206.815
3	1	HDDA	213.40	195.028
4	2	PPGDA	277.83	275.656
5	2	TPGDA	158,78	148.213
6	2	HDDA	111.02	136.427
7	3	PPGDA	208.33	217.055
8	3	TPGDA	94.36	89.612
9	3	HDDA	84.86	77.825
10	2	PPGDA	277.83	275.656
11	2	PPGDA	349,03	275.656
12	2	PPGDA	349,05	275.656

Cyclohexane				
Exp N°	Concentration (%)	Réticulant	Taux de gonflement (%)	
			Exp.	Prédit
1	1	PPGDA	77.96	74.582
2	1	TPGDA	82.83	85.527
3	1	HDDA	82.91	80.675
4	2	PPGDA	57.68	58.626
5	2	TPGDA	72.27	69.572
6	2	HDDA	59.98	64.720
7	3	PPGDA	43.08	42.671
8	3	TPGDA	68.84	
9	3	HDDA	51.27	48.764
10	2	PPGDA	57.68	58.626
11	2	PPGDA	57.69	58.626
12	2	PPGDA	57.67	58.626

4- Cas du plan D-Optimal modèle quadratique des systèmes poly(HBMA-co-EHA/ réticulant)/Solvants

4.1 Tableaux ANOVA

Swelling ratio (Ethanol)	DF	SS	MS (variance)	F	P	SD
Total	13	895879	68913,8			
Constant	1	764457	764457			
Total Corrected	12	131422	10951,8			104,651
Regression	5	131106	26221,3	582,212	0,000	161,93
Residual	7	315,261	45,0373			6,71099
Lack of Fit (Model Error)	2	315,261	157,631	3,15737e+6	0,000	12,5551
Pure Error (Replicate Error)	5	0,000249623	4,99246e-5			0,00706573
		N = 13	Q2 = 0,983	Cond. no. = 2,156		
		DF = 7	R2 = 0,998	RSD = 6,711		
		R2 Adj. = 0,996				

Swelling ratio (Méthanol)	DF	SS	MS (variance)	F	P	SD
Total	13	556088	42776			
Constant	1	459062	459062			
Total Corrected	12	97025,8	8085,48			89,9193
Regression	5	96391,3	19278,3	212,693	0,000	138,846
Residual	7	634,473	90,639			9,52045
Lack of Fit (Model Error)	2	634,473	317,236	6,34962e+6	0,000	17,8111
Pure Error (Replicate Error)	5	0,000249807	4,99615e-5			0,00706834
		N = 13	Q2 = 0,954	Cond. no. = 2,156		
		DF = 7	R2 = 0,993	RSD = 9,52		
		R2 Adj. = 0,989				

Swelling ratio (Cyclohexane)	DF	SS	MS (variance)	F	P	SD
Total	13	60374,6	4644,2			
Constant	1	58195	58195			
Total Corrected	12	2179,64	181,636			13,4773
Regression	5	2157	431,399	133,387	0,000	20,7702
Residual	7	22,6394	3,23421			1,79839
Lack of Fit (Model Error)	2	22,6392	11,3196	283128	0,000	3,36446
Pure Error (Replicate Error)	5	0,000199903	3,99806e-5			0,00632302
N = 13 Q2 = 0,935 Cond. no. = 2,156 DF = 7 R2 = 0,990 RSD = 1,798 R2 Adj. = 0,982						

4.2 Tableaux des effets des coefficients

Swelling ratio (Ethanol)	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)
Constant	249,566	1,89061	3,77691e-13	4,47063
Con	-75,5904	2,35379	7,34066e-9	5,56589
Cro	DF = 2			
Cro(PPGDA)	106,089	2,70694	1,83357e-9	6,40097
Cro(TPGDA)	-42,3571	2,60602	8,12438e-7	6,16234
Cro(HDDA)	-63,7314	2,70694	6,33413e-8	6,40097
Con*Cro	DF = 2			
Con*Cro(PPGDA)	-5,85445	3,612	0,149084	8,54113
Con*Cro(TPGDA)	26,034	3,3018	9,99835e-005	7,80762
Con*Cro(HDDA)	-20,1796	3,04851	0,000298852	7,20867
N = 13 Q2 = 0,983 Cond. no. = 2,156 DF = 7 R2 = 0,998 RSD = 6,711 R2 Adj. = 0,996 Conf. lev. = 0,95				

Swelling ratio (Methanol)	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)
Constant	195,335	2,68208	2,42014e-11	6,3422
Con	-67,7469	3,33917	1,77104e-7	7,89598
Cro	DF = 2			
Cro(PPGDA)	91,8126	3,84016	5,69451e-8	9,08065
Cro(TPGDA)	-45,6127	3,697	5,27646e-6	8,74212
Cro(HDDA)	-46,1999	3,84016	6,25013e-6	9,08065
Con*Cro	DF = 2			
Con*Cro(PPGDA)	-20,393	5,12411	0,00532513	12,1168
Con*Cro(TPGDA)	16,9162	4,68406	0,00860774	11,0762
Con*Cro(HDDA)	3,47688	4,32473	0,447861	10,2265
N = 13 Q2 = 0,954 Cond. no. = 2,156 DF = 7 R2 = 0,993 RSD = 9, 52 R2 Adj. = 0,989 Conf. lev. = 0,95				

Swelling ratio (Cyclohexane)	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)
Constant	66,8312	0,506639	3,79549e-13	1,19803
Con	-13,2484	0,63076	1,39443e-7	1,49153
Cro	DF = 2			
Cro(PPGDA)	-7,73369	0,725397	1,40055e-5	1,71531
Cro(TPGDA)	7,47238	0,698354	1,36728e-5	1,65137
Cro(HDDA)	0,261306	0,725397	0,729303	1,71531
Con*Cro	DF = 2			
Con*Cro(PPGDA)	-4,19153	0,967932	0,00343617	2,28883
Con*Cro(TPGDA)	6,76059	0,884807	0,000122079	2,09226
Con*Cro(HDDA)	-2,56906	0,816931	0,0162705	1,93176
N = 13 Q2 = 0,935 Cond. no. = 2,156 DF = 7 R2 = 0,990 RSD = 1, 798 R2 Adj. = 0,982 Conf. lev. = 0,95				

4.3 Comparaison des résultats expérimentaux et prédits par le modèle

Ethanol				
Exp N°	Concentration (%)	Réticulant	Taux de gonflement (%)	
			Exp.	Prédit
1	1	PPGDA	443.71	437.100
2	3	PPGDA	280.82	274.210
3	2	PPGDA	349.05	355.655
4	2	PPGDA	349.04	355.655
5	1	TPGDA	250.43	256.766
6	3	TPGDA	154.48	157.653
7	3	TPGDA	154.49	157.653
8	2	TPGDA	213.55	207.209
9	2	TPGDA	213.54	207.209
10	1	HDDA	281.60	281.605
11	1	HDDA	281.61	281.605
12	3	HDDA	90.06	90.065
13	3	HDDA	90.07	90.065
14	2	HDDA	127.17	
15	2	HDDA	127.23	
16	2	HDDA	127.22	

Méthanol				
Exp N°	Concentration (%)	Réticulant	Taux de gonflement (%)	
			Exp.	Prédit
1	1	PPGDA	384.61	375.287
2	3	PPGDA	208.33	199.007
3	2	PPGDA	277.83	287.147
4	2	PPGDA	277.82	287.147
5	1	TPGDA	191.50	200.553
6	3	TPGDA	94.36	98.891
7	3	TPGDA	94.37	98.891
8	2	TPGDA	158.78	149.722
9	2	TPGDA	158.77	149.722
10	1	HDDA	213.40	213.405
11	1	HDDA	213.41	213.405
12	3	HDDA	84.86	84.865
13	3	HDDA	84.87	84.865
14	2	HDDA	111.02	
15	2	HDDA	111.03	
16	2	HDDA	111.04	

Cyclohexane				
Exp N°	Concentration (%)	Réticulant	Taux de gonflement (%)	
			Exp.	Prédit
1	1	PPGDA	77.96	76.537
2	3	PPGDA	43.08	41.657
3	2	PPGDA	57.68	59.097
4	2	PPGDA	57.67	59.097
5	1	TPGDA	82.83	80.791
6	3	TPGDA	68.84	67.815
7	3	TPGDA	68.83	67.815
8	2	TPGDA	72.27	74.303
9	2	TPGDA	72.26	74.303
10	1	HDDA	82.91	82.91
11	1	HDDA	82.92	82.91
12	3	HDDA	51.27	51.275
13	3	HDDA	51.28	51.275
14	2	HDDA	59.99	
15	2	HDDA	60.00	
16	2	HDDA	60.01	

5- Cas du plan Full Fac deux facteurs à trois niveaux des systèmes poly(HBMA-co-EHA/ réticulant)/Solvants

5.1 Tableaux ANOVA

Swelling ratio (Ethanol)	DF	SS	MS (variance)	F	P	SD
Total	12	998832	83236			
Constant	1	873720	873720			
Total Corrected	11	125112	11373,8			106,648
Regression	5	122496	24499,2	56,1994	0,000	156,522
Residual	6	2615,6	435,933			20,879
Lack of Fit (Model Error)	3	2615,6	871,866	9,52436e+6	0,000	29,5274
Pure Error (Replicate Error)	3	0,000274622	9,15406e-5			0,00956769
N = 12 Q2 = 0,853 Cond. no. = 2,18 DF = 6 R2 = 0,979 RSD = 20,88 R2 Adj. = 0,962						

Swelling ratio (Méthanol)	DF	SS	MS (variance)	F	P	SD
Total	12	635938	52994,8			
Constant	1	545357	545357			
Total Corrected	11	90580,6	8234,6			90,7447
Regression	5	88980,9	17796,2	66,7465	0,000	133,402
Residual	6	1599,74	266,624			16,3286
Lack of Fit (Model Error)	3	1599,74	533,247	8,00749e+6	0,000	23,0921
Pure Error (Replicate Error)	3	0,000199781	6,65935e-5			0,00816048
N = 12 Q2 = 0,886 Cond. no. = 2,18 DF = 6 R2 = 0,982 RSD = 16,33 R2 Adj. = 0,968						

Swelling ratio (Cyclohexane)	DF	SS	MS (variance)	F	P	SD
Total	12	51164,6	4263,71			
Constant	1	49390,4	49390,4			
Total Corrected	11	1774,2	161,29			12,7
Regression	5	1719,63	343,927	37,8216	0,000	18,5453
Residual	6	54,5605	9,09341			3,01553
Lack of Fit (Model Error)	3	54,5603	18,1868	272789	0,000	4,26459
Pure Error (Replicate Error)	3	0,000200009	6,66697e-5			0,00816515
		N = 12	Q2 = 0,782	Cond. no. = 2,18		
		DF = 6	R2 = 0,969	RSD = 3,016		
		R2 Adj. = 0,994468				

5.2 Tableaux des effets des coefficients

Swelling ratio (Ethanol)	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)	
Constant	269,833	6,02725	8,31835e-009	14,7483	
Con	-56,6339	6,67713	0,000146881	16,3385	
Cro	DF = 2				
Cro(PPGDA)	96,5569	6,95967	8,73229e-006	17,0298	
Cro(TPGDA)	-30,4126	8,16093	0,00977567	19,9692	
Cro(HDDA)	-66,1442	8,16093	0,000189252	19,9692	
Con*Cro	DF = 2				
Con*Cro(PPGDA)	-4,09167	7,71008	0,614692	18,866	
Con*Cro(TPGDA)	16,6504	7,71008	0,0741211	18,866	
Con*Cro(HDDA)	-12,5588	7,71008	0,154462	18,866	
		N = 12	Q2 = 0,853	Cond. no. = 2,18	
		DF = 7	R2 = 0,979	RSD = 20, 88	
		R2 Adj. = 0,962		Conf. lev. = 0,95	

Swelling ratio (Ethanol)	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)
Constant	213,182	4,71366	7,82738e-9	11,534
Con	-53,3764	5,2219	5,1107e-5	12,7776
Cro	DF = 2			
Cro(PPGDA)	81,8231	5,44287	5,45922e-6	13,3183
Cro(TPGDA)	-35,9974	6,38233	0,00133088	15,6171
Cro(HDDA)	-45,8257	6,38233	0,00036884	15,6171
Con*Cro	DF = 2			
Con*Cro(PPGDA)	-13,5213	6,02974	0,0661254	14,7543
Con*Cro(TPGDA)	11,9975	6,02974	0,0937522	14,7543
Con*Cro(HDDA)	1,52379	6,02974	0,808926	14,7543
N = 12 Q2 = 0,886 Cond. no. = 2,18 DF = 6 R2 = 0,982 RSD = 16, 33 R2 Adj. = 0,968 Conf. lev. = 0,95				

Swelling ratio (Ethanol)	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)
Constant	64,155	0,870509	4,2005e-10	2,13007
Con	-10,6439	0,96437	3,29091e-5	2,35975
Cro	DF = 2			
Cro(PPGDA)	-6,38485	1,00518	0,000713721	2,4596
Cro(TPGDA)	7,20999	1,17867	0,000871354	2,88413
Cro(HDDA)	-0,82514	1,17867	0,51011	2,88413
Con*Cro	DF = 2			
Con*Cro(PPGDA)	-2,5661	1,11356	0,0607319	2,7248
Con*Cro(TPGDA)	4,42513	1,11356	0,00733446	2,7248
Con*Cro(HDDA)	-1,85903	1,11356	0,146068	2,7248
N = 12 Q2 = 0,782 Cond. no. = 2,18 DF = 6 R2 = 0,969 RSD = 3, 016 R2 Adj. = 0,944 Conf. lev. = 0,95				

5.3 Comparaison des résultats expérimentaux et prédits par le modèle

Ethanol				
Exp N°	Concentration (%)	Réticulant	Taux de gonflement (%)	
			Exp.	Prédit
1	1	PPGDA	443.71	434.935
2	2	PPGDA	349.05	353.454
3	3	PPGDA	280.82	271.973
4	1	TPGDA	250.43	255.893
5	2	TPGDA	213.55	206.842
6	3	TPGDA	154.48	157.791
7	1	HDDA	281.60	260.302
8	2	HDDA	127.18	165.583
9	3	HDDA	90.05	70.864
10	2	PPGDA	384.61	353.454
11	2	PPGDA	277.83	353.454
12	2	PPGDA	349.06	353.454

Méthanol				
Exp N°	Concentration (%)	Réticulant	Taux de gonflement (%)	
			Exp.	Prédit
1	1	PPGDA	384.61	372.170
2	2	PPGDA	277.83	284.043
3	3	PPGDA	208.33	195.915
4	1	TPGDA	191.50	196.224
5	2	TPGDA	158.78	147.995
6	3	TPGDA	94.36	99.766
7	1	HDDA	213.40	201.251
8	2	HDDA	111.02	136.646
9	3	HDDA	84.86	72.041
10	2	PPGDA	277.82	284.043
11	2	PPGDA	277.84	284.043
12	2	PPGDA	277.83	284.043

Cyclohexane				
Exp N°	Concentration (%)	Réticulant	Taux de gonflement (%)	
			Exp.	Prédit
1	1	PPGDA	77.96	76.046
2	2	PPGDA	57.68	58.625
3	3	PPGDA	43.08	41.204
4	1	TPGDA	82.83	80.814
5	2	TPGDA	72.27	74.323
6	3	TPGDA	68.84	67.833
7	1	HDDA	82.91	81.360
8	2	HDDA	59.98	65.045
9	3	HDDA	51.27	48.723
10	2	PPGDA	57.67	58.625
11	2	PPGDA	57.69	58.625
12	2	PPGDA	57.68	58.625

6- Cas du plan Full Fac trois facteurs à trois niveaux des systèmes poly(HBMA-co-EHA/ réticulant)/Solvants

6.1 Tableau ANOVA

Swelling ratio	DF	SS	MS (variance)	F	P	SD
Total	29	1,36508e+6	47071,9			
Constant	1	960534	960534			
Total Corrected	28	404550	14448,2			120,201
Regression	13	402026	30925,1	183,763	0,000	175,855
Residual	15	2524,32	168,288			12,9726
Lack of Fit (Model Error)	12	2524,32	210,36	3,15581e+6	0,000	14,5038
Pure Error (Replicate Error)	3	0,000199975	6,66582e-5			0,00816445
		N = 29	Q2 = 0,970	Cond. no. = 4,243		
		DF = 15	R2 = 0,994	RSD = 12,97		
		R2 Adj. = 0,988				

6.2 Tableau des effets des coefficients

Swelling ratio	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)
Constant	163,444	2,54563	1,00602e-19	5,42586
Con	-47,0381	3,26879	3,48308e-10	6,96722
Cro	DF = 2			
Cro(PPGDA)	70,9842	3,41677	1,81725e-12	7,28264
Cro(TPGDA)	-20,4396	3,56555	3,96302e-5	7,59975
Cro(HDDA)	-50,5446	3,80709	1,07323e-9	8,11459
Sol	DF = 2			
Sol (Ethanol)	68,9538	3,66813	7,72991e-12	7,81839
Sol (Methanol)	28,1881	3,56555	9,96199e-7	7,59975
Sol (Cyclohexane)	-97,1419	3,56555	3,44195e-14	7,59975
Con*Cro	DF = 2			
Con*Cro(PPGDA)	-15,3036	4,47597	0,00380603	9,54026
Con*Cro(TPGDA)	12,5248	4,47597	0,0135082	9,54026
Con*Cro(HDDA)	2,77884	4,90318	0,579272	10,4508
Con*Sol	DF = 2			
Con*Sol(Ethanol)	-13,6812	4,90318	0,0137265	10,4508
Con*Sol(Methanol)	-19,9552	4,47597	0,000460016	9,54026
Con*Sol(Cyclohexane)	33,6364	4,47597	1,84433e-6	9,54026
Cro*Sol	DF = 4			
Cro(PPGDA)*Sol(Ethanol)	50,0729	4,66537	1,95525e-8	9,94395
Cro(PPGDA)*Sol(Methanol)	27,6402	4,91326	4,82963e-5	10,4723
Cro(PPGDA)*Sol(Cyclohexane)	-77,7131	4,91326	9,16093e-11	10,4723
Cro(TPGDA)*Sol(Ethanol)	-5,80483	5,09126	0,2721	10,8517
Cro(TPGDA)*Sol(Methanol)	-22,9793	5,01786	0,000361391	10,6953
Cro(TPGDA)*Sol(Cyclohexane)	28,7841	5,01786	3,93545e-05	10,6953
Cro(HDDA)*Sol(Ethanol)	-44,268	5,74841	1,37231e-6	12,2524
Cro(HDDA)*Sol(Methanol)	-4,66097	5,19228	0,383542	11,067
Cro(HDDA)*Sol(Cyclohexane)	48,929	5,19228	1,0852e-7	11,067
	N = 29	Q2 = 0,970	Cond. no. = 4,243	
	DF = 15	R2 = 0,994	RSD = 12, 97	
	R2 Adj. = 0,988		Conf. lev. = 0,95	

6.3 Comparaison des résultats expérimentaux et prédits par le modèle

Exp N°	Concentration (%)	Réticulant	Solvant	Taux de gonflement (%)	
				Exp.	Prédit
1	1	PPGDA	Ethanol	443.71	429.478
2	2	PPGDA	Ethanol	349.05	353.455
3	3	PPGDA	Ethanol	280.82	277.432
4	1	TPGDA	Ethanol	250.43	254.348
5	2	TPGDA	Ethanol	213.55	206.153
6	3	TPGDA	Ethanol	154.48	157.959
7	1	HDDA	Ethanol	281.60	
8	2	HDDA	Ethanol	127.18	137.585
9	3	HDDA	Ethanol	90.05	79.644
10	1	PPGDA	Méthanol	384.61	372.554
11	2	PPGDA	Méthanol	277.83	290.257
12	3	PPGDA	Méthanol	208.33	207.96
13	1	TPGDA	Méthanol	191.50	202.682
14	2	TPGDA	Méthanol	158.78	148.213
15	3	TPGDA	Méthanol	94.36	93.744
16	1	HDDA	Méthanol	213.40	200.641
17	2	HDDA	Méthanol	111.02	136.427
18	3	HDDA	Méthanol	84.86	72.212
19	1	PPGDA	Cyclohexane	77.96	88.278
20	2	PPGDA	Cyclohexane	57.68	59.573
21	3	PPGDA	Cyclohexane	43.08	30.868
22	1	TPGDA	Cyclohexane	82.83	75.523
23	2	TPGDA	Cyclohexane	72.27	74.646
24	3	TPGDA	Cyclohexane	68.84	73.769
25	1	HDDA	Cyclohexane	82.81	75.309
26	2	HDDA	Cyclohexane	59.98	64.686
27	3	HDDA	Cyclohexane	51.27	54.063
28	2	PPGDA	Ethanol	349.05	353.455
29	2	PPGDA	Ethanol	349.04	353.455
30	2	PPGDA	Ethanol	349.06	353.455

Résumé :

Les propriétés du comportement de gonflement des réseaux de copolymères poly(HBMA-co-2-EHA/réticulant) dans les solvants isotropes (éthanol, méthanol et cyclohexane) et le cristal liquide nématique 5CB ont été étudiés en fonction de la nature chimique et de la concentration des monomères HBMA et 2-EHA, la température, la densité et la nature de l'agent réticulant PPGDA900, TPGDA et HDDA. La première partie de ce travail porte sur la synthèse et la caractérisation par gonflement de ces réseaux en fonction des variables citées ci-dessus. Une optimisation du taux de gonflement de ces réseaux modèles, par la méthodologie des plans d'expériences, est dédiée à la deuxième partie de ce travail. Cette technique permet de déterminer les effets de chaque coefficient agissant sur le taux de gonflement et de mettre en valeur le coefficient le plus influent sur ce dernier. Pour mieux interpréter les résultats obtenus, une caractérisation thermique de nos échantillons a été effectuée par l'analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC). Les résultats expérimentaux ont été optimisés à l'aide des modèles théoriques de Fox, Gordon-Taylor et Couchman-Karasz. Les résultats obtenus sont en bon accord avec l'expérience.

Mots clefs : Copolymères, solvants, taux de gonflement, plans d'expériences, température de transition vitreuse, Fox, Gordon-Taylor, Couchman-Karasz.

Abstract:

The swelling behavior properties of the poly(HBMA-co-2-EHA/crosslinking) copolymers networks in isotropic solvents (ethanol, methanol and cyclohexane) and nematic liquid crystal 5CB were investigated as a function of chemical nature and concentration of HBMA and 2-EHA monomers, temperature, density and nature of the crosslinking agent PPGDA900, TPGDA and HDDA. The first part of this work concerns the synthesis and characterization by swelling of these networks as a function of variables cited above. An optimization of the swelling ratio of these model networks by the experiment design methodology is dedicated to the second part of this work. This technique allows to determine the effects of each coefficient influential on the swelling rate and to highlight the coefficient most influencing the latter. To better interpret the results obtained, a thermal characterization of our samples was carried out by differential scanning calorimetry (DSC). The experimental results were optimized using theoretical models of Fox, Gordon-Taylor and Couchman-Karasz. The results obtained are in good agreement with experience.

Keywords: Copolymers, solvents, swelling rate, experimental designs, glass transition temperature, Fox, Gordon-Taylor, Couchman-Karasz.

ملخص

في المذبيات الخواص (HBMA-co-2-EHA / crosslinking) تم فحص خصائص سلوك الانتفاخ لبوليمرات بولي HBMA و كدالة للطبيعة الكيميائية وتركيز CB (الإيثانول والميثانول والهكسان الحلقي) والبلور السائل النيماطيكي 5CB يتعلق و HDDA و TPGDA و PPGDA900 ودرجة الحرارة وكثافة وطبيعة عامل التشابك EHA 2 - مونومرات كدالة ((HBMA-co-2-EHA)) الجزء الأول من هذا العمل بالتوليف والتوصيف عن طريق تضخم شبكات بولي للمتغيرات المذكورة أعلاه. تحسين معدل التورم من خلال منهجية الخطط د الانتفاخ تتعلق تجارب معدل هذه الشبكات النموذجية بالجزء الثاني. تتيح هذه التقنية تحديد تأثيرات كل معامل يعمل على معدل الانتفاخ وتسلط الضوء على المعامل الأكثر تأثيراً على الأخير. لتفسير النتائج بشكل أفضل ، تم الحصول على توصيف حراري لـ تم إجراء عيناتنا باستخدام الأكثر تأثيراً على الأخير. لتفسير النتائج بشكل أفضل ، تم الحصول على توصيف حراري لـ تم إجراء عيناتنا باستخدام نماذج Couchman-Karasz و Gordon-Taylor و Fox المسعر التفاضلي ، وتم نمذجة النتائج التجريبية باستخدام نماذج وكانت النتائج التي تم التوصل إليها متوافقة جيداً مع تلك التي تم الحصول عليها تجريبياً.

الكلمات المفتاحية: البوليمرات المشتركة ، المذبيات ، معدل الانتفاخ ، التصاميم التجريبية ، درجة حرارة التزجج ، فوكس ، جوردون-تايلور ، كوشمان-كاراس