

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAÏD DE TLEMEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

LABORATOIRE DE RECHERCHE
SUR LES MACROMOLECULES (LRM)



THÈSE

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN SCIENCES

Option : Physique

Par

Mr. Salah HAMRI

Sur le Thème

Etude thermophysique de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques

Soutenue publiquement le 13 Novembre 2013 Devant le jury composé de :

Président	Pr. Boufeldja TABTI	(Univ.Tlemcen)
Directeur de Thèse	Pr. Tewfik BOUCHAOUR	(Univ.Tlemcen)
Examineurs :	Pr. Lahcène MECHERNENE	(Univ.Tlemcen)
	Pr. Majda RAHAL	(Univ.Sidi Bel Abbes)
	Pr. Ulrich MASCHKE	(Univ.Lille1)
	M.C.A. Boumédiène DALI YOUCEF	(Univ.Tlemcen)

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

Remerciements

Qu'Allah soit loué et remercié pour l'aboutissement de ce modeste travail réalisé au sein de l'équipe Réseaux&Gels au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen. Le sujet de thèse entre dans le cadre de la thématique développée dans la collaboration qui existe entre le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules de Tlemcen et l'Unité Matériaux et Transformations (UMET) associée au CNRS (UMR 8207) à l'Université Lille 1 Sciences et Technologies.

Je commence par remercier Monsieur Tewfik BOUCHAOUR, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, qui m'a encadré et suivi tout au long de ma thèse. Sa considération est inestimable. Ses remarques et critiques pertinentes m'ont conduit sur la bonne voie pour mon travail de thèse. Son soutien permanent m'a permis de ne jamais faiblir et de poursuivre toujours plus loin mes travaux. Je le remercie également de m'avoir permis de participer à un stage de perfectionnement en France et à une conférence internationale.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur Boufeldja TABTI, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen et Doyen de la Faculté des sciences, pour avoir accepté de présider le jury de thèse. Sa présence dans le jury m'honore.

Je tiens à remercier Monsieur Ulrich MASCHKE, Directeur de recherches au CNRS, qui m'a accueilli dans son laboratoire à Lille et m'a bien encouragé durant mon stage. Qu'il trouve ici, également, l'expression de toute ma gratitude pour avoir consacré de son temps pour examiner mon travail et faire partie du jury de thèse.

Je remercie également Monsieur Lahcène MECHERNENE, Professeur à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de faire partie de ce jury, qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier M^{me} Majda RAHAL, Professeur à l'Université Djilali Liabès de Sidi Bel Abbes, de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail et de faire partie du jury.

Que Monsieur Boumediene DALI YUCEF, Maître de Conférences A à l'Université de Tlemcen, accepte l'expression de ma reconnaissance pour avoir examiné ce travail et de participer au jury. Je lui remercie aussi pour son aide et pour ces conseils pertinents.

Je remercie également tous les membres du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (professeurs et doctorants) et les membres du laboratoire de la chimie Macromoléculaire de l'université Lille1, que j'ai connu pendant mon stage.

Je veux souligner que ce travail n'aurait pu être mené à bien sans le soutien inconditionnel de mes parents, et surtout ma mère qui malgré sa maladie n'a jamais cessé de m'encourager ; je saisis l'occasion pour leur exprimer toute ma reconnaissance. De plus, mes remerciements seraient incomplets, si je ne fais pas mention de mes sœurs, mes frères et plus particulièrement l'ingénieur Abel Kader à qui je dédie ce modeste travail.

Mes remerciements vont également à mes amis et mes collègues et à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail de thèse.

Tlemcen le : 17/06/2013

Salah HAMRI

Table des matières

Table des matières	i
Introduction générale	1
Références	4
Chapitre I : Etude Bibliographique	7
I.1. Introduction	8
I.2. Polymères	8
I.2.1. Définitions	8
I.2.2. Travaux sur les polymères	9
I.2.3. L'industrie des polymères	10
I.2.4. Structure des polymères	11
I.2.5. Les réseaux de polymères	13
I.2.6. Synthèse des polymères.....	15
I.2.7. Les propriétés des polymères	17
I.3. Généralité sur les hydrogels	19
I.3.1. Définition	19
I.3.2. Formation	19
I.3.3. Types de gels	20
I.4. Le potentiel hydrogène	23
I.4.1. Définition	23
I.4.2. Acidité et basicité	24
I.4.3. Mesure du pH	25
I.5. Les colorants	26
I.5.1. Définition d'un colorant	26
I.5.2. Aperçu historique	26
I.5.3. Classification des colorants	27
I.5.4. Xanthène	28
I.5.4.1. Érythrosine	29
I.5.4.2. Eosine	30
I.5.4.3. Rose de Bengale	31

I.6. Les amines	32
I.6.1. Définition	32
I.6.2. Triéthanolamine (TEOA)	32
I.6.3. Triéthylamine (TEA)	33
I.7. Applications des systèmes intelligents	33
I.8. Conclusion	37
Références bibliographiques	38
Chapitre II : L'étude de l'Erythrosine en solution aqueuse	43
II.1. Introduction	44
II.2. Spectroscopie ultraviolet-visible	44
II.3. étude de l'érythrosine par la spectroscopie UV-visible	47
II.3.1. Propriété physico-chimiques de l'Erythrosine	47
II.3.2. Spectre d'absorption UV-Visible	47
II.3.3. Influence du pH	50
II.3.4. Photo-transformation de l'érythrosine en solution aqueuse	51
II.4. Conclusion	54
Références bibliographiques	56
Chapitre III : Etude de la synthèse de réseaux polyacryliques dans un milieu aqueux	58
III.1.Introduction	59
III.2. Produits chimiques utilisés	60
III.3. Polymérisation radicalaire induite par rayonnement UV	61
III.4. Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de l'étude	61
III.5. la cinétique de polymérisation par spectroscopie UV-visible	62
III.5.1. Spectre UV-Visible des produits initiaux	62
III.5.2. Suivi de la polymérisation	63
III.6. Analyse spectroscopique à transformée de Fourier (FTIR)	67
III.7. Suivi de la cinétique de polymérisation par la spectroscopie (FTIR)	68
III.7.1. Spectre infrarouge des produits initiaux	68
III.7.2. Suivi de la cinétique de la polymérisation	70
III.8. Lavage et séchage	75
III.9. Etude de vieillissement thermique	77

III.10. Conclusion	78
Références bibliographiques	79
Chapitre IV : Etude de gonflement des réseaux de polymères	82
Partie I : Étude de gonflement des réseaux de polymère poly(HEMA) et poly(HBMA)	83
IV.1. Introduction	84
IV.2. Présentation du mode opératoire	84
IV.2.1. Technique utilisée	84
IV.2.2. Protocole expérimental	85
IV.3. Résultats et discussions	86
IV.3.1. La mesure de taux de gonflement	86
IV.3.2. Etude de la cinétique de gonflement dans l'eau à pH=6.6	86
IV.3.3. Etude de l'influence de la nature du solvant sur la cinétique de gonflement	87
IV.3.4. Etude de la cinétique de gonflement en fonction du colorant	90
IV.3.5. Etude de la cinétique de gonflement en fonction de pH du milieu	93
Partie II : Étude de gonflement des réseaux de polymère interpénétrés (IPNs)	96
IV.1. Introduction	97
IV.2. Méthode de synthèse des IPNs	97
IV.3. étude de gonflement	98
IV.3.1. gonflement des réseaux de poly(HBMA/0.7%HDDA) dans une solution réactive ...	98
IV.3.2. gonflement des réseaux de poly(HEMA/0.7%HDDA) dans une solution réactive ...	99
IV.3.3. Etude de gonflement dans l'eau distillée	101
IV.3.4. Etude de gonflement à différent pH	102
Conclusion	104
Références bibliographiques	105
Chapitre V : Exploitation des résultats expérimentaux avec le modèle de Fick	108
V.1. Introduction	109
V.2. Phénomène de diffusion de la matière	109
V.3. Modèle de diffusion de Fick	111
V.4. Exploitation des résultats expérimentaux	112
V.4.1. Modèle mathématique	112
V.4.2. Résultats et discussion	113

V.5. Paramètre de solubilité	116
V.5.1. Le paramètre de solubilité d'HILDEBRAND	117
V.5.2. Le paramètre de solubilité d'HANSEN	118
V.5.3. Le modèle de FEDORS	120
V.5.4. Calculs des paramètres de solubilités des différents systèmes	120
V.6. Solubilité	125
V.7. Conclusion	126
Références bibliographiques	128
Chapitre VI : Optimisation du gonflement des réseaux polyacryliques dans des solvants isotropes	131
VI.1. Introduction	132
VI.2. Principe et terminologie	133
VI.2.1. Les différents types de facteurs	134
VI.2.2. Notion d'espace expérimental	135
VI.2.3. Notion de surface de réponse	137
VI.3. Modélisation mathématique	139
VI.3.1. Matrice composite	139
VI.3.2. Construction de la matrice	139
VI.3.3. Utilité de la matrice composite.....	143
VI.4. Application à l'étude du taux de gonflement	143
VI.4.1. Cas des facteurs quantitatifs	143
VI.4.2. Cas des facteurs mixtes.....	149
VI.4.3. Cas des facteurs qualitatifs.....	151
VI.5. Conclusion	153
Références bibliographiques	155
Conclusion générale et perspectives	158
Publications et communications	161

Introduction générale

Introduction générale

Les premières civilisations se sont construites grâce à des matériaux naturels : le bois, la pierre, le cuir, l'os, la corne, le lin ou le chanvre. De nos jours, l'émergence des matériaux synthétiques et composites a fait que la société moderne soit envahie d'objets en matière plastique dans le domaine du bâtiment, de l'automobile, de l'aéronautique, du sport ou du militaire. Un objet naturel ou synthétique dépend des caractéristiques de la matière qui le constitue. Mais les progrès récents dans le domaine de la recherche et de l'innovation ont donné lieu à des matériaux multifonctionnels capables de s'adapter à leur environnement. C'est l'avènement des 'matériaux intelligents' nés au début des années 80 de travaux menés principalement aux États-Unis dans le domaine de l'aérospatiale [1,2] et qui se généralisent aujourd'hui dans différents secteurs d'activités.

Un 'matériau intelligent' est sensible, adaptatif et évolutif. Il est capable de modifier spontanément ses propriétés physiques, par exemple sa forme, sa connectivité, sa viscoélasticité ou sa couleur, en réponse à des excitations naturelles ou provoquées venant de l'extérieur ou de l'intérieur du matériau : par exemple des variations de température, des contraintes mécaniques, de champs électriques ou magnétiques [3].

Parmi les 'matériaux intelligents' on trouve les réseaux de polymères réticulés qui changent leur volume en réponse à des stimuli externes tels que la nature du solvant [4], le pH [5-7], la température [8-13]. Ces nouveaux matériaux ont beaucoup d'utilisations potentielles dans divers domaines de la biotechnologie [14] et de la pharmacie notamment dans l'élaboration des supports de médicaments à libération contrôlée [15].

Dans le groupe de travail au sein de l'équipe Réseaux et Gels du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) de Tlemcen où j'ai effectué ma thèse de doctorat, plusieurs études ont été entreprises [16,21] dans l'élaboration et la caractérisation de gels et réseaux de polymères acryliques. Pour la plupart de ces études le composé Darocur 1173 (2-Hydroxy-2-Méthyl-1-Phenyl-Propan-1-One) était utilisé comme photo-initiateur, pour synthétiser des réseaux de polymères acryliques hydrophobes tel que le poly (Ethyl-Héxyl-Acrylique)

(polyEHA) / Héxyl-Diéthyl-Di-Acrylate (HDDA) (agent réticulant) sous rayonnement UV dans un milieu inerte qui est l'azote.

Une étude bibliographique récente nous a permis de trouver que les colorants de la famille Xanthènes comme : l'Erythrosine, le Rose de Bengale, l'Eosine en présence de donneurs de proton tels que les amines tertiaires : Triéthanolamine (TEOA), Triéthylamine (TEA), peuvent s'avérer comme des photo-initiateurs efficaces pour la polymérisation radicalaire des monomères d'acrylates en solution aqueuse sous une atmosphère d'air (pas d'azote) [22-30]. Notre travail de thèse consiste donc en partie à élaborer des réseaux de polymères réticulés hydrophiles par l'introduction d'un colorant comme un photo-sensibilisateur, avec l'ajout d'un co-initiateur (amine tertiaire). Les réseaux de polymères obtenus sont caractérisés par gonflement en faisant varier certains paramètres tels la nature du solvant, le type du colorant, le type du monomère, la température et le pH du milieu.

Ce travail de thèse de doctorat fait l'objet d'une collaboration entre l'UMET de Lille 1 (France) et le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) de l'Université de Tlemcen. Il s'inscrit dans la thématique « Elaboration et caractérisation de gels et réseaux de polymères réticulés / solvants isotropes et anisotropes ». Ce travail poursuit et complète les études déjà entreprises dans cette thématique au niveau du Laboratoire de Lille1 [31,32] et de Tlemcen. Ces travaux ont fait l'objet d'une collaboration scientifique très soutenue illustrée par de nombreuses thèses soutenues et publications rédigées entre le laboratoire de Lille1 et notre laboratoire à Tlemcen [33-35].

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit se compose de six chapitres. Le premier chapitre représente une étude bibliographique comportant trois parties. En premier lieu, nous présentons des notions sur les réseaux de polymères et les hydrogels et quelques propriétés remarquables de tels matériaux. En second lieu, nous rappelons la notion de potentiel hydrogène (pH), et enfin une généralité sur les colorants et plus particulièrement la famille des Xanthènes.

Le second chapitre montre une étude spectroscopique d'absorption UV-visible d'un colorant utilisé dans notre thèse qui est l'Erythrosine : spectre UV-visible dans l'eau, dans les solutions réactives et son absorbance après la synthèse. L'influence de pH sur la solubilité et l'étude par photolyse directe est présentée aussi.

Le troisième chapitre décrit la synthèse de réseaux de polymères poly(Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate) (polyHEMA) et poly(Hydroxy-Butyl-Méth-Acrylate) (polyHBMA) par une technique de photo-polymérisation à partir des matériaux précurseurs employés. L'étude de la cinétique de polymérisation a été faite par l'UV-visible qui nous permet de suivre le comportement du colorant durant la réaction de polymérisation sous une atmosphère d'air. Une attention particulière est également portée sur la conversion des monomères à l'état liquide en un réseau solide par une analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier, l'importance de l'amine tertiaire (TEOA) a été démontré par une étude comparative.

Le quatrième chapitre se divise en deux parties :

Une partie traite de la caractérisation physique par masse des réseaux de polymères isotropes élaborés poly(HEMA) et poly(HBMA). Une étude cinétique de gonflement de ces réseaux est analysée en fonction de la nature du solvant, de la composition initiale du mélange précurseur en changeant le monomère (HEMA, HBMA) et le colorant (l'Erythrosine, le Rose de Bengale et l'Eosine), et le pH du milieu.

La deuxième partie nous permet de montrer la synthèse des réseaux de polymères interpénétrés (RIP ou en anglais IPN), une étude de l'influence de pH sur le taux de gonflement a été présentée.

Le cinquième chapitre consiste à confronter le modèle mathématique de diffusion de Fick à nos résultats expérimentaux de gonflement de système polymère/solvant isotrope. Des calculs de paramètre de solubilité pour chaque réseau sont présentés pour différents solvants.

Le sixième chapitre est dévolu au choix d'une méthode d'optimisation qui consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, nous appliquons cette méthode sur l'étude des réseaux polyacryliques pour voir les facteurs les plus influents (étude de screening) sur le taux de gonflement des réseaux de polymères réticulés et interpénétrés (RIP) (en anglais : IPN).

Références bibliographiques

- [1]. W.J. Buehler, J.W. Gilfrich and R.C. Wiley, *J. Appl. Phys.*, 34 (1963) 1475.
- [2]. F.E. Wang, W.J. Buehler and S.J. Pickart, *J. Appl. Phys.*, 36 (1965) 3232.
- [3]. www.futura-sciences.com/comprendre/d/dossier55-2.php
- [4]. Y. Hirokawa, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, 81 (1984) 6379.
- [5]. A.R. Khare, N.A. Peppas, *Biomaterials*, 16 (1995) 559.
- [6]. T. Tanaka, D. Fillmore, S.T. Sun, I. Nishio, G. Swislow, A. Shah, *Phys. Rev. Lett.*, 45 (1980) 1636.
- [7]. C.L. Bell, N.A. Peppas, Materials Research Society: Pittsburgh, PA, (1994), pp. 199-204.
- [8]. A.S. Hoffman, *J. Control. Release*, 6 (1987) 297.
- [9]. R. Kishi, H. Ichijo and O. Hirasa, *J. Intell. Mater. Syst. Struct.*, 4 (1993) 533.
- [10]. J. Kost (ed.), Pulsed and Self-Regulated Drug Delivery, CRC Press, Boca Raton, FL, (1990).
- [11]. R. Yoshida, K. Sakai, T. Okano and Y. Sakurai, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 11 (1993) 85.
- [12]. T. Okano, Y.H. Bae, H. Jacobs and S.W. Kim, *J. Control. Release*, 11 (1990) 255.
- [13]. R. Yoshida, Y. Kaneko, K. Sakai, T. Okano, Y. Sakurai, Y.H. Bae and S.W. Kim, *J. Control. Release*, 32 (1994) 97.
- [14]. T. Okano, N. Yamada, H. Sakai, Y. Sakurai, *J. Biomed. Mater. Res.*, 27 (1993) 1243.
- [15]. Y.Y. Liu, X.D. Fan, B.R. Wei, Q.F. Si, W.X. Chen, L. Sun., *Int. J. Pharm.*, 308 (2006) 205.
- [16]. T. Bouchaour, Thèse de doctorat d'état, Université de Tlemcen (2003).
- [17]. T. Bouchaour, F. Benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91 (2004) 1.
- [18]. B. Dali Youcef, T. Bouchaour, U. Maschke, *Macromol. Symp.*, 273 (2008) 66.
- [19]. B. Dali Youcef, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2009).
- [20]. K.E. Boudraâ, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2010).
- [21]. S. Hamri, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen (2009).
- [22]. D.C. Neckers, K.S. Raghuvver, O. Valdes-Aguilera, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 60 (1989) 15.
- [23]. J.P. Fouassier, E. Chesneau, *Makromol. Chem.*, 192 (1991) 245.

- [24]. G.S. Kumar, D.C. Neckers, *Macromolecules*, 24 (1991) 4322.
- [25]. R. Mallavia, F. Amat-Guerri, A. Fimia, R. Sastre, *Macromolecules*, 27 (1994) 2643.
- [26]. J. Paczkowski, Z. Kucybala, *Macromolecules*, 28 (1995) 269.
- [27]. M.V. Encinas, A.M. Rufs, S.G. Bertolotti, C.M. Previtali, *Polymer*, 50 (2009) 2762.
- [28]. A. Penzkofer, M. Simmel, D. Riedl, *J. Lumin.*, 132 (2012) 1055.
- [29]. J. Saidia, Y. Sikdar, B. Saha, G. Das, *J. Environ. Chem. Eng.*, in press (2013).
- [30]. Y.S. Al-Degs, R.A. El-Halawa, S.S. Abu-Alrub, *Chem. Eng. J.*, 191 (2012) 185.
- [31]. R. Vendamme, Thèse de doctorat, Université de Lille 1 (2004).
- [32]. F.Z. Elouali, Thèse de doctorat, Université de Lille 1 (2009).
- [33]. L. Bedjaoui, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2006).
- [34]. K.E. Boudraâ, Mémoire de magister, Université de Tlemcen (2006).
- [35]. Y.H. Bendahma, Mémoire de magister, Université de Tlemcen (2011).

CHAPITRE I

Etude bibliographique

CHAPITRE I

Etude bibliographique

Avant-propos : Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique sur le thème général des polymères, leurs principales caractéristiques ainsi que les méthodes de leur synthèse. Nous rappelons la notion du potentiel hydrogène (pH), on met l'accent sur les colorants particulièrement la famille des Xanthènes et on présente l'ensemble des applications des 'matériaux polymériques intelligents' sensibles aux différentes variations du milieu extérieur : pH de milieu, température, etc.

"On ne connaît pas complètement une science tant qu'on n'en sait pas l'histoire"

Auguste Comte / 1798-1857 / Cours de philosophie positive, 1830-1842

I.1. Introduction

Les polymères sont une classe de matériaux comprenant de nombreuses petites molécules (appelé monomères) qui peuvent être liées ensemble pour former de longues chaînes. Un polymère typique peut comprendre des dizaines de milliers de monomères. En raison de leur grande taille, les polymères sont classés comme des macromolécules. Les êtres humains ont profité de la versatilité de polymères pendant des siècles sous la forme d'huiles, les goudrons, de résines et gommes. Cependant, ce n'est qu'à partir de la révolution industrielle que l'industrie moderne de polymère a commencé à se développer. Dans la fin des années 1830, Charles Goodyear a réussi à produire une forme utile de caoutchouc naturel à travers un processus connu sous le nom «vulcanisation» [1]. Quelque 40 ans plus tard, Celluloïd [2] (un plastique dur formé à partir de nitrocellulose) a été commercialisé avec succès. Malgré ces avancées, les progrès dans la science des polymères a été lente jusqu'aux années 1930, lorsque des matériaux tels que le vinyle, le néoprène, le polystyrène, le nylon ont été développés. L'introduction de ces matériaux révolutionnaires a commencé une explosion dans la recherche de polymère qui est toujours en cours aujourd'hui. Inégalée dans la diversité de leurs propriétés, les polymères tels que le coton, la laine, le caoutchouc, le téflon, et tous les plastiques sont utilisés dans presque toutes les industries. Les polymères naturels et synthétiques peuvent être produits avec un large éventail de rigidité, résistance à la chaleur, la densité, et même les prix. Avec la poursuite des recherches dans la science et les applications des polymères, ils jouent un rôle croissant dans la société.

I.2. Polymères

I.2.1. Définitions

On appelle polymère une grande molécule constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes [3,4].

Un monomère est un composé constitué de molécules simples pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère. Le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère [5].

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme par des liaisons covalentes des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules.

Un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques. Un copolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères de deux ou plusieurs sortes différentes.

Les polymères peuvent être d'origine naturelle (animale ou végétale) ou d'origine synthétique. Les macromolécules naturelles sont les caoutchoucs, les polysaccharides, le glycogène, l'ADN, les protéines... Les macromolécules synthétiques sont représentées par exemple par le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène, le PVC, le PTFE, les polyesters, les polycarbonates, les polysiloxanes, les polyamides [6].

I.2.2. Travaux sur les polymères

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 pour 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 d'alors ; en effet ceux-ci pensaient que les polymères étaient formés de petites molécules soudées entre elles, ou de particules colloïdales [7,8].

Cependant, le concept de macromolécule fut vérifié par les études (cristallographie par rayons X) de la structure des polymères naturels de Mark et Meyer, ainsi que par la préparation de polyamides et de polyesters par Carothers, dans les années 1930. La synthèse totale de macromolécules par réaction chimique de polycondensation fut d'une fécondité importante, car elle a ouvert la voie à la synthèse d'autres types de macromolécules [9,10].

Par la suite, les principes fondamentaux sur les polymères furent énoncés. Un énorme travail couronné en 1974, par le prix Nobel de chimie attribué à Flory, a permis d'asseoir les connaissances expérimentales et théoriques de la science de polymères qui est arrivée à maturité, à cette époque (découverte de la morphologie des lamelles cristallines) [11,12].

Le quart de la fin du dernier siècle a été marqué par l'explosion des connaissances de la science des polymères, grâce à l'apparition de concepts physiques ou mathématiques novateurs, et des nouvelles méthodes de caractérisation (diffusion des neutrons et des rayons X, microscopie électronique, spectroscopie, simulation et modélisation numérique ...), ce qui permit d'attribuer à de Gennes un prix Nobel en 1991 [13,14].

Tous ces progrès contribuèrent à de nombreuses publications, traités, livres et ouvrages de références, parmi lesquels on peut citer ceux de Perez, G'sell et Naudin, Kauscls, Neymans, Plummer, Decroly, de Gennes, Doi, Edwards, Champetier, Ferry, Stuart, Flory et bien d'autres [15,16].

I.2.3. L'industrie des polymères

Bien que l'industrie des polymères soit actuellement bien développée, son essor a souffert pendant longtemps du manque de connaissance de leur structure.

Elle a démarré au XIXe siècle, vers 1839, par la découverte de l'Américain Charles Goodyear et de l'Anglais Thomas Hancock, à propos du changement des propriétés élastiques du caoutchouc naturel, en le chauffant dans du soufre. Le procédé industriel de vulcanisation par le soufre était né. Ce traitement actuellement utilisé, permet de produire un caoutchouc dur et résistant [17,18]. La production industrielle de caoutchouc naturel vulcanisé bénéficia dès le début d'une croissance importante, pour atteindre une production notable de 10.000 tonnes par an, à la fin du XIXe siècle.

En 1846, la mise au point de la fabrication du nitrate de cellulose, produit inflammable, trouve son application dans le domaine militaire, sous le nom de coton-poudre (fulmicoton), pour les canons [19,20].

En 1870, La fabrication du celluloïd, à partir du fulmicoton, permet la commercialisation de la première matière plastique qui dura près de quarante ans. Ce produit fut un substitut de l'ivoire naturel (boules de billard), de la corne et de l'écaille [21-22].

En 1910, la production de la bakélite devient possible grâce à l'invention du chimiste Baekeland. C'est le premier polymère thermodurcissable complètement synthétique à être commercialisé. En effet, avant cette date, les matières plastiques étaient obtenues à partir de polymères naturels ; elles étaient donc semi-synthétiques ; le succès de ce nouveau produit encouragea le développement d'autres résines à base de phénols notamment.

Entre 1920 et 1940, alors que la science des polymères fait d'énormes progrès, les matières thermoplastiques commencent à être produites en grande quantité ; les résines thermodurcissables prennent alors un essor important, notamment dans le domaine des articles ménagers [23-25]. Actuellement, en volume physique, la production annuelle

mondiale des polymères a dépassé celle des métaux. Elle était d'environ 130 millions de tonnes à la fin du XXe siècle [26].

I.2.4. Structure des polymères

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés [27].

I.2.4.1. Polymères linéaires

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux. La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse. La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux. La figure I.1 donne différents exemples de polymères linéaires [28].

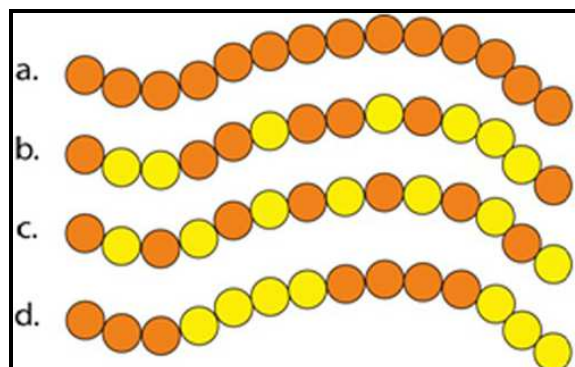


Figure I.1 : polymères linéaires (a: homopolymère, b: copolymère statistique, c: copolymère alterné, d: copolymère séquencé)

Les propriétés mécaniques des copolymères varient en fonction du type et de la disposition des monomères. Les rotations de la chaîne sont facilitées ou au contraire rendues plus difficiles en fonction de la nature, de la disposition et de l'encombrement de chacun des monomères.

I.2.4.2. Polymères ramifiés

Des chaînes homo-polymériques ou co-polymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation (voir figure I.2). Au-dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires [28].

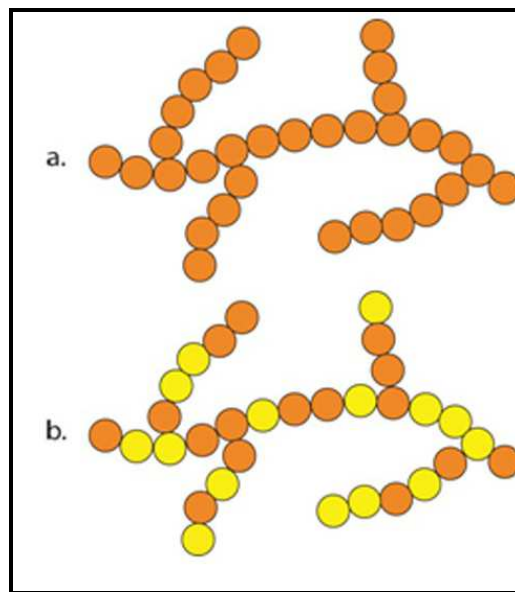


Figure I.2 : Polymères ramifiés (a : Homopolymère ramifié, b : copolymère ramifié)

I.2.4.3. Polymères réticulés

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau (voir figure I.3) [28].

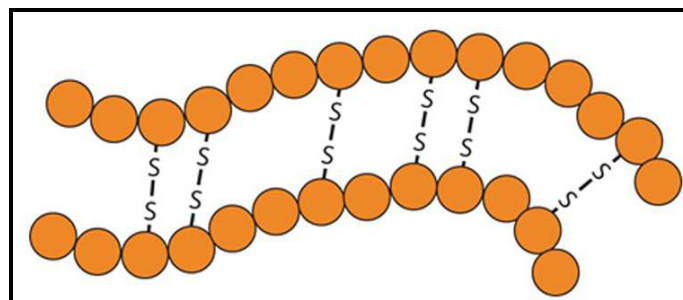


Figure I.3 : polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes.

I.2.4.4. 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.4). 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 [28].

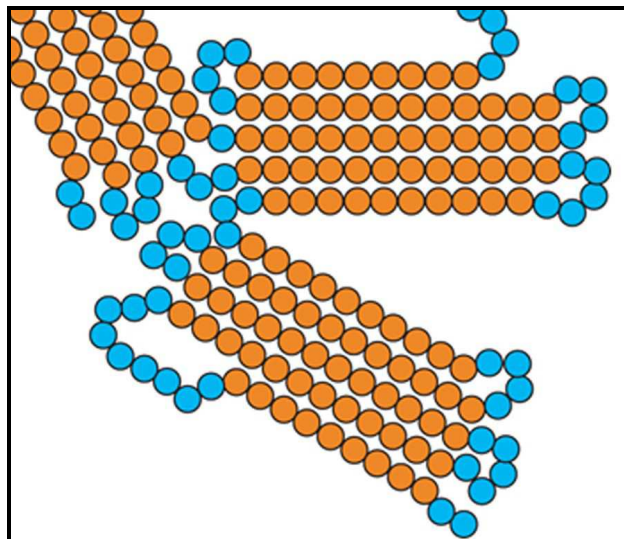


Figure I.4 : Représentation schématique d'un polymère semi-cristallisé

I.2.5. Les réseaux de polymères

I.2.5.1. Réticulation

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

Dans les polymères thermodurcissables, la réticulation correspond à la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel [29].

Le polymère passe alors d'un état pâteux (viscoélastique) à un état solide, rigide, élastique et infusible. Le gel correspond au début de la réticulation. Le mécanisme de réticulation diffère suivant les résines mais ne s'applique qu'à des molécules multifonctionnelles.

Il peut s'agir :

- d'une activation thermique ou catalytique de sites réactifs (résines phénoliques de type résol).
- d'une réticulation par ajout d'un monomère réactif introduit dans la résine (polyester).
- d'une réaction avec un durcisseur (époxydes).

La vulcanisation d'un caoutchouc n'est pas une réticulation.

I.2.5.2. Taux de réticulation [29]

On appelle densité de pontage ou taux de réticulation le nombre de nœuds de réticulation du réseau tridimensionnel, par unité de volume de polymère.

Suivant la valeur du taux de réticulation, on obtient des polymères très différents : ainsi dans un élastomère, le taux de réticulation correspond à environ un nœud pour quelques centaines d'atomes de carbone de la chaîne principale; tandis que pour un polymère thermodurcissable très réticulé, ce taux est 10 à 100 fois plus élevé que dans un élastomère.

I.2.5.3. Réseaux réticulés

Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photopolymérisation de monomères multifonctionnels; dans le cas de monomère di-fonctionnel il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant. Ces réseaux sont totalement insolubles dans les solvants organiques et présentent un faible taux de gonflement si leur degré de réticulation est élevé. Ils présentent une bonne tenue thermique et ne commencent à se décomposer qu'à des températures supérieures à 400°C. Le comportement viscoélastique des polymères photoréticulés dépend principalement de la structure chimique, de la fonctionnalité, de la masse

moléculaire et de la concentration des divers constituants, ainsi que des conditions d'irradiation et du taux de polymérisation.

I.2.6. Synthèse des polymères

I.2.6.1. La polymérisation

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 :

- les polymérisations par étapes ou polycondensation
- les polymérisations en chaîne ou radicalaire.

I.2.6.2. La polymérisation par étapes

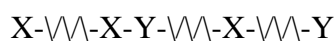
La polymérisation (en anglais : Step Growth Polymerization) est une réaction chimique entre molécules de base possédant des groupements fonctionnels différents.

Cette réaction mène à l'élaboration de macromolécules nommés polycondensats. Il s'agit d'une réaction par étape dans laquelle la croissance des chaînes résulte de réactions de condensations entre molécules de tous degrés de polymérisation, avec élimination d'une petite molécule à chaque étape.

Les molécules initiales peuvent être de deux types :

- $X-\text{---}-X$ Présence de deux fonctions identiques ;
- $X-\text{---}-Y$ X et Y sont deux fonctions différentes (cas le plus fréquent).

Les molécules initiales réagissent pour donner de plus grosses molécules qui elles-mêmes pourront réagir et former des chaînes de plus en plus longues :



Historiquement, on parle de condensation car on assiste dans certains cas à la libération d'une molécule d'eau lors de chaque réaction. De manière plus générale, il s'agit alors de polycondensation avec élimination : la composition stœchiométrique est modifiée.

Pour qu'il y'ait formation d'un polycondensat, il faut nécessairement que chaque molécule initiale possède au moins deux fonctions réactives. Ces molécules sont dites di-fonctionnelles. Pour considérer les caractéristiques d'un mélange de différentes molécules initiales, on introduit la notion de fonctionnalité moyenne.

➤ *Notion de fonctions réactives et de fonctionnalité :*

Les réactions de condensations ont lieu si les monomères possèdent des fonctions réactives appropriées. Les principales fonctions réactives utilisées sont:

- les fonctions acides et dérivées ;
- les fonctions alcools ;
- les fonctions amines ;

La fonctionnalité est le nombre de fonctions réactives présentes dans les monomères et capable de participer à la croissance de la chaîne.

La fonctionnalité moyenne d'un mélange est obtenue par la formule :

$$f_m = \frac{\sum n_i \times f_i}{\sum n_i}$$

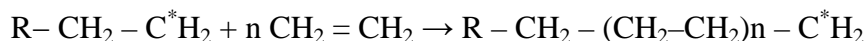
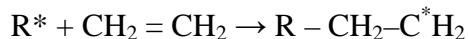
Où n_i représente le nombre de molécules initiales concernées et f_i leur fonctionnalité respective.

Si la fonctionnalité moyenne est inférieure à 2, la polycondensation s'arrêtera d'elle même. Et, si elle est supérieure à 2, il y'a de multiples possibilités de ramifications et l'on peut obtenir un réseau tridimensionnel insoluble et infusible [30,31].

I.2.6.3. La polymérisation en chaîne

Elle fait intervenir des centres actifs présents en très petites concentrations (10^{-7} à 10^{-8} mol.l⁻¹ en polymérisation radicalaire). Ces centres actifs R*, qui peuvent être des radicaux ou des

ions, additionnent en un temps très court (généralement inférieur à la seconde) un grand nombre de molécules de monomères (10^3 à 10^5 molécules/seconde). La formation du polyéthylène est une polymérisation en chaîne obtenue comme suit :



Contrairement à la polymérisation en chaîne, lors d'une réaction de polycondensation tous les groupes fonctionnels restent actifs et la croissance d'une macromolécule s'étend sur toute la durée de la réaction, c'est-à-dire en général sur une période de plusieurs heures [31]. Bien que la taille des polycondensats soit nettement plus petite (environ 200 à 300 unités structurales par macromolécule).

I.2.7. Les propriétés des polymères

Lorsqu'on parle de propriété d'un matériau, on se réfère à la façon dont il réagit à une sollicitation. On pourrait aussi la nommer comme une sensibilité à cette stimulation, ou bien à l'inverse comme la stabilité et la résistance. Ainsi les propriétés thermiques décrivent le comportement du matériau vis-à-vis de la chaleur.

I.2.7.1. Les propriétés thermiques

On peut classer les polymères en deux types, en fonction de leur réaction à la chaleur, les thermodurcissables et les thermoplastiques.

Les thermoplastiques fondent lorsqu'on les chauffe, tout comme la glace ou le beurre. C'est le cas du polyéthylène, du polypropylène, des polyamides, de certains polyesters.

L'avantage est que dans l'état fondu, on peut les mouler dans la forme que l'on veut. C'est un procédé industriel employé pour fabriquer des objets à la pièce, en discontinu. Ce procédé est bien connu également pour les métaux, mais les températures de fusion des polymères sont bien plus basses, de l'ordre de 80°C à 300°C . Un autre procédé répandu de mise en forme est l'extrusion qui consiste à faire passer la matière chaude dans une vis qui l'entraîne dans une filière dont le profil permet de produire des fils, des films, des plaques, des tubes, des enrobages de câbles.

Les thermodurcissables durcissent quand on les chauffe. Un exemple connu est celui des colles ou des peintures. Ils sont également très employés comme pièces de structures thermostables; par exemple les résines poly-époxydes, certains polyesters. On les met en forme lorsqu'ils sont encore dans leur état mou, de la même manière que les thermoplastiques avant qu'ils ne durcissent sous l'effet de la chaleur et d'additifs chimiques qui induisent la réaction de polymérisation [5].

I.2.7.2. Les propriétés mécaniques

Le succès des polymères provient en partie de la facilité avec laquelle on peut leur donner des formes voulues; d'autant plus à l'état fondu ils sont très malléables (très plastiques, d'où leur nom). En fait, cette plasticité varie dans une large gamme, des plus rigides, durs et cassants, aux plus mous (pâtes) ou élastiques (élastomères).

Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis-à-vis des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsions, frottements, chocs et effets de la pesanteur.

Certains polymères sont appréciés pour leur bonne stabilité dimensionnelle (par exemple les polyesters aromatiques). D'autres, tels les élastomères, sont recherchés pour leur élasticité qui leur confère une excellente capacité d'absorption des chocs. On les emploie dans les pneus, les semelles de chaussures, les matelas, les fibres textiles élasthanne (polyuréthane)...

Les thermoplastiques et les thermodurcissables sont soumis au phénomène de vitrification.

Au dessous de leur température de vitrification, ou transition vitreuse, ils deviennent durs et cassants comme du verre, au-dessus ils sont plus souples et plus plastiques. A l'extrême, ils deviennent élastiques [5].

I.2.7.3. Les propriétés électriques et électro-optiques

Les polymères sont largement utilisés comme isolants électriques, en particulier dans les circuits électroniques et les gaines de câbles électriques. Il existe aussi des polymères conducteurs, soit à l'état intrinsèque, soit parce qu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices.

Certaines molécules de polymères, rigides et allongées, sont susceptibles de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique ; cet effet est utilisé dans des dispositifs d'affichage comportant

des polymères de structure cristal-liquide : lorsque le champ n'est pas appliqué, les molécules sont en désordre local, le matériau est opaque et d'apparence laiteuse, lorsque le champ est appliqué, les molécules s'orientent dans la même direction et laissent passer la lumière le matériau devient transparent [5].

I.2.7.4. Les propriétés de protection physique et chimique

Ces propriétés englobent des caractéristiques diverses telles que l'imperméabilité aux liquides et gaz, la résistance chimique aux solvants et la résistance aux rayons ultraviolets. Les polymères sont employés pour la fabrication d'imperméables, d'emballages, de boîtes de conservation, de flacons pour les laboratoires, de citernes, de gaines de câbles, pour l'enduction de tissus, etc [5].

I.3. Généralités sur les hydrogels

I.3.1. Définition

Les hydrogels sont des polymères insolubles dans l'eau et capables de constituer une sorte de gel avec un énorme pouvoir absorbant. En effet, ils peuvent parfois contenir jusqu'à 99% d'eau dans leur forme finale. Les produits obtenus possèdent un haut degré de flexibilité comparable aux tissus vivants, et comme ils sont constitués en grande partie d'eau, ils sont naturellement compatibles avec ces tissus. A base de silicone dans beaucoup de cas, on s'en sert pour faire les lentilles de contact mensuelles perméables à l'oxygène et à l'eau, permettant même de dormir avec, et aussi les fameux implants mammaires. Il y'a de nombreuses autres applications sur le marché, particulièrement pour des brûlures et des plaies légères. La grande capacité de rétention en eau des hydrogels permet alors une hydratation permanente, facilitant la cicatrisation. De même, plusieurs groupes de recherche travaillent sur les hydrogels pour constituer des implants biocompatibles capables de libérer dans l'organisme vivant des substances curatives sur de longues durées [32].

I.3.2. Formation

Les chaînes polymères rendues hydrosolubles par la présence de groupements hydrophiles se connectent entre-elles via des nœuds, formant un réseau. La présence de groupes hydrophiles comme -OH, -CONH, -CONH₂, et -SO₃H forment des domaines hydrophiles dans les polymères et permet à la matrice de se gorger d'eau. Ce réseau forme dans l'eau un système

hétérogène constitué de deux phases (la solution et le gel gonflé). Les hydrogels sont hydratés (parfois à plus de 90 % en poids) selon la nature de l'environnement aqueux et la composition des polymères.

La préparation des hydrogels s'effectue dans des conditions très douces : généralement, la gélification s'effectue à température ambiante et pression atmosphérique et le recours aux solvants organiques est rarement requis [33] (voir figure I.5).

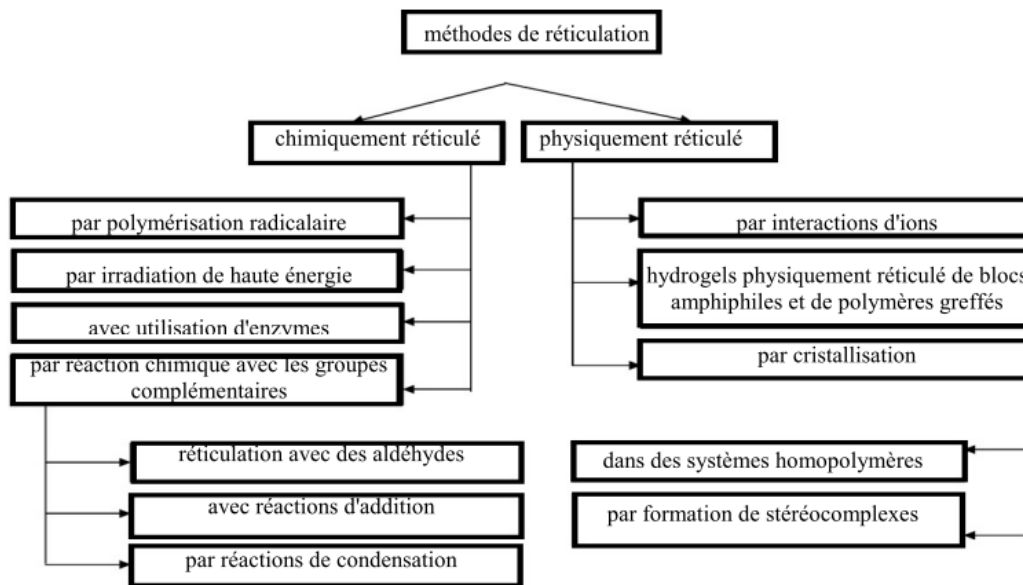


Figure I.5 : les méthodes les plus couramment utilisées pour la synthèse d'hydrogel [34].

La connexion entre chaînes de polymères peut être de deux sortes : permanente (liaisons covalentes) ou réversible (liaisons hydrogène, interactions de Van der Waals, enchevêtrements...) ce qui permet de différencier deux grands types de gels : les gels chimiques et les gels physiques.

I.3.3. Types de gels

I.3.3.1. Gels chimiques

Les gels chimiques sont constitués de chaînes de polymères liées entre-elles par des liaisons covalentes, fournissant alors un caractère dit "permanent" aux nœuds de réticulation et donc aux gels. Ils ne dépendent donc pas des facteurs extérieurs (température, pH, concentration,

déformation mécanique...). On distingue deux grands types de réticulation chimique : a) la réticulation de petites molécules, b) la réticulation "polymère - polymère" (polymères pré-fonctionnalisés avec des groupes fonctionnels réactifs) [36].

Deux méthodes principales de préparation des gels chimiques sont répertoriées : a) une polymérisation multifonctionnelle, b) une polymérisation suivie d'une réticulation des chaînes de polymères après leur formation.

L'existence de liaisons covalentes entre les chaînes rend les matériaux formés insolubles quel que soit le solvant. Mais de leur compatibilité avec ce dernier en dépend l'absorption en plus ou moins grande quantité.

I.3.3.2. Gels physiques

Par opposition aux gels chimiques, les gels physiques présentent des connexions ou nœuds de réticulation non permanents. Le nombre et la "force" de ces derniers dépend directement des états thermodynamiques et mécaniques du gel, induisant donc une réversibilité de la gélification, les associations se cassent et se reforment continuellement. En d'autres termes, il est possible de franchir la barrière de la transition "solution/gel" dans les deux sens à l'infini, conduisant à une solution ou un solide selon les conditions extérieures (température, pH...).

Les nœuds de réticulation fournissent alors au gel un caractère dit "transitoire" et sont formés par :

- interactions de type "associatives" : Interactions Coulombiennes, Van der Waals (interaction entre deux dipôles pouvant être aussi bien permanent qu'induits), liaison hydrogène.
- interactions de type colloïdale : incombant aux suspensions colloïdales, elles reposent sur les interactions électrostatiques, stériques et de Van der Waals.
- interactions de type transition de phase : zones cristallines ou vitreuses.
- enchevêtrements entre les chaînes de polymères [36].

La réticulation physique des chaînes polymères peut être atteinte en utilisant une variété de déclencheurs environnementaux (pH, température, force ionique) et les différentes interactions physico-chimiques mises en jeu sont [35]:

- interactions hydrophobes : des polymères avec des domaines hydrophobes peuvent réticuler dans des milieux aqueux par gélification thermique inverse ; un segment hydrophobe (gélifiant) est couplé à un segment de polymère hydrophile par greffage post-polymérisation ou directement par synthèse d'un copolymère bloc. Cela constitue une chimie "sol / gel " et la température à laquelle se produit la gélification dépend de la concentration en polymère, de la longueur du bloc hydrophobe et de la structure chimique du polymère.

- condensation de charges : des interactions de charges peuvent se produire entre un polymère et une petite molécule ou entre deux polymères de charges opposées pour former un hydrogel.

- liaisons hydrogène : interactions par liaisons hydrogène entre les chaînes de polymères facilitées par des géométries compatibles des polymères en interaction.

- stéréo - complexation : se réfère à des interactions synergiques pouvant se produire entre des chaînes de polymères ou des petites molécules de même composition chimique mais de stéréochimie différente.

- chimie supramoléculaire : utilisation de motifs spécifiques de reconnaissance moléculaire et/ou supramoléculaire, à savoir la mise en ordre de molécules dans des structures définies. Le type d'interaction le plus commun dans cette catégorie est la formation de complexes d'inclusion entre des polymères poly(oxydes d'alkylènes) et des cyclodextrines qui forment généralement des hydrogels réversibles. Ce dernier type d'interaction est à la base d'un type d'hydrogel physiquement réticulé et grandement développé dans la littérature au cours de ces dernières années : les hydrogels supramoléculaires [60,61].

I.3.3.3. Hydrogel supramoléculaire

La littérature expose un grand nombre d'hydrogels supramoléculaires, formés notamment par les complexes hôte-invité (host-guest), les poly-rotaxanes et poly-pseudo-rotaxanes composés de cyclodextrines. L'intérêt pour ce type d'hydrogel est grandissant, puisqu'il conduit à la

formation d'hydrogel présentant des propriétés exceptionnelles dont : une thermo-réversibilité contrôlable de la gélification, non-toxicité, thixotropie...

Un exemple des plus courants est celui reporté par Harada et Kamachi [37] sur la synthèse d'un poly-pseudo-rotaxane à partir d' α -CDs et de polyéthylène glycol (PEG, $M_w > 2000$) qui forme un hydrogel supramoléculaire en milieu aqueux à température ambiante. Le poly-pseudo-rotaxane est constitué d'une chaîne de polyéthylène glycol (constituant le stator) complexé par plusieurs cyclodextrines (constituant la partie mobile, le rotor).

I.4. Le potentiel hydrogène

I.4.1. Définition

Le potentiel hydrogène (ou pH) est un nombre qui permet d'évaluer l'acidité ou la basicité d'une solution. Il mesure l'acidité chimique des ions d'hydrogènes (H^+), (appelés aussi couramment protons) en solution. Notamment, en solution aqueuse, ces ions sont présents sous la forme de l'ion oxonium (également, et improprement, appelé ion hydronium).

Sa valeur est inférieure à 7 ($pH < 7$), le milieu est acide. Plus le pH est faible, plus l'acidité de la solution est forte. Lorsqu'elle est supérieure à 7 ($pH > 7$), le milieu est au contraire basique. Plus le pH est élevé, plus la basicité de la solution est forte. Lorsqu'elle est égale à 7 ($pH=7$), le milieu est neutre. C'est le cas de l'eau pure [38].

Pour représenter la valeur pH, on établit une échelle qui couvre une plage de 0 à 14 comme sur la figure (I.6).

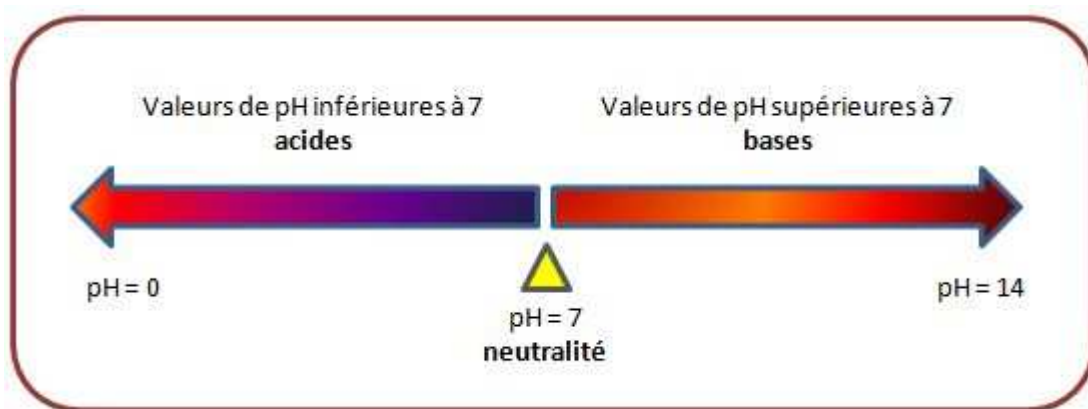


Figure I.6: l'échelle du pH

Comme l'échelle de pH est logarithmique, une différence d'une unité entraîne en réalité un décuplement (multiplication par 10) et la formule du pH est donnée par la relation suivante :

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{I.1})$$

Par exemple, l'acidité d'un échantillon au pH de 5 est 10 fois supérieure à celle d'un échantillon au pH de 6. Un écart de deux unités, de 6 à 4, indique une acidité 100 fois supérieure, et ainsi de suite.

I.4.2. Acidité et basicité

Il s'agit de la capacité d'un corps, plus souvent un liquide, à libérer des ions acides ; ou l'atome d'hydrogène (H) du groupe carboxyle (-COOH) des acides carboxyliques tels que l'acide acétique peut être libéré sous forme d'ion H^+ (proton) dans ce cas on parle d'acidité, ou des ions OH^- dans ce cas on parle de base.

On dira qu'un liquide est acide s'il contient plus d'ions H^+ que d'ions OH^- et basique si c'est l'inverse.

L'acide acétique :

L'acide acétique ou l'acide éthanoïque est un acide carboxylique de formule chimique $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ou CH_3COOH .

L'acide acétique pur est un liquide très faiblement conducteur, incolore, inflammable et hygroscopique et connu sous le nom d'acide acétique glacial.

L'acide acétique est corrosif et ses vapeurs sont irritantes pour le nez et les yeux ; il doit être manipulé avec soin. Quoiqu'il n'ait pas été jugé cancérigène ou dangereux pour l'environnement, il peut causer des brûlures ainsi que des dommages permanents à la bouche au nez, à la gorge et aux poumons.

Son acidité vient de sa capacité à perdre le proton de sa fonction carboxylique, le transformant aussi en ion acétate CH_3COO^- , c'est un acide faible [38].

La dilution des acides et des bases : La dilution a pour effet de diminuer l'acidité ou la basicité d'une solution, son pH se rapproche alors de valeur 7.

Lorsqu'on dilue une solution concentrée, l'échauffement qui s'en suit peut provoquer des projections de substances corrosives (Il est donc impératif de verser l'acide ou la base dans l'eau mais jamais le contraire).

I.4.3. Mesure du pH

La mesure de pH peut se faire de manière approximative mais rapide à l'aide d'un rouleau de « papier pH » ou avec une autre méthode plus précise c'est à l'aide d'un pH-mètre.

a. Le papier indicateur de pH : Il s'agit d'un papier spécial, également appelé papier de tournesol, qui contient un produit chimique lequel indique le pH d'une substance d'après la couleur que prend le papier après avoir été trempé dans la solution.

b. Le pH-mètre : Un pH-mètre est un appareil souvent électronique permettant la mesure du pH d'une solution aqueuse.

Le pH-mètre est généralement constitué d'un boîtier électronique permettant l'affichage de la valeur numérique du pH et d'une électrode de verre permettant la mesure. Son fonctionnement est basé sur le rapport qui existe entre la concentration en ions H_3O^+ (définition du pH) et la différence de potentiel électrochimique qui s'établit dans le pH-mètre une fois plongé dans la solution étudiée.

Celui-ci est constitué de deux électrodes, l'une standard dont le potentiel est constant et connu (appelée électrode de référence), l'autre à potentiel variable (fonction du pH, appelée électrode de verre). Ces deux électrodes peuvent être combinées ou séparées.

A pH égal à 7 (neutre) le potentiel entre deux électrodes est nul. Une fois l'appareil étalonné à l'aide des solutions tampon (souvent de pH égale 4.7 et 10), on peut déterminer la valeur du pH par simple corrélation, la différence de potentiel évoluant proportionnellement à la valeur du pH selon cette formule.

$$\Delta E = a(pH_a - pH_b) + b \quad (I.2)$$

Où :

ΔE : est la différence de potentiel entre les deux électrodes.

pH_a : est le pH de la solution à mesurer.

pH_b : est le pH de la solution de référence.

Et a, b dépendent de l'appareil, ils sont révélés lors de l'étalonnage du pH-mètre.

Etalonnage : on étalonne un pH-mètre avec des solutions tampon, selon les mesures que l'on va effectuer, on étalonne soit par une solution de pH=7 puis par une solution de pH= 4 pour faire des mesures en milieu acide, soit par une solution de pH=7 puis une solution de pH=10 pour des mesures en milieu basique. (Ces valeurs de pH sont les plus communément rencontrées chez les solutions tampon) [38].

I.5. Les colorants

I.5.1. Définition d'un colorant

Un colorant est une molécule utilisée en solution aqueuse ou alcoolique qui peut colorer une substance ou un ensemble de substance de manière stable et durable. Cette propriété est due à la présence de plusieurs groupements chimiques dans la molécule qui lui confère la couleur dit chromophore associé à d'autres groupements chimiques permettant l'absorption d'une partie de la lumière visible dit auxochrome.

En général de nature organique, les colorants ont la propriété de colorer de façon durable la matière sur laquelle ils sont appliqués, et ce, dans certaines conditions. On connaît seulement une dizaine de colorants naturels, alors que plusieurs milliers de colorants synthétiques sont fabriqués par le marché industriel, sans cesse en expansion [39,40].

I.5.2. Aperçu historique

L'homme a utilisé les colorants naturels depuis les temps préhistoriques, comme en témoignent les peintures rupestres en Afrique, en Egypte et en Chine. Auparavant, les colorants ont été obtenus à partir des sources végétales ou animales ; aujourd'hui la plus part des colorants disponibles sont des colorants synthétiques préparés à partir de composés aromatiques.

Au début du 19^{ème} siècle, les colorants naturels ont dominé le marché mondial alors que les colorants synthétiques étaient presque inconnus. Le colorant synthétique connu à cette époque était l'acide picrique découvert en 1771, et avait une petite utilisation. La majorité de ces colorants naturels étaient d'origine végétale, mais quelques-uns étaient obtenus à partir des insectes et des mollusques. Les colorants ainsi obtenus ont été instables et rarement des composés purs, aussi le processus d'extraction était lent et inefficace. Aujourd'hui, grâce à la découverte de William Perkin, en 1856, de la mauvéine, les colorants synthétiques représentaient plus de 90% des colorants utilisés. Perkin n'avait pas l'intention de préparer

des colorants synthétiques, mais la quinine, le médicament anti-paludisme. Il a tenté de préparer de la quinine par l'oxydation d'allyltoluidine avec le bichromate de potassium dans l'acide sulfurique. Il a échoué et a tourné son attention à la plus simple des amines aromatiques l'aniline.

C'est August Kékulé (1829-1896), après avoir fixé définitivement la tétravalence de carbone, donnait la formule du benzène, en désignait les dérivés du nom de série « aromatique », en publiant son mémoire en 1865 sur « la constitution des substances aromatiques » [41-44].

I.5.3. Classification des colorants

Il existe deux grandes classes de colorants : *naturels* et *synthétiques*.

Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage. Le jaune et l'indigo (couleur bleu foncé) sont les colorants naturels les plus répandus.

Quant aux colorants synthétiques, ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène.

En plus de la classification des colorants selon leur origine (naturels ou synthétiques), Les colorants sont classés en fonction de leur utilisation ou selon leurs structures chimiques. La classification chimique est généralement faite en fonction de noyau du composé. Parmi les groupes de colorant les plus importants sont les colorants azotiques, qui comprennent le jaune et le rouge ; les colorants triphénylméthanés, qui comprennent le magenta (rouge violacé), le violet de méthyle; et l'indigo qui est un colorant présent dans la nature.

La classification selon leurs applications est beaucoup plus complexe. Différents types de tissus peuvent être colorés avec différents types de colorants mais il est essentiel de connaître la nature du textile utilisé. Les colorants acides (anionique), basiques (cationique), réactifs, dispersés, etc.... sont utilisés dans beaucoup de textiles.

I.5.3.1. Colorants acides (anioniques)

Comme son nom l'indique, ces colorants sont appliqués sur le tissu dans une solution acide [45]. Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonâtes ou carboxylates. Dans leur utilisation, les colorants acides sont classés par leur comportement de teinture et de solidité au mouillé plutôt que de leur composition chimique. Ces colorants acides peuvent être utilisés dans les fibres protéiques comme la laine, la soie.

I.5.3.2. Colorants basiques (cationiques)

Les colorants basiques sont des matériaux cationiques qui ont une forte affinité pour la liaison à des sites anioniques. Ils sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau, en phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

I.5.3.3. Colorants réactifs

Les colorants réactifs forment une liaison covalente entre la fibre et la molécule de colorant. Ils sont solubles dans l'eau et ils ont une très haute résistance au lavage et un taux modéré de diffusion avec une luminosité élevée. Ils sont utilisés principalement comme colorant pour coton dans les vêtements de loisirs sur les fibres cellulosiques, protéiques et de polyamide, mais ils conviennent également pour le nylon et la laine.

I.5.3.4. Colorants dispersés

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

En plus de ces colorants cités, il existe d'autres tels que : azoïques, triphénylméthanes, indigoïdes, xanthènes, anthraquinoniques...[46,47].

I.5.4. Xanthènes

Le xanthène est un composé organique tricyclique constitué d'un cycle de pyrane entouré de deux cycles benzéniques. Par extension, on appelle xanthènes les dérivés substitués du xanthène. Ces composés sont la base d'une famille de colorants comme la fluorescéine, les éosines ou les rhodamines. Les colorants de type xanthène ont tendance à être fluorescents, brillants et varient du jaune au rose rouge-bleuté tout en passant par le rose. Beaucoup de colorants xanthènes peuvent être préparés par condensation des dérivés de l'anhydride phtalique sur les dérivés de la résorcine ou du 3-aminophénol. Le xanthène se dissout bien dans des solvants comme le benzène, l'éther diéthylique ou le chloroforme, mais assez mal dans l'éthanol et pas du tout dans l'eau. Il est possible de synthétiser le xanthène par hydrogénation catalytique de la xanthone (avec comme catalyseur le zinc). Une oxydation redonne permet de réobtenir la xanthone (voir figure I.7) [48,49].

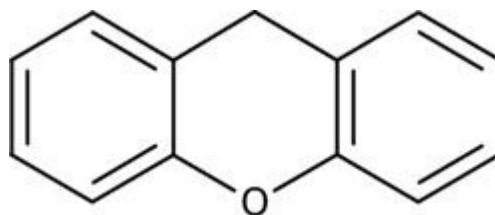


Figure I.7 : Structure chimique de la famille : Xanthène

I.5.4.1. Érythrosine

L'Érythrosine est un colorant synthétique rouge à base d'iode, qui se présente sous forme de sel disodique de l'acide 2-4-5-7-tétra-iodo-fluorescéine. Elle est chimiquement proche de la fluorescéine. Il est utilisé aussi pour colorer les aliments (E127), pour teinter les préparations microscopiques et médicaments. Son pic maximum d'absorbance est de 530 nm dans l'eau. Il est très soluble dans l'eau.

Effet sur la santé : Peut causer des difficultés d'apprentissage (syndrome d'hyperactivité), et de la sensibilité à la lumière. Risque d'allergies, notamment asthme, urticaire, prurit. A forte doses : hyperthyroïdie possible, modifications cancéreuses de la thyroïde. L'érythrosine pure est nocive par ingestion. Les effets aigus par ingestion chez l'animal sont une grave intoxication : dépression du système nerveux central (diminution des réflexes et de l'activité motrice), troubles respiratoires, diarrhée. Effets chroniques : sensibilisation de la peau [50].

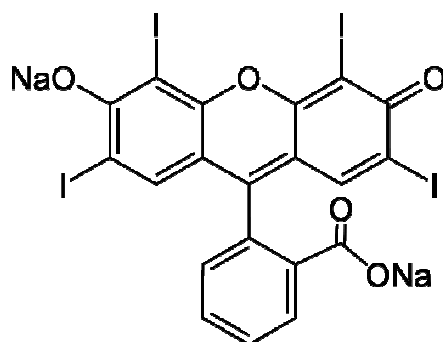


Figure I.8 : structure chimique de l'Erythrosine

I.5.4.2. Eosine

L'Eosine est un colorant de couleur orange-rosé aux propriétés asséchantes et antiseptiques. Il existe deux composés appelés par ce nom, interchangeables dans leur utilisation :

- l'éosine Y ou tetra-bromo-fluoresceïne, dérivé tetra-bromé de la fluoresceïne.
- l'éosine B en est un dérivé di-bromo-di-nitro.

L'Eosine est obtenu à partir d'anhydride phtalique et de résorcinol qui peuvent être faits à partir de goudron obtenu par la distillation de la houille au cours de la fabrication du coke (voir figure I.9). L'éosine est un acide, qui est considéré pour avoir une affinité sélective pour le cytoplasme cellulaire (végétal ou animal) ; il se fixe de préférence aux molécules basiques et peut remplacer le colorant carmin pour les préparations de zoologie. On l'utilise souvent avec l'Hématoxyline qui colore bien les noyaux cellulaires. L'éosine est pour cette raison très utilisée comme colorant pour la microscopie en laboratoire, pour teindre le cytoplasme des cellules, le collagène, les fibres musculaires, les lymphocytes et les bactéries. Une catégorie de granulocytes, les éosinophiles, dont le nombre augmente au cours des allergies et de certaines parasitoses, tirent leur nom de ce colorant. Il peut également être utilisé pour colorer le bois brut d'un rouge bordeaux avant application de vernis [51].

Désinfectant : en préparation pharmaceutique (le plus souvent, une solution aqueuse à 2 % d'éosine di-sodique (existe aussi à 1 % ou en solution alcoolique) ; l'Eosine aqueuse ne doit pas être utilisée comme antiseptique local mais seulement comme traitement d'appoint pour ses propriétés desséchantes des muqueuses. L'éosine alcoolique n'a que les propriétés antiseptiques de l'alcool.

Traceur hydrogéologique: l'éosine est couramment utilisée en hydrogéologie pour établir une relation souterraine supposée entre un point d'injection (perte karstique, aquifère poreux ou fissuré) et un point de résurgence (source, forage). Cette méthode permet de prouver ou non une relation entre deux points et d'en déduire la vitesse de transit de l'eau souterraine. Celle-ci est très variable suivant le contexte hydrogéologique.

a) Risques chimiques et précautions

Certaines personnes sont allergiques à ce produit. Son ingestion accidentelle en petite quantité n'est pas réputée toxique, sauf sous sa forme alcoolique, pour l'enfant notamment [51].

b) Utilisation en microbiologie

Dans la gélose Éosine Bleu de Méthylène (EMB), l'éosine sert d'inhibiteur (partiel) de la flore Gram+.

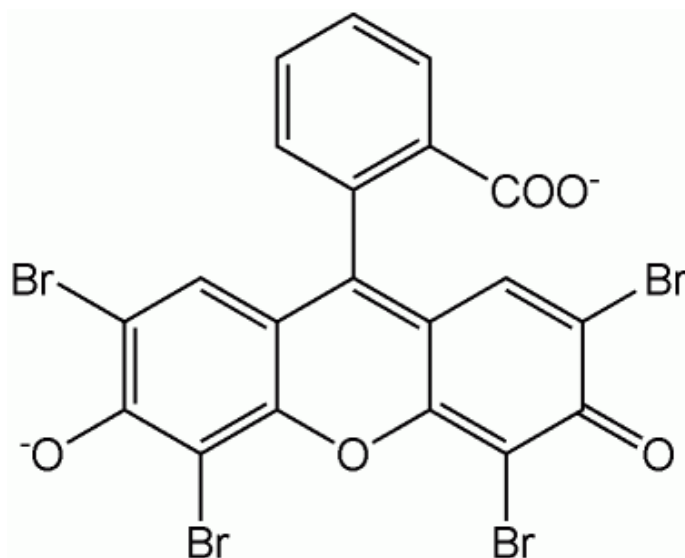


Figure I.9 : Structure chimique de l'éosine

I.5.4.3. Rose de Bengale

Le Rose de Bengale (4-5-6-7-tétra-chloro - 2'- 4'- 5'-7'-tetra-iodo-fluorescein) est un colorant. Son sel de sodium est couramment utilisé dans les gouttes pour les yeux pour colorer les cellules endommagées de la conjonctive et de la cornée et d'identifier ainsi des dommages à l'œil. La tache est également utilisée dans la préparation de foraminifères pour l'analyse au microscope, ce qui permet la distinction entre des formes qui étaient vivantes ou mortes au moment de la collecte. Une forme de Rose de Bengale est également à l'étude pour le traitement de certains cancers et des affections de la peau. Une formulation connue sous le nom PV-10, est actuellement en cours d'essais cliniques pour le mélanome et le cancer du sein. Un médicament basé sur le rose Bengale pour le traitement de l'eczéma et le psoriasis, ce médicament, PH-10, est également en essais cliniques ainsi.

Le Rose de Bengale est également utilisé dans la chimie de synthèse pour générer de l'oxygène singulet ou l'oxygène triplet. L'oxygène singulet peut ensuite subir une série de réactions utiles, en particulier [2 + 2] cycloadditions avec des alcènes et des systèmes similaires [52].

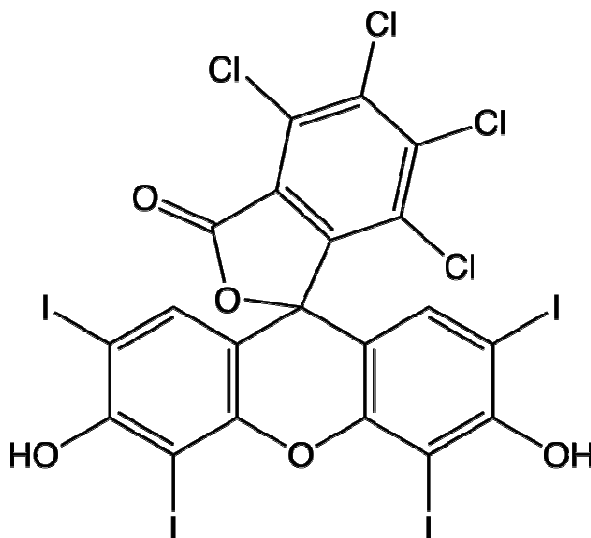


Figure I.10 : Structure chimique du Rose de Bengale

I.6. Les amines

I.6.1. Définition

Une amine est un composé organique dérivé de l'ammoniac dont certains hydrogènes ont été remplacés par un groupement carboné. Si l'un des carbones liés à l'atome d'azote fait partie d'un groupement carbonyle, la molécule appartient à la famille des amides. Découvertes en 1849, par Wurtz les amines furent initialement appelées alcaloïdes artificiels. On trouve comme type d'amine : l'amine primaire, secondaire ou tertiaire selon que l'on a un, deux ou trois hydrogènes substitués (voir figure I.11) [53].

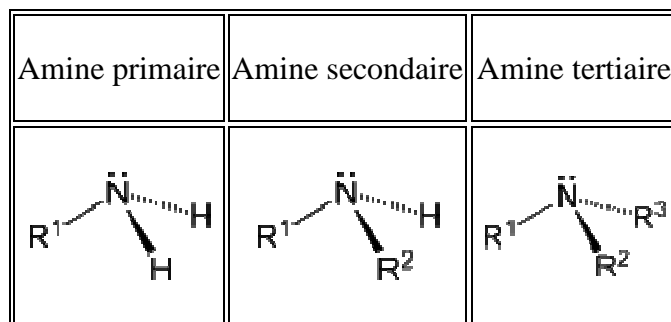


Figure I.11 : Classification des amines

I.6.2. Triéthanolamine

La triéthanolamine est aussi connue sous le nom de trolamine, noté : TEOA ou le nom systématique : 2,2',2-nitrilotriéthanol. Sa formule brute est $C_6H_{15}NO_3$. Il s'agit d'un composé

chimique organique qui est une amine tertiaire et un trialcool (voir figure I.12). Comme d'autres amines, la triéthanolamine agit en tant que base faible due à la seule paire d'électrons sur l'atome d'azote [54].

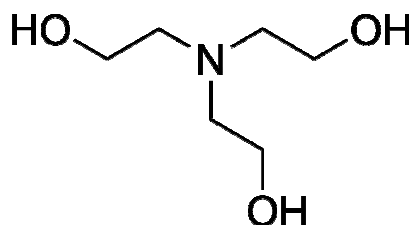


Figure I.12 : Structure chimique de la triéthanolamine

I.6.3. Triéthylamine

La triéthylamine ou N,N-diéthyléthylamine est un composé chimique de formule brute $N(CH_2CH_3)_3$, noté (TEA) (voir figure I.13). On le rencontre fréquemment en synthèse organique et ce parce qu'il constitue l'amine tertiaire symétrique la plus simple, liquide à température ambiante. Elle présente une forte odeur de poisson proche de celle de l'ammoniac. La diisopropyléthylamine est plus largement utilisée en remplacement de Et_3N . Elle est communément employée en synthèse organique comme une base, par exemple dans la préparation des esters et amides à partir des chlorures d'acide.

Comme les autres amines tertiaires, la (TEA) catalyse la formation des mousses polyuréthanes et des résines époxy. Elle est aussi très utile dans les réactions de β -élimination [55].

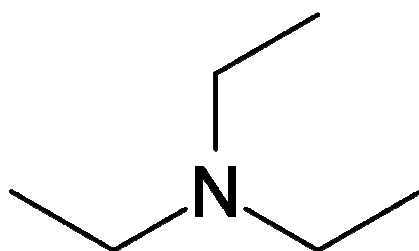


Figure I.13 : Structure chimique de la triéthylamine

I.7. Applications des systèmes intelligents

Les systèmes intelligents sont issus d'un domaine de recherche qui envisageait des dispositifs et des matériaux qui pourraient imiter le système musculaire et le système nerveux humains. Il

s'agit principalement de créer des systèmes non biologiques qui parviendront à posséder, grâce à la conception intégrée, la fonctionnalité optimale des systèmes biologiques en imitant leurs capacités d'adaptation. La teneur en eau d'un hydrogel détermine ses caractéristiques physico-chimiques. Néanmoins, il est possible de citer ces propriétés remarquables : une rigidité partielle et une capacité à donner une réponse élastique à un stress mécanique, ils sont hautement biocompatibles et non-toxiques et présentent un degré de flexibilité très similaire à celui des tissus naturels (induit par leur importante teneur en eau). L'application des hydrogels est grandissante, de même que l'intérêt qu'il suscite. Leurs caractéristiques physico-chimiques exceptionnelles leur permettent en effet des applications pharmaceutiques et biomédicales, notamment dans l'administration de médicaments (dans des nano-sphères ou nano-capsules, par voie orale ou voie transdermique...). On les retrouve également dans la lutte contre les brûlures cutanées. Aussi, ils sont couramment utilisés pour une large gamme d'application dans les essais cliniques de la médecine expérimentale comprenant : l'ingénierie tissulaire et la médecine de la régénération, le diagnostic, l'immobilisation cellulaire, la séparation de biomolécules ou de cellules, l'utilisation de matériaux "barrière" pour régler les adhérences biologiques [56].

I.7.1. Le muscle artificiel sensible au pH

Le muscle McKibben [57] est une structure standard de muscle artificiel, généralement utilisée avec une énergie pneumatique pour actionner les articulations du robot, grâce à sa capacité d'imiter à la fois statique et dynamique les principales performances du muscle squelettique. Il semble être l'un des muscles artificiels les plus intéressants pour la fourniture des propriétés mécaniques biomimétiques pour les membres d'un robot.

Les muscles McKibben peuvent-être considérés comme une enceinte déformable. Il a été proposé de développer une version chimico-mécanique des muscles McKibben. Les produits chimiques réactifs sont placés dans la chambre de muscles McKibben, le flux adapté sera contrôlé à travers l'enveloppe fermée pour générer le gonflement et le dégonflement et par conséquent la contraction et l'élongation des muscles artificiels. Le mode d'activation par le pH semblait très efficace pour la création de gonflement et le dégonflement d'une façon réversible par la circulation chimiques HCl et NaOH (voir figure I.13)

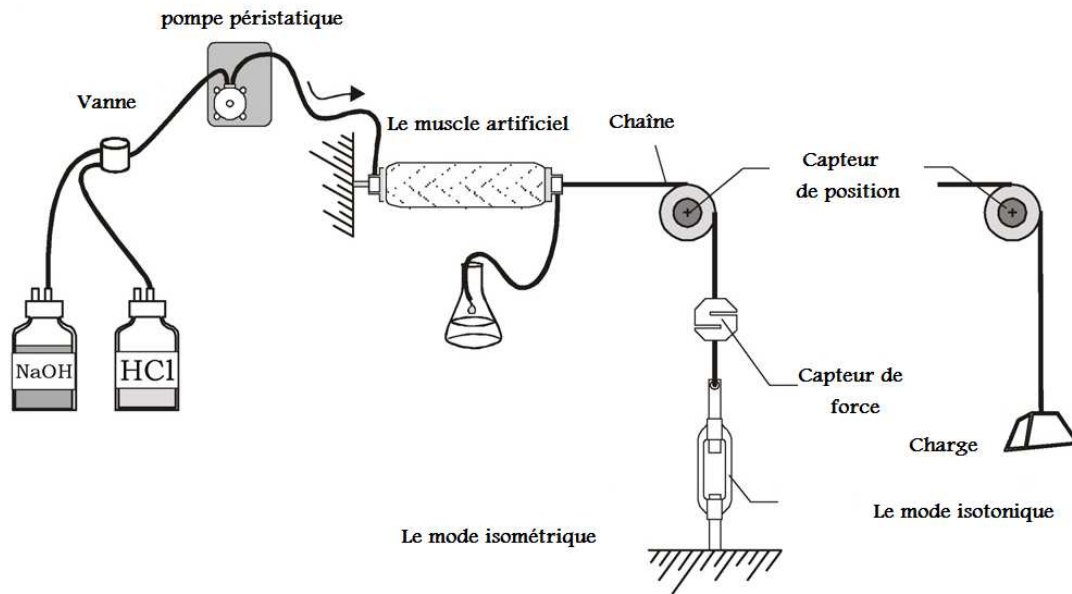


Figure I.13 : le principe fondamental de fonctionnement pH-muscle avec une structure de type McKibben [59]

Il est toutefois important de souligner que ce principe de fonctionnement suppose que le phénomène de gonflement n'inhibe pas la circulation des solutions acido-basiques le long du muscle artificiel, un caoutchouc naturel mince à l'intérieur d'un tube entouré par une gaine de nylon tressé attaché aux deux extrémités de telle manière que les solutions peuvent circuler d'une extrémité à l'autre.



Figure I.14 : le gonflement et le dégonflement des muscles artificiels

La longueur initiale est d'environ 70mm (l_0 : paramètre sur figure I.14), le diamètre extérieur initial est d'environ 8mm (r_0 est égale à 0.35mm). et une angle initiale α_0 autour de 25° , ces dimensions ont été choisis conformément aux propriétés de gonflement des matériaux testés (supérieur a 100%), le diamètre externe initial relativement faible a été choisi pour que cette

technologie soit adaptée non seulement en robotique mais trouve aussi des applications en médecine [58].

I.7.2. les supports de médicament à libération contrôlée

Le développement des nouveaux supports de médicaments à libération contrôlée attire une grande attention de nombreux scientifiques dans le domaine du polymère ou les biomatériaux, ces dernières années : les polymères amphiphiles utilisés comme supports de médicaments sont devenus un champ ouvert de la recherche. Les polymères amphiphiles combinent à la fois l'hydrophilie et l'hydrophobie, et peuvent ainsi former l'agrégation hydrophobe qui encapsule les molécules du médicament en solution aqueuse ; à la base de ce mécanisme, de nombreux systèmes à libération contrôlée ont été développés [63].

En fait, les réseaux interpénétrés de polymères (IPN), composés de réseau hydrophile et un autre hydrophobe possèdent une amphiphilicité et sont de la famille des polymères amphiphiles.

Les deux réseaux constituant l'IPN sont liés avec des liaisons physiques et il n'y a pas de liaison chimique entre eux, cela conduit au fait que chaque réseau de polymère peut conserver ses qualités individuelles tout comme son homopolymère, mais en même temps, si un réseau se gonfle ou se contracte il pourrait avoir une certaine influence sur l'autre réseau, c'est-à-dire quand l'IPN amphiphile gonfle, le réseau hydrophobe peut former une agrégation hydrophobe qui non seulement peut limiter le degré de gonflement du réseau hydrophile, mais aussi, encapsule les molécules du médicaments. Il est possible aussi de maîtriser l'effet défavorable de la libération rapide.

Le fait que les hydrogels peuvent subir un changement de leurs volumes en réponse à des stimuli environnementaux, y compris le pH, la température, la force ionique représente une motivation pour étudier la possibilité d'utiliser le polymère comme un support de médicament à libération contrôlée par des stimuli externes.

A cet effet, le poly(Butyl-Acrylate) (PABu) a été sélectionné comme un réseau hydrophobe grâce à la bonne flexibilité de leur chaîne macromoléculaire, et le poly(Acide Acrylique)-PAA- a été sélectionné comme un réseau hydrophile puisqu'il est sensible aux variations de pH du milieu et biocompatible, le médicament utilisé c'est le : N-Acetyl-5-Methoxytryptamine (MEL) [61,62].

I.8. Conclusion

Cette étude bibliographique donne une idée générale sur les principaux concepts et notions utilisés dans cette thèse notamment les colorants de la famille des Xanthènes utilisés dans la synthèse des réseaux de polymères réticulés dont la caractérisation fait intervenir la notion des hydrogels et leur comportement dans les différents solvants et la variation de paramètres tels que : le pH du milieu et la température.

Références bibliographiques

- [1] T.G. Bretton, « Charles Goodyear et la révolution du caoutchouc », Les Échos, 15 juillet (2008), p. 11.
- [2] B. Oudet, « Polymères, structure et propriétés », Ed Masson (1994).
- [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] A. Boudet, « Voyage au cœur de la matière plastique-Les microstructures des polymères », CNRS Edition, 4 décembre (2003).
- [6] P. Combette, I. Ernoult, « Physique des polymères- structure, fabrication, emploi ». CNRS Edition, (2001).
- [7] P.J. Flory, « Principles of polymer chemistry », Cornell University Press, Ithaca, (1953).
- [8] H.A. Stuart, « Die physic der hochpolymeren », Ed. Springer Verlag, Berlin-Gottingem- Heidelberg, (1955).
- [9] L.R.G. Treloar, « The physics of rubber elasticity », Oxford, Clarendon Press, (1958).
- [10] J.D. Ferry, « Viscoelastic properties of polymers », John Wiley , New York, (1960).
- [11] G. Champetier, L. Monnerie, «Introduction à la chimie macromoléculaire», Ed. Masson, (1969).
- [12] G. Champetier, « La chimie macromoléculaire », Editions Hermann, Paris, (1970).
- [13] P.G. de Gennes, « Scaling concepts in polymer physics », Cornell university Press, Ithaca, (1979).
- [14] L.M. Ward « Mechanical properties of solid polymers », 2^e edition J. Willey, New-York, NY (1985).
- [15] M. Doi, S.F. Edwards, « The theory of polymer dynamics », Clarendon Press, Oxford, (1986).
- [16] H. Mark et al., « Encyclopedia of polymer science and engineering », Ed. John Wiley and sons, New York, (1987).
- [17] J. Perez, « Physique et mécanique des polymères amorphes», Lavoisier, Techniques et Doc. Paris, (1992).

- [18] C. G'Sell, J.M. Naudin, « Introduction à la mécanique des polymères », Institut National polytechnique de Lorraine, (1995).
- [19] J.E. Mark, « Physical properties of polymers handbook », Ed. American Institute of physics, New-York, (1996).
- [20] J.P. Trotingnon, J. Verdu et al., « Précis des matières plastiques », Afnor, Paris, (1996).
- [21] C. G'Sell, A. Coupard, « Génie mécanique des caoutchoucs », Edition Apollor et INPL, (1997).
- [22] P.C. Painter et M.M. Coleman, « Fundamentals of polymer science », CRC Press, (1997).
- [23] G.W. Ehrenstein, F. Montagne, « Matériaux polymères », Ed. Hermès Science publication, (2000).
- [24] R.J. Young, P.A. Lovell, « Introduction to polymers », Ed. Stauley Thornes, (2000).
- [25] J. Perez, « Matériaux non cristallins et science du désordre », Presses polytechniques et universitaires romandes, (2001).
- [26] H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer, P. Decroly, « Traité des matériaux », Presses polytechniques et universitaires romandes, vol-14, Lausanne, (2001).
- [27] P. Combette, I. Ernoult, « Physique des polymères, I. Structure, Fabrication, Fabrication, Emploi », Hermann Editeurs, (2005).
- [28] P. Wiess, « la chimie des polymères », Université Médicale Virtuelle Francophone, (2010).
- [29] http://www.futura-sciences.com/fr/definition/t/matiere-1/d/reticulation_842/, (mot clef : réticulation).
- [30] S. Etienne, L. David, « Introduction à la physique des polymères », Dunod, (2002).
- [31] J.P. Mercier, E. Maréchal, « Traité des matériaux », vol.13 : Chimie des polymères, Presses polytechniques et universitaires romandes, (1993).
- [32] www.futura-sciences.com/fr/definition/t/chimie-2/d/hydrogel_4917/, (mot clef : hydrogels).
- [33] M. Hamidi, A. Azadi, P. Rafiei, *Adv. Drug. Deliv. Rev.*, (2008) 1638.
- [34] N.M. Sangeetha, U.Maitra, *Chem. Soc. Rev.*, 34 (2005) 821.
- [35] T.R. Hoare, D.S. Kohane, *Polym.*, (2008) 1993.
- [36] E. Redel, J. Krämer, R. Thomann, C. Janiak, *J. Phys. Org. Chem.*, (2009) 1069.
- [37] J. Li, A. Harada, M. Kamashi, *J. Polym.*, 26 (1994) 1019.

- [38] https://fr.wikipedia.org/wiki/Potentiel_hydrogène, (mot clef : le potentiel hydrogène).
- [39] G. Canguilhem, « Idéologie et rationalité dans l'histoire des sciences de la vie », Librairie philosophique J. Vrin, printed in France, (2000).
- [40] R. Singh, « Synthetic dyes », first edition, (2002).
- [41] A. K. Roy Choudhury, « Textile preparation and dyeing », Science publishers, (2006).
- [42] M.C. Martini, « Cosmétologie BTS Esthétique – cosmétique », 2^e édition, Elsevier Masson SAS, (2008).
- [43] V. Marck, « Manuel de technique d'anatomo-cytopathologie, Théorie et pratique », Elsevier Masson SAS, (2010).
- [44] B. Mustapha, Mémoire de Magister de l'Université de Constantine, (2005).
- [45] E. Thorpe, S. Thorpe, T. Edgar, « The Pearson CSAT Manual 2011 ». Copyright (2011) Dorling Kindersley (India) Pvt. Ltd.
- [46] J.F. Fowler, A. Alexander, « Fisher's contact dermatitis 6 ». Rietschel, Fowler. (2008) BC Decker Inc (d1).
- [47] N. Barka, Thèse de doctorat de l'Université d'Ibn Zohr, (2008).
- [48] J.E. Coon, W.B. Sediawan, J.E. Auwaerter, E. McLaughlin, *J. Solution Chem.*, 17 (1988) 519.
- [49] R.C. Weast and J.G. Grasselli, « CRC Handbook of Data on Organic Compounds », 2nd Editon, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, (1989) 1.
- [50] <fr.wikipedia.org/wiki/Érythrosine>, (mot clef: l'Eryhtrosine).
- [51] <fr.wikipedia.org/wiki/Éosine>, (mot clef : l'Eosine).
- [52] en.wikipedia.org/wiki/Rose_bengal, (mot clef: le Rose de bengal).
- [53] M.E. John, « Organic Chemistry », (3rd ed.), Belmont: Wadsworth, (1992).
- [54] M. Frauenkron, J.P. Melder, G. Ruider, R. Rossbacher, H. Höke, « Ethanolamines and Propanolamines », Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (2002) Wiley-VCH, Weinheim.
- [55] K.L. Sorgi, « Triethylamine », Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis, New York: John Wiley & Sons, (2001).
- [56] D. Brock, W. Lee, D. Segalman, W. Witkowski, *Journal of intelligent Materials and structures*, 5 (1994) 764.
- [57] R. Ramasamy, M.R. Juhari, M. Sujisaka, N.A. Osman, *3rd Kuala Lumpur International Conference on Biomedical Engineering 2006 IFMBE Proceedings*, 15 (2007) 219.

- [58] B. Tondu, R. Emirkhanian, S. Mathé, A. Ricard, *Sens. Actuator A-Phys.*, 150 (2009) 124.
- [59] B. Tondu, A. Daidie, S. Lppolito, J. Guiochet, *Int. J. Robot. Res.*, 24 (2005) 257.
- [60] J. Li, A. Harada, M. Kamashi, *J. Polym.*, 26 (1994) 1019.
- [61] Y.Y. Liu, X.D. Fan, B.R. Wei, Q.F. Si, W.X. Chen, L. Sun, *Int. J. Pharm.*, 308 (2006) 205.
- [62] X.Chen, W.Li, W. Zhong, Y. Ln, T. Yu, *Journal of applied polymer Science*, 65 (1997) 2257.
- [63] H.S. Oberoi, N.V. Nukolova, A.V. Kabanov, T.K. Bronich, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, 65 (2013) 1667.

CHAPITRE II

L'étude de l'Erythrosine en solution aqueuse

CHAPITRE II

L'étude de l'Erythrosine en solution aqueuse

Avant-propos : Le colorant Xanthénique, l'Erythrosine, est utilisé dans notre travail expérimental de thèse, comme un photo-sensibilisateur dans des solutions réactives. L'étude de son comportement en solution aqueuse est abordée dans ce chapitre : nous présentons son spectre d'absorption et la variation suivant le pH de milieu, ainsi que les résultats de la photo-dégradation du colorant, dans un milieu homogène par photolyse directe sous des rayonnements UV.

« La meilleure façon de faire le tour d'un domaine scientifique est de l'exposer,
de l'enseigner, d'en faire un livre » Albert Jacquard

II.1. Introduction

L'Erythrosine est de la famille des Xanthènes, soluble dans l'eau. C'est un colorant synthétique, qui est utilisé pour la teinture de matériaux différents, comme la laine, la soie et le nylon. Il est l'un des colorants largement utilisé dans les médicaments et les cosmétiques [1,2]. Il est également utilisé pour colorer une grande variété de produits alimentaires comme, les cocktails, les cerises en conserve, les fruits, les biscuits, les bonbons, crème glacée, etc. [3-12]

On étudie le spectre d'absorbance de la molécule de l'Erythrosine dans la solution réactive, pour voir la différence de son absorption dans les deux milieux : l'eau distillée et la solution réactive à base de monomère hydrophile. L'influence du pH sur l'absorbance de cette molécule est présentée.

L'étude de l'influence des rayonnements UV sur l'absorbance de la molécule de l'Erythrosine est également abordée sachant qu'on étudie le comportement de l'Erythrosine dans une solution réactive soumis aux rayons UV dans le chapitre suivant ; cette étude nous permet de faire la comparaison entre les deux milieux.

II.2. Spectroscopie ultraviolet-visible

L'analyse par spectroscopie ultraviolet visible s'avère nécessaire et utile pour la caractérisation des produits initiaux et finaux. Cette technique très pratique a été réalisée au sein de l'UMET au laboratoire de chimie macromoléculaire de Lille1 (France) lors d'un stage réalisé dans le cadre de la collaboration existante avec notre Laboratoire de recherches sur les macromolécules de Tlemcen. Cette analyse est largement utilisée pour la caractérisation des colorants (voir figure II.1).



Figure II.1. Spectrophotomètre UV-visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique de spectroscopie mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine de l'ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible (400 nm – 750 nm) ou du proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm). Soumis à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Les substrats analysés sont le plus souvent en solution, mais peuvent également être en phase gazeuse et plus rarement à l'état solide. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde.

Le spectre est le plus souvent présenté comme une fonction de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut aussi être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde, le spectre est alors indépendant de la longueur concentration du soluté qui absorbe. Cette technique est complémentaire de la spectroscopie de fluorescence qui mesure l'intensité lumineuse émise par un échantillon quand il est éclairé à une longueur d'onde où il absorbe. La fluorescence met en jeu des transitions depuis l'état excité jusqu'à l'état fondamental alors que la spectroscopie d'absorption traite des transitions entre état fondamental et état excité [13-14].

Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert (II-1) indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à l'épaisseur l de l'échantillon. La spectroscopie UV-visible peut donc être utilisée pour déterminer cette concentration. Cette détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit quand le coefficient d'extinction molaire est connu. La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la Loi de Beer-Lambert (II.1) :

$$A_{\lambda} = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \varepsilon_{\lambda} \ell C \quad (\text{II. 1})$$

Où :

I/I_0 : est la transmittance de la solution (sans unité).

A_λ : est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ .

ϵ_λ : est le coefficient d'extinction molaire (en $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.

ℓ : est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).

C : est la concentration molaire de la solution (en $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Dans le cas d'un gaz, C peut être exprimée comme un volume inverse (unités de longueur réciproque au cube, cm^{-3}).

Cette équation est utile pour la chimie analytique. En effet, si ℓ et ϵ_λ sont connus, la concentration d'une substance peut être déduite d'une simple mesure d'absorbance à cette longueur d'onde. L'absorbance et le coefficient d'extinction ϵ_λ sont parfois définis avec les logarithmes naturels au lieu des logarithmes décimaux. La loi de Beer-Lambert, utile pour caractériser de nombreux composés, ne doit pas être considérée comme une relation universelle pour caractériser la concentration et l'absorption de toutes les substances. Une relation polynomiale du deuxième ordre entre le coefficient d'extinction et la concentration est parfois considérée pour les très grandes molécules complexes, par exemple les colorants organiques comme l'orange de xylénol ou le rouge neutre.

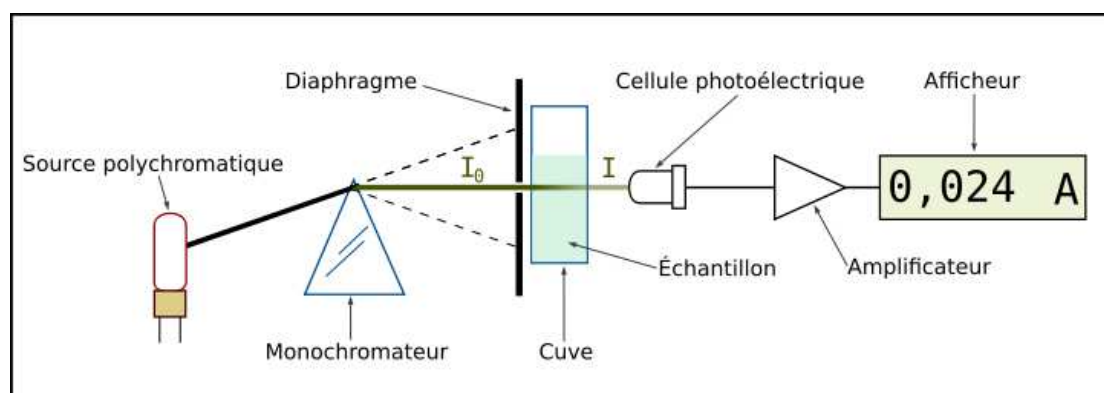


Figure II.2. Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible mono-faisceau

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise (Figure II.2). La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée. Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies par l'opérateur [15].

II.3. Etude de l'Erythrosine par la spectroscopie UV-visible

II.3.1. Propriétés physico-chimiques de l'Erythrosine

Le tableau (II.1) donne quelques propriétés physico-chimiques de l'Erythrosine.

Propriétés	résultat
Formule	$C_{10}H_6I_4Na_2O_5$
Masse molaire	$879,8561 \text{ g.mol}^{-1}$
Solubilité dans l'eau	36%

Tableau II.1 : Propriétés physico-chimiques de l'Erythrosine

II.3.2. Spectre d'absorption UV-Visible

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de l'Erythrosine (0.16mg/mL) à pH=6, présente quatre bandes, une bande caractéristique principale avec un maximum d'absorption situé à 527 nm et trois bandes d'absorption plus faible situés à 261 nm, à 310 nm et à 352nm. La bande UV est due à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et la bande visible qui est la plus intense est due à la transition $n \rightarrow \pi^*$ ($\lambda_{\text{max}}=527\text{nm}$). Cette dernière est responsable de la coloration rouge qui caractérise l'Erythrosine à cette valeur du pH (voir figure II.3)

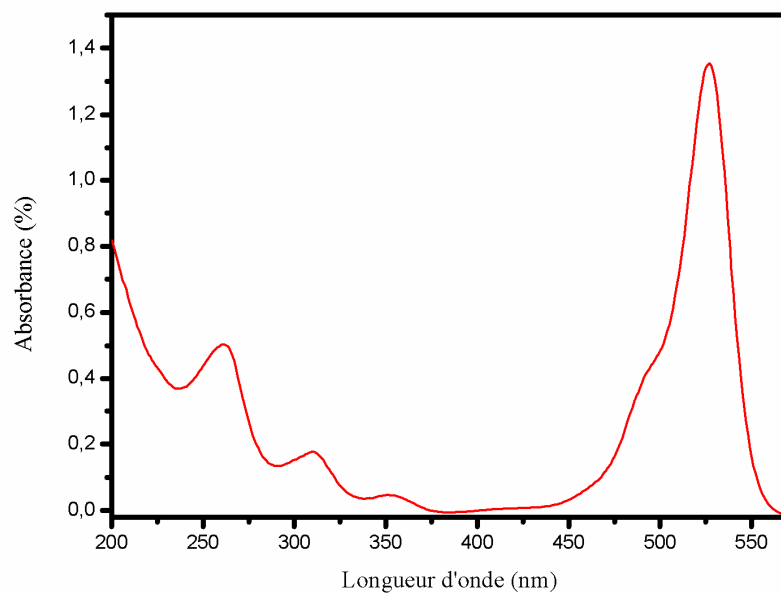


Figure II.3 : Spectre UV-Visible de l'Erythrosine (0.16mg/mL) en solution aqueuse.

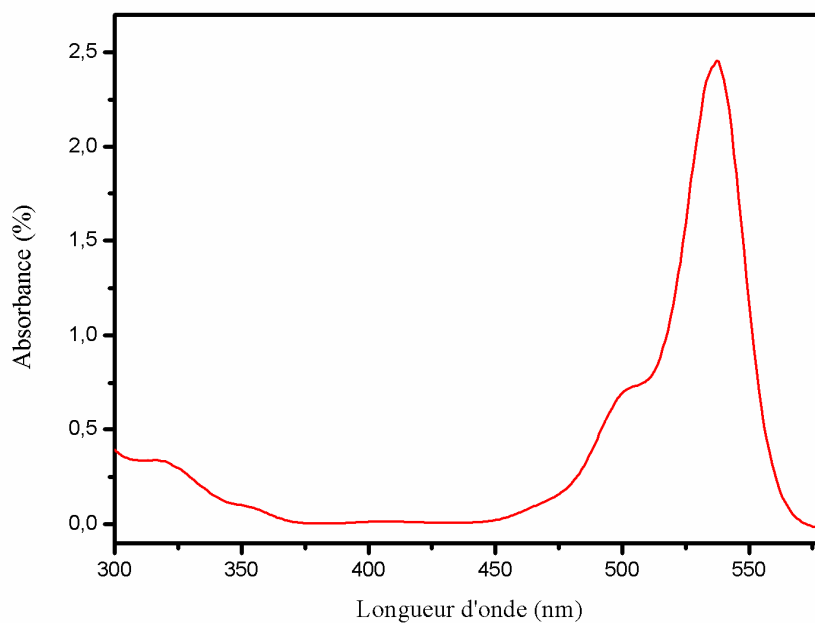


Figure II.4 : Spectre UV-Visible de l'Erythrosine en solution réactive : 2-hydroxy-éthyl-méth-acrylate (HEMA), hexane-diol-di-acrylate (HDDA), une amine tertiaire : la tri-éthanol-amine (TEOA) dans un milieu aqueux

Le spectre d'absorption UV-Visible de la molécule d'Erythrosine a été mesuré aussi dans une solution réactive composée du monomères : 2-hydroxy-éthyl-méth-acrylate (HEMA), hexane-diol-di-acrylate (HDDA), une amine tertiaire : la tri-éthanol-amine (TEOA) dans un milieu aqueux, la figure II.4 montre un changement au niveau de la bande caractéristique principale avec un maximum d'absorption cette fois-ci situé à 537 nm.

Le spectre d'absorption UV-Visible de la molécule d'Erythrosine a été mesuré aussi pour un réseau synthétisé composée du monomères : 2-hydroxy-ethyl-meth-acrylate (HEMA), hexane-diol-di-acrylate (HDDA), une amine tertiaire : la Triéthanolamine (TEOA), la figure II.5 montre un changement au niveau de la bande caractéristique principale avec un maximum d'absorption cette fois-ci situé à 529 nm.

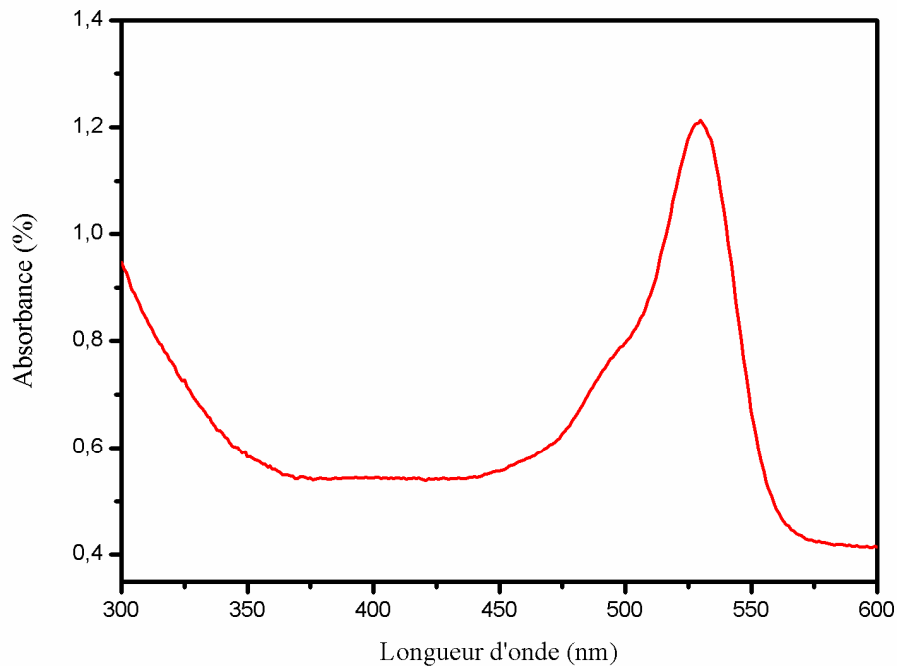


Figure II.5 : Spectre UV-Visible de l'Erythrosine en réseau synthétisé de poly(HEMA).

L'absorbance varie proportionnellement avec la concentration, comme montré sur la figure II.6, en augmentant la concentration l'absorption augmente; en effet, on a enregistré pour $C=0.04\text{mg/mL}$ une absorbance de la molécule de l'Erythrosine

d'environ de 0.70%, pour $C=0.16\text{mg/mL}$ l'absorbance est d'environ 1.34% et pour $C=0.19\text{mg/mL}$ l'absorbance de la molécule de l'Erythrosine est environ 2.44% à la fréquence de 529nm.

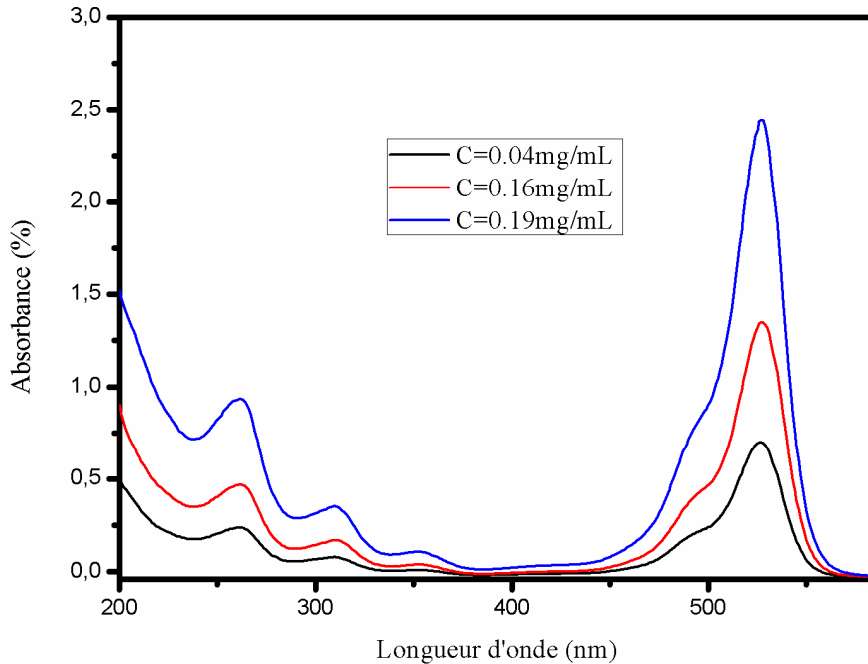


Figure II.6 : Spectre UV-Visible de l'Erythrosine en solution aqueuse à différentes concentrations initiales.

II.3.3. Influence du pH

Sur la figure (II.7), on observe l'évolution du spectre d'absorption d'une solution d'Erythrosine en fonction de différentes valeurs de pH. À pH libre, l'Erythrosine existe sous forme d'anions qui absorbent le rayonnement dans la longueur d'onde allant de 450 à 600 nm avec un maximum à 527 nm. En milieu acide on remarque que le spectre d'absorption UV-Visible de l'Erythrosine sous la forme moléculaire présente une diminution de la bande principale située à 527 nm. Dans une solution plus acide (pH=1), l'Erythrosine n'absorbe pas du tout sur une bande caractéristique, cela signifie que l'Erythrosine est non dissociée.

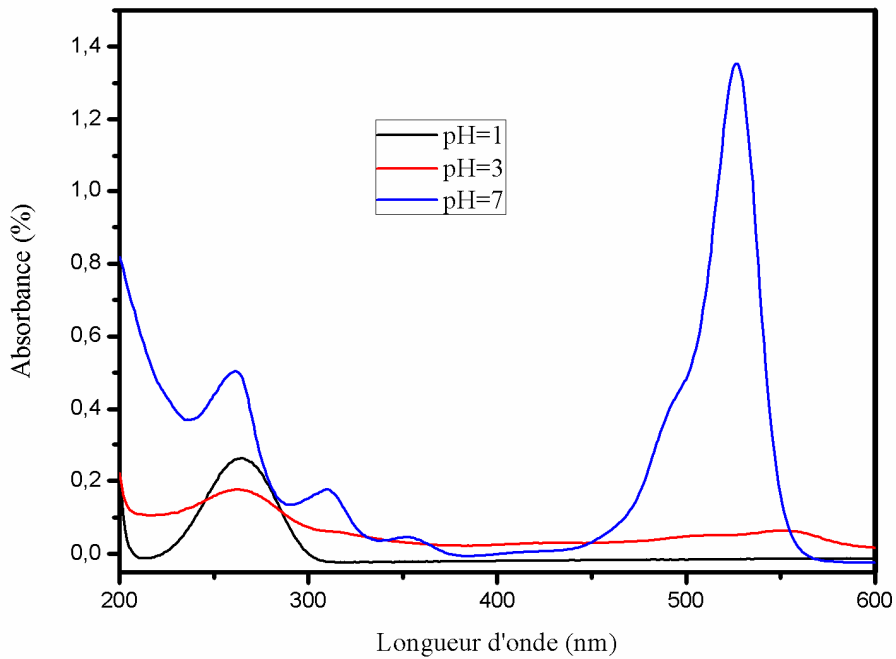


Figure II.7 : Evolution du spectre UV-Visible de l'Erythrosine à différentes valeurs du pH.



Figure II.8. L'Erythrosine à différentes valeurs du pH.

II.3.4. Photo-transformation de l'Erythrosine en solution aqueuse

L'irradiation à 265 nm a été effectuée en milieu aqueux avec une concentration initiale égale à 0.16mg/mL. Le pH mesuré initialement est égal à 5,8. Cette valeur de

pH est supérieure au pK_a de l'Erythrosine, ce qui indique qu'on est en présence de la forme anionique de ce dernier.

Lorsqu'une solution de l'Erythrosine est irradiée à 265 nm, on observe la décoloration progressive de la solution, ce qui se traduit par la diminution de l'intensité de la bande d'absorption centrée sur 540 nm avec un point isobestique ce qui confirme la phototransformation vers 330 nm (Figure III.3). Après 2heures (120min) on remarque l'apparition d'un autre pic situé à 224 nm. Après 14heures (840min) on remarque une diminution importante de la bande caractéristique principale, une disparition totale des deux pics situés à : 310 nm et 352 nm.

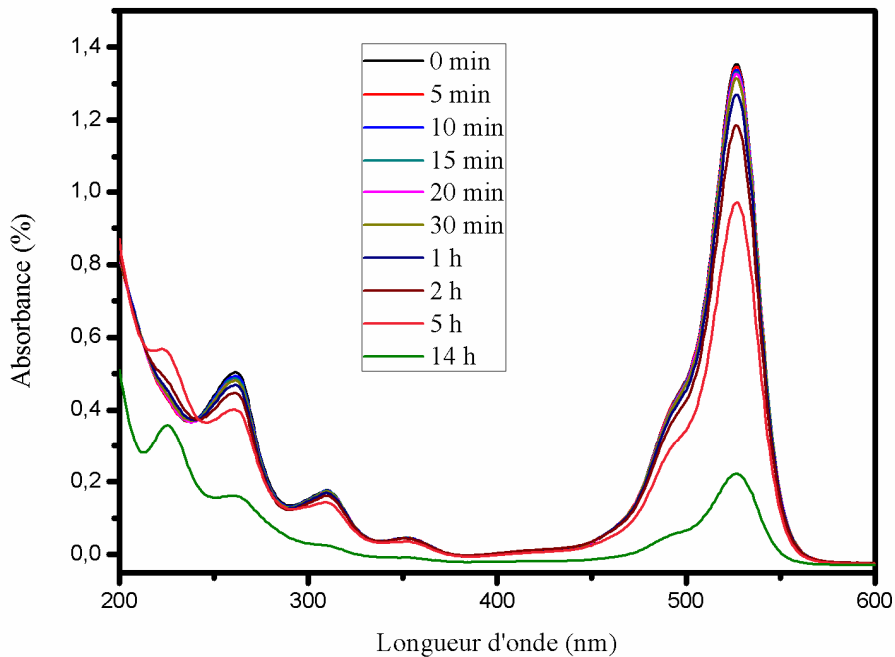


Figure II.9: Evolution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de l'Erythrosine (0.16mg/mL) irradiée à 365nm ; pH =5,8.

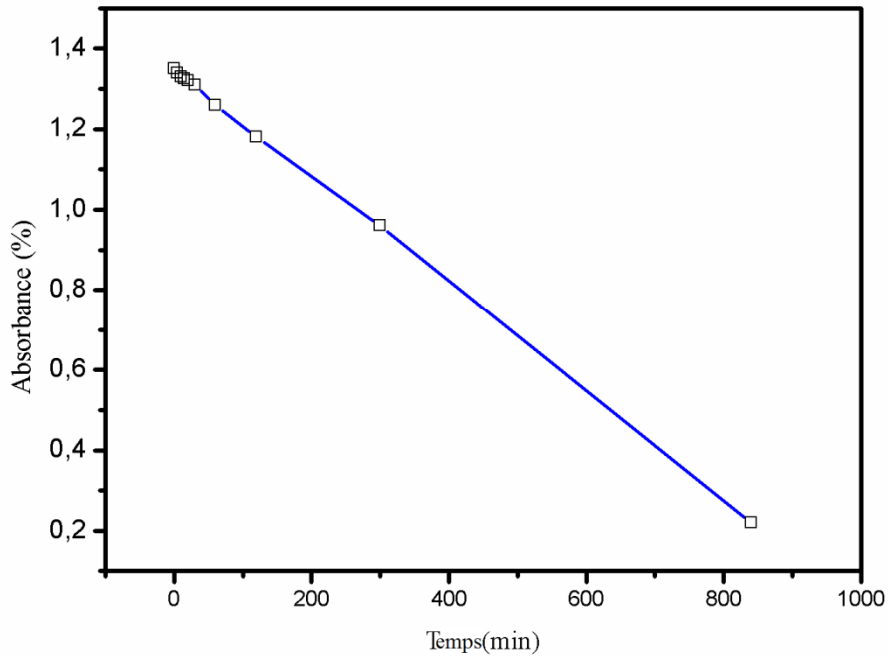


Figure II.10 : Cinétique de disparition de l'Erythrosine en solution aqueuse

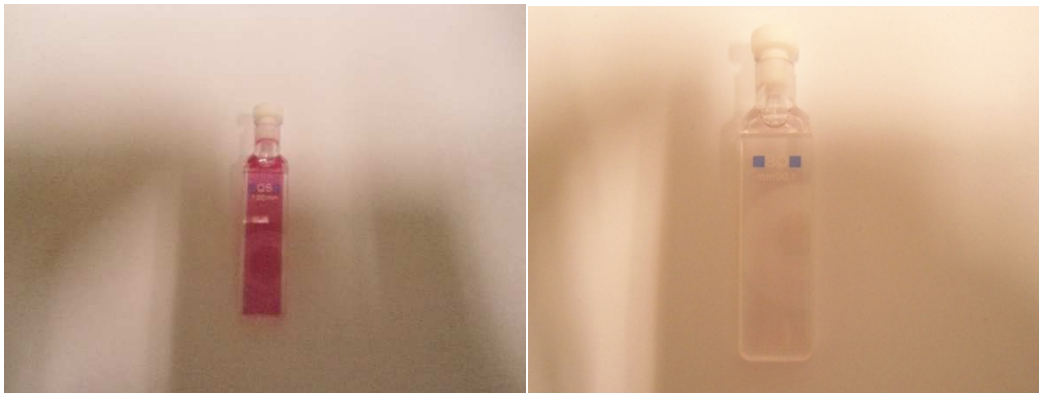


Figure II.11 : décoloration d'une solution de l'Erythrosine (0.16mg/mL) irradiée à 365nm ; pH =5,8.

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 (II.2):

$$C(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{(A_\lambda)_{(t)}}{(A_\lambda)_{(t=0)}} \right) \quad (\text{II. 2})$$

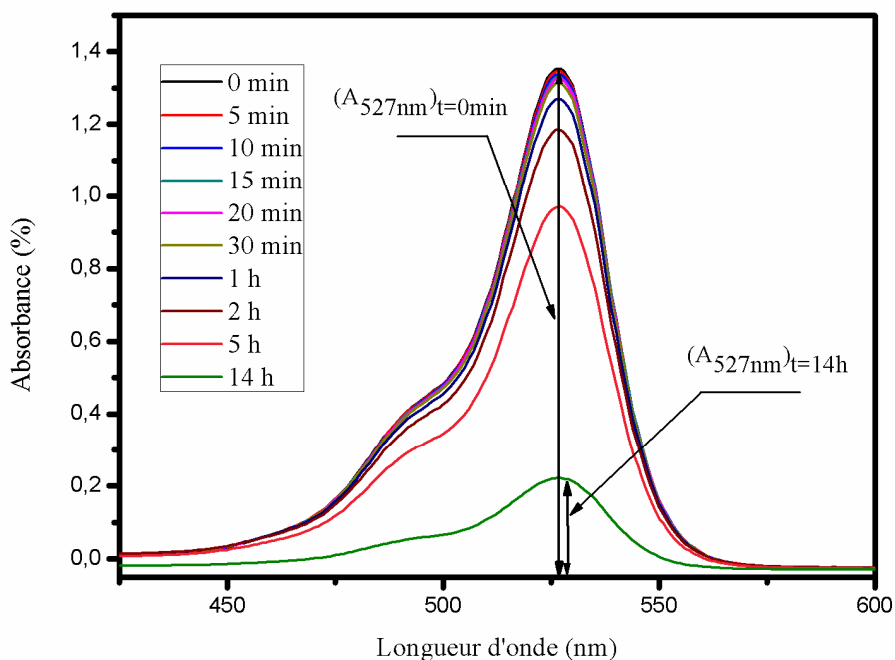


Figure II.12 : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de l'Erythrosine (0.16mg/mL) irradiée à 365nm ; pH =5,8.

La figure II.12 représente un agrandissement de la courbe du suivi de la cinétique de photo-transformation de l'Erythrosine en solution aqueuse sous rayonnement Ultra-Violet en fonction de la dose d'irradiation appliquée pour la bande (527nm). Il apparait clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement Ultra-Violet, ce qui explique la progression de la photo-transformation du système analysé au bout de 840 minutes. Le calcul du taux de photo-transformation s'effectue à partir de la courbe II.9. où on a :

$(A_{527nm})_{(t=0min)}=1.3541u.a$, $(A_{527nm})_{(t=20min)}=1.3226u.a$ et $(A_{527nm})_{(t=840min)}=0.2199u.a$ En appliquant la relation précédente, on trouve que l'Erythrosine se dégrade à 2.32 % au bout de 20 minutes d'irradiation et 83.76% au bout de 14heures (840minutes).

II.4. Conclusion

La molécule d'Erythrosine introduite dans une solution réactive à base de monomère hydrophile avec la présence d'une amine tertiaire : la tri-éthanol-amine (TEOA) absorbe le maximum à 537nm, son absorbance maximum dans un réseau déjà synthétisé est enregistré à une longueur d'onde de 529nm, on peut conclure aussi que

l'Erythrosine est soluble dans l'eau à pH neutre, pour un pH très acide ou basique l'érythrosine est non soluble.

Le suivi de la cinétique de photo-transformation de l'Erythrosine en solution aqueuse sous rayonnement Ultra-Violet en fonction de la dose d'irradiation appliquée pour la bande (527nm), permet d'affirmer que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement Ultra-Violet, ce qui explique la progression de la photo-transformation du système analysé au bout de 14 Heures (840 minutes).

Dans le chapitre suivant nous allons utiliser la molécule d'Erythrosine comme un photo-sensibilisateur pour générer des radicaux qui déclenchent la réaction de polymérisation.

Références bibliographiques

- [1] F. Ishikawa, S. Shigeoka, M. Nagashima, M. Takahashi, H. Kamimura, *J. AOAC Int.*, 86 (2003) 215.
- [2] C. Desiderio, C. Marra, S. Fanali, *Electrophoresis*, 19 (1998) 1478.
- [3] Y. Ozsoy, A. Araman, *Acta Pharm. Turcica*, 35 (1993) 33.
- [4] M. Tripathi, S.K. Khanna, M. Das, *J. AOAC Int.*, 87 (2004) 657.
- [5] S. Virtanen, E. Ali-Mattila, L. Pekka, *J. Int. des Sci., de la Vigne et du Vin*. 33 (1999) 145.
- [6] J.F. Liu, T.Wen, N.B. Li, H.Q. Luo, *Sens. Actuator B-Chem.*, 160 (2011) 1128.
- [7] L. Ganesan, E.M. Clark, Y.Song, P.Buchwald, *Biochem. Pharm.*, 81 (2011) 810.
- [8] M.V. Encinas, A.M. Rufs, S.G. Bertolotti, C.M. Previtali, *Polymer*, 50 (2009) 2762.
- [9] A. Penzkofer, M. Simmel, D. Riedl, *J. Lumin.*, 132 (2012) 1055.
- [10] J. Saidia, Y. Sikdar, B. Saha, G. Das, *J. Environ. Chem. Eng.*, in press (2013).
- [11] Y.S. Al-Degs, R.A. El-Halawa, S.S. Abu-Alrub, *Chem. Eng. J.*, 191 (2012) 185.
- [12] F.Z. Elouali, Thèse de doctorat, Université de Lille 1 (2009).
- [13] Skoog, et. al., Principles of Instrumental Analysis, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 169(2007)173.
- [14] Skoog, et. al., Principles of Instrumental Analysis, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, 349(2007)351.
- [15] Skoog, et. al., Principles of Instrumental Analysis, 6th ed., Thomson Brooks/Cole, (2007)351.

CHAPITRE III

Etude de la synthèse de réseaux
polyacryliques dans un milieu aqueux

CHAPITRE III

Etude de la synthèse de réseaux polyacryliques dans un milieu aqueux

Avant-propos : le système constitué de l'Erythrosine et la Triéthanolamine (TEOA) dans un milieu aqueux a été utilisé respectivement comme photo-sensibilisateur et co-initiateur. L'exposition du monomère monofonctionnel à l'UV ne conduit qu'à des chaînes linéaires. L'agent réticulant permet d'obtenir un réseau de polymère faiblement réticulé. Des informations utiles sur le mécanisme de photo-polymérisation ont été obtenues par l'analyse spectrale de l'ultraviolet-visible et de l'infrarouge pris à différents moments au cours de la polymérisation.

« La science peut s'égarer, si l'expérience ne l'éclaire »

Citation de Luis Vaz de Camoes ; Les lusiades, X-1572

III.1. Introduction

Les colorants de type Xanthènes comme : l'Erythrosine, le rose de Bengale et l'Eosine, en présence de donneur d'électron tel que l'amine tertiaire, ont été décrits comme des photo-initiateurs efficaces pour la polymérisation radicalaire des monomères d'acrylates en solution aqueuse [1-14]. L'amine tertiaire est utilisée comme oxydant et le colorant agit comme un agent réducteur [15-21]. Pour qu'une réaction de polymérisation ait lieu, il faut qu'elle soit catalysée par une source énergétique comme les rayonnements UV (ultra-violet), c'est une réaction complexe intervenant entre deux monomères identiques, possédant chacun une double liaison entre deux atomes de carbones. La présence d'un catalyseur ouvre les doubles liaisons créant ainsi des radicaux libres, réagissant entre eux pour former une longue chaîne linéaire permet d'avoir la réticulation des réseaux du polymère.

Dans le groupe de travail au sein de l'équipe Réseaux et Gels du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) de Tlemcen, plusieurs études ont été entreprises [22,27] dans l'élaboration et la caractérisation de gels et réseaux de polymères acryliques. Pour la plupart de ces études le composé Darocur 1173 (2-Hydroxy-2-Méthyl-1-Phényl-Propan-1-One) était utilisé comme photo-initiateur, pour synthétiser des réseaux de polymères acryliques hydrophobes tel que le Poly (Ethyl – Héxyl - Acrylique) / Héxyl – Diéthyl – Di – Acrylate (agent réticulant) sous rayonnement UV dans un milieu inerte qui est l'azote.

M.V. Encinas et al.[28] ont fait une étude comparative entre différents colorants de la famille des Xanthènes utilisés comme photo-initiateurs pour les monomères d'acrylamide dans des solutions aqueuses. La Triéthanolamine (TEOA) est utilisée comme un co-initiateur, il est montré que l'excès de l'amine tertiaire dans une solution réactive fait de lui un inhibiteur de la réaction de polymérisation.

Dans ce chapitre, nous allons synthétiser des réseaux de polymères réticulés constitués de poly(HEMA): poly(2-Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate) et le poly(HBMA): poly(Hydroxy-Butyl-Méth-Acrylate). Le système constitué par l'Erythrosine et la Triéthanolamine est utilisé en tant que photo-amorceur. Sous rayonnement UV, les monomères monofonctionnels donnent des chaînes linéaires ; l'ajout d'une petite quantité du (1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate)(HDDA)(0.7% en masse), permet d'obtenir un réseau de polymère réticulé. Les spectres UV-visible et Infrarouge sont pris à des moments différents au cours de la photo-

polymérisation permettant de suivre et d'obtenir des informations sur le mécanisme de cette réaction.

III.2. Produits chimiques utilisés

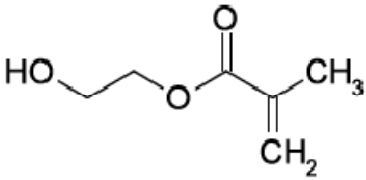
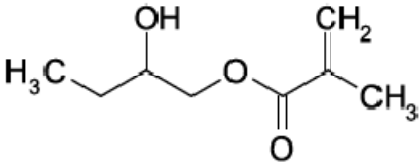
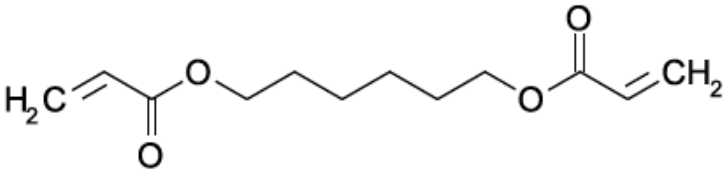
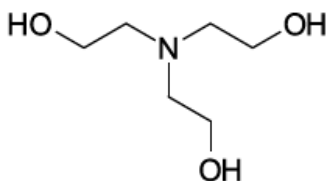
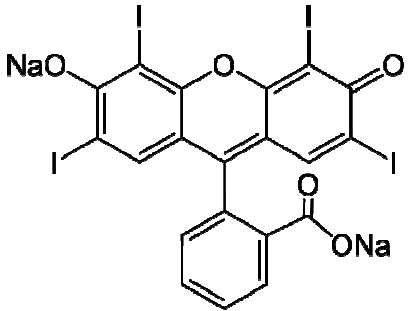
Composants	Structure chimique
l'Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate (HEMA)	
l'Hydroxy-Butyl-Méth-Acrylate (HBMA)	
1.6-Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA)	
Triéthanolamine (TEOA)	
Erythrosine	

Figure III.1: La structure chimique des composants de la solution initiale.

Le monomère monofonctionnel utilisé est l'Hydroxy-Ethyl-Meth-Acrylate (HEMA) (Aldrich). L'agent réticulant est le monomère difonctionnel le (1,6 Hexane-Diol-Di-Acrylate) (HDDA) (Cray Valley, France). Pour initier la réaction de photo-polymérisation radicalaire, on utilise le colorant réactif : l'Erythrosine et un co-initiateur la Triéthanolamine (TEOA) dans un milieu aqueux (voir figure III.1).

III.3. Polymérisation radicalaire induite par rayonnement UV

Dans la littérature, le rayonnement UV est couramment utilisé pour induire des polymérisations par voie radicalaire. Ses applications sont nombreuses dans différents secteurs d'activités dont par exemple le séchage de peinture, les colles les adhésifs, etc.

Le rayonnement UV appartient au domaine spectral des ondes électromagnétiques. L'énergie des photons (2 à 10eV) 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 polymérisation.

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 polymérisation 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.

III.4. Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de l'étude

Le dispositif expérimental de photo-polymérisation utilisé est constitué d'un boîtier en bois doté de lampe UV de longueur d'onde 365nm (TL08 Philips) (voir figure III.2), à l'intérieur on introduit une chambre réactionnelle constituée par un moule cylindrique en téflon qui donne sa forme à l'échantillon de polymère préparé (voir figure III.3).



Figure III.2 : Dispositif de photo-polymérisation UV



Figure III.3 : Un moule en téflon

III.5. Suivi de la cinétique de polymérisation par spectroscopie UV-visible

III.5.1. Spectre UV-Visible des produits initiaux

Les spectres d'absorption UV-visible d'une solution contenant respectivement l'HEMA, HDDA, et le TEOA (figure III-4) montrent qu'ils n'absorbent pas dans le domaine de visible, par contre la molécule d'Erythrosine absorbe en visible, son maximum d'absorption correspond à une longueur d'onde de 527nm.

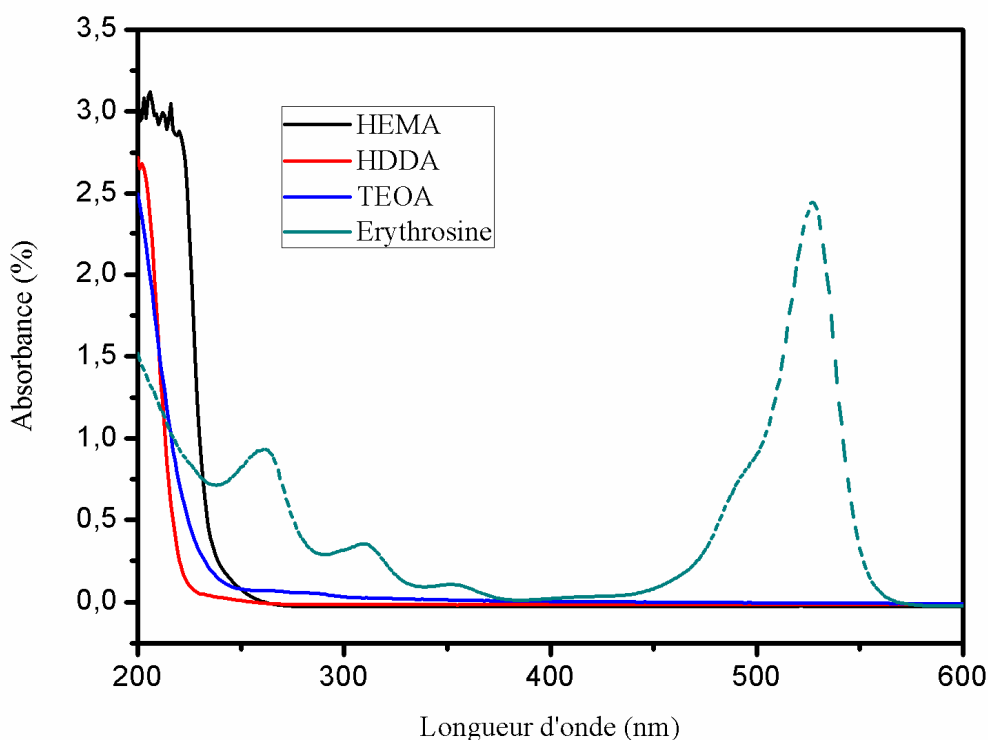


Figure III.4 : Spectre UV-Visible des produits initiaux en solution aqueuse, l'Erythrosine (1.9/10mg/mL), HEMA(1.82mg/mL), HDDA(1.32mg/mL), TEOA(2.3mg/mL).

III.5.2. Suivi de la polymérisation

Le système constitué par l'Erythrosine/Triéthanolamine est utilisé en tant que photo-initiateur dans la polymérisation du mélange : 2-Hydroxy-Ethyl-Meth-Acrylate (monomère)/1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate (agent de réticulation) en milieu aqueux sous une atmosphère d'air.

Il apparaît clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement UV, ce qui explique la progression de la réaction de la photo-polymérisation du système analysé au bout de 30 minutes (voir figure III.5).

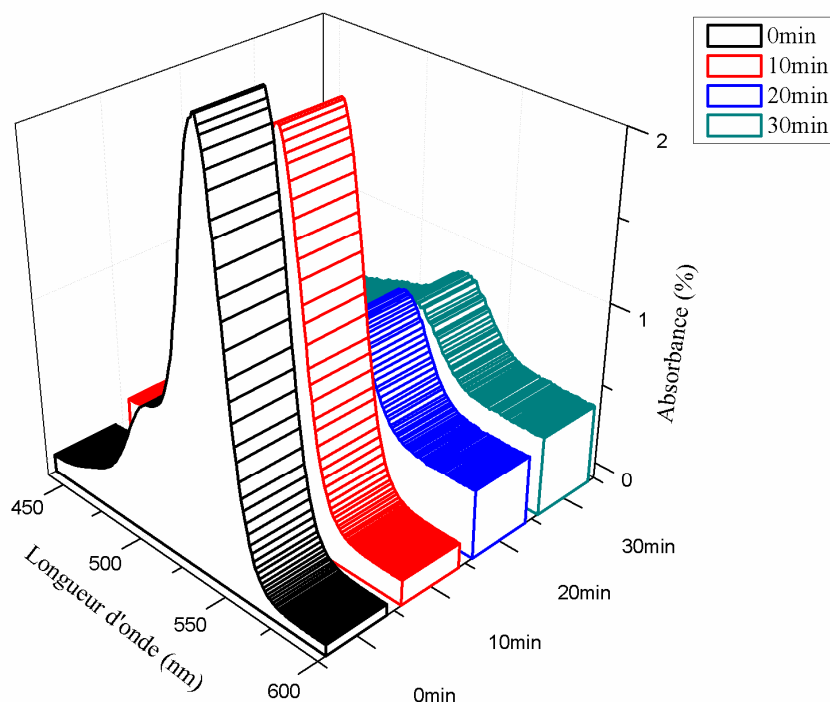


Figure III.5 : Spectre Visible de l’Erythrosine pendant la polymérisation, en mélange : (95,93% HEMA, 0,56% HDDA, 3,05% TEOA en milieu aqueux), $\lambda=365\text{nm}$ sous une atmosphère d’air à $T=20^\circ\text{C}$.

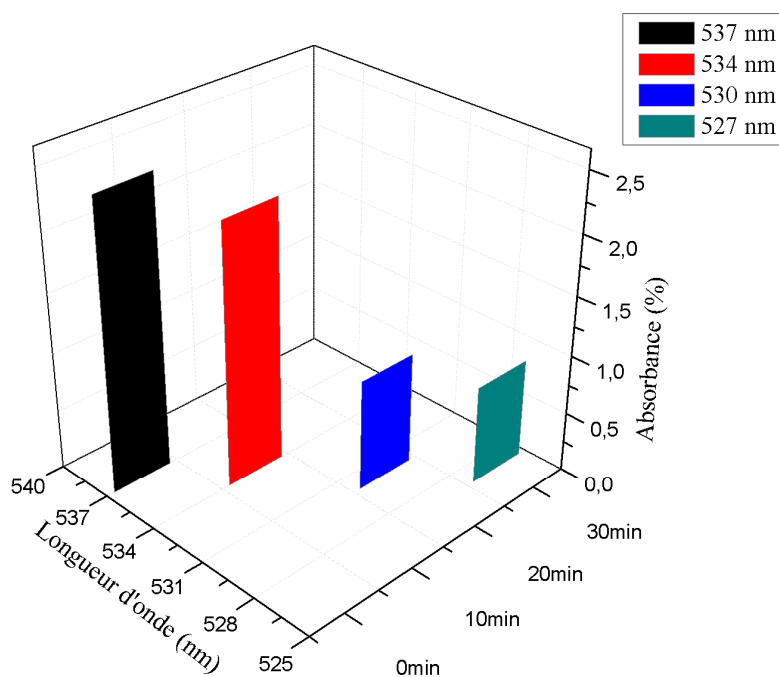


Figure III.6 : Spectre visible de l’Erythrosine pendant la polymérisation, changement du maximum d’absorbance pendant la polymérisation.

On remarque sur la figure III.6 que la molécule d'Erythrosine change son maximum d'absorbance pendant la polymérisation, à $t=0\text{min}$ l'absorbance maximale était à la longueur d'onde $\lambda=537\text{nm}$, après 30minutes sous l'UV l'absorbance maximale devient à $\lambda=529\text{nm}$ qui est très proche de l'absorbance maximale de l'Erythrosine dans l'eau ($\lambda=527\text{nm}$) avec un taux de conversion égal à 85%. On peut dire que la quantité d'érythrosine qui n'a pas réagi est négligeable (elle reste dans l'eau à la fin de la réaction comme montré sur le spectre visible à 30 minutes).

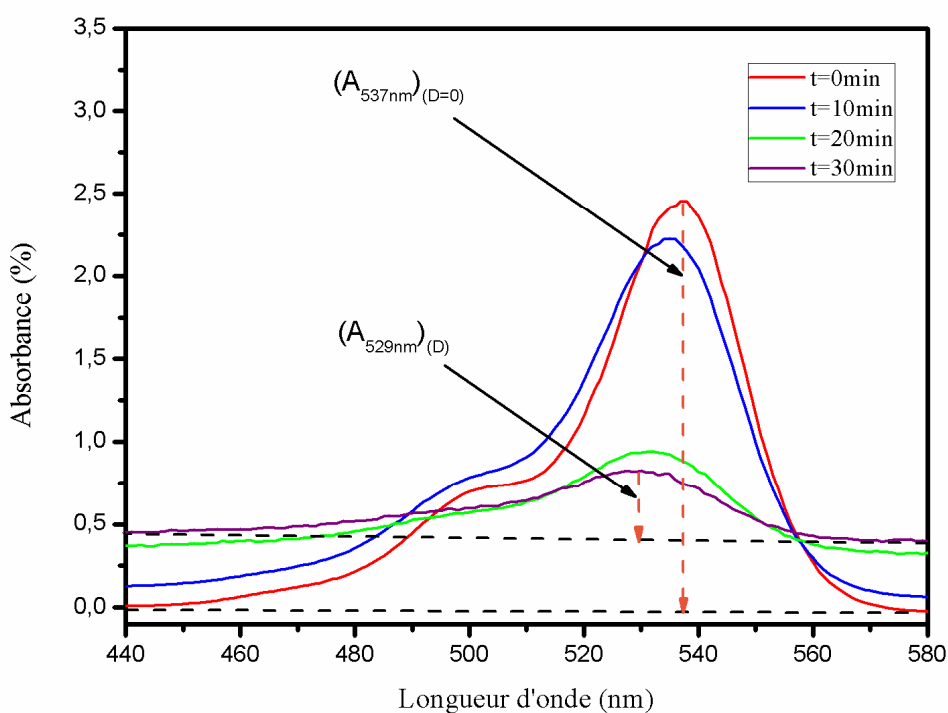


Figure III.7 : un agrandissement de la courbe du suivi de la cinétique de photopolymérisation en solution aqueuse dans la gamme visible.

La figure III.7 représente un agrandissement de la courbe du suivi de la cinétique de photopolymérisation en solution aqueuse sous rayonnement UV en fonction du temps d'irradiation UV.

Nous avons $(A_{537\text{nm}})_{(t=0\text{min})}=2.4562$ u.a, $(A_{529\text{nm}})_{(t=30\text{min})}=0.3904$ u.a et en appliquant la relation précédente, on trouve que l'Erythrosine se transforme en radicaux avec 84,1% ; sachant que la quantité des molécules de l'Erythrosine qui se dégrade en photolyse sous l'irradiation UV est d'environ 3% (trouvé en chapitre II). Le changement de la ligne de

base au cours de la réaction peut être expliqué par la compacité du réseau de polymère après la polymérisation.

- *Réaction chimique*

En raison du transfert des électrons photo-induits de l'Erythrosine à l'amine, on a la formation d'un radical produit à partir du composé carbonyle (cétyle de type radicalaire) et un autre radical provenant du donneur d'hydrogène (voir schéma III.1).

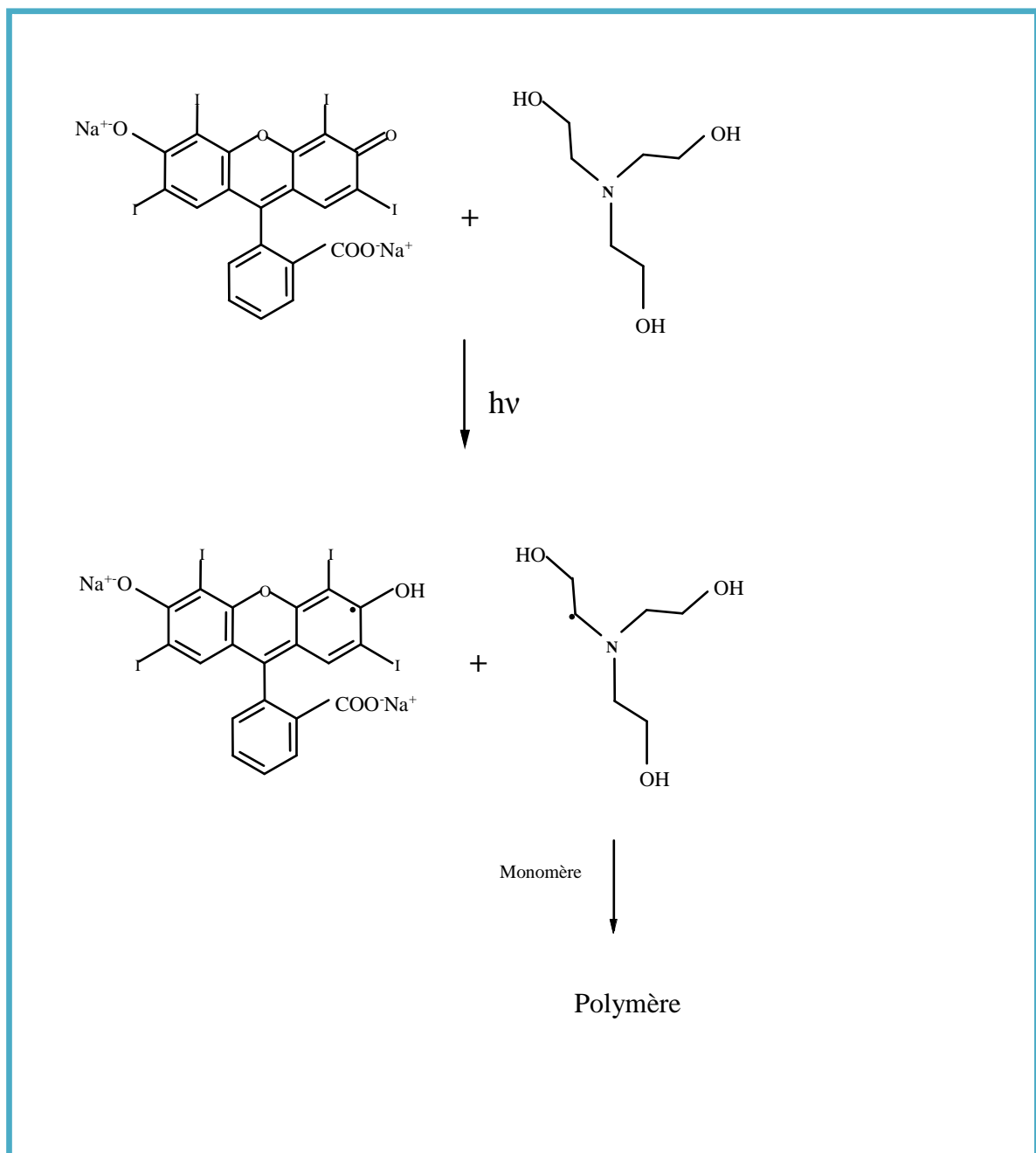


Schéma III.1 : Photo-polymérisation initiée par des radicaux libres en milieu aqueux.

La photo-polymérisation de monomères vinyliques est généralement amorcée par les radicaux produits à partir du donneur d'hydrogène (TEOA). Les radicaux cétyles sont généralement non réactifs vis-à-vis des monomères vinyliques en raison de l'encombrement stérique, mais il participe dans la réaction de terminaison des chaînes macromoléculaires.

La Triéthanolamine, en plus d'être donneur d'hydrogène, elle peut réagir avec l'oxygène, ce qui réduit son effet de ralentissement de la réaction de polymérisation.

III.6. Analyse spectroscopique Infra Rouge à transformée de Fourier (FT-IR) :

L'analyse par spectroscopie d'absorption Infrarouge s'avère nécessaire et utile pour la caractérisation des produits initiaux et finaux. Cette technique très pratique a été réalisée initialement au sein de l'UMET dans le laboratoire de chimie macromoléculaire à Lille1 (France). Cette technique est très utilisée pour la caractérisation des polymères (voir figure III.8).



Figure III.8 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques dans le matériau. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule. Cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre alors une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. Le domaine infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} (2.5-25 micromètre) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

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

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde (que le matériau absorbe) et les intensités de l'absorption.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

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

III.7. Suivi de la cinétique de polymérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

III.7.1. Spectre infrarouge des produits initiaux

La figure III.9 : montre le spectre initial des produits initiaux pour les deux monomères : Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate (HEMA) et l'Héxyl-Diol-Di-Acrylate (HDDA), les deux bandes situées à 816 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} correspondants aux doubles liaisons C=C. La bande

située à 1735 cm^{-1} correspondant au C=O, la bande située à 1300 cm^{-1} correspondant au C-O et la bande située à 900 cm^{-1} correspondant au C-H [29].

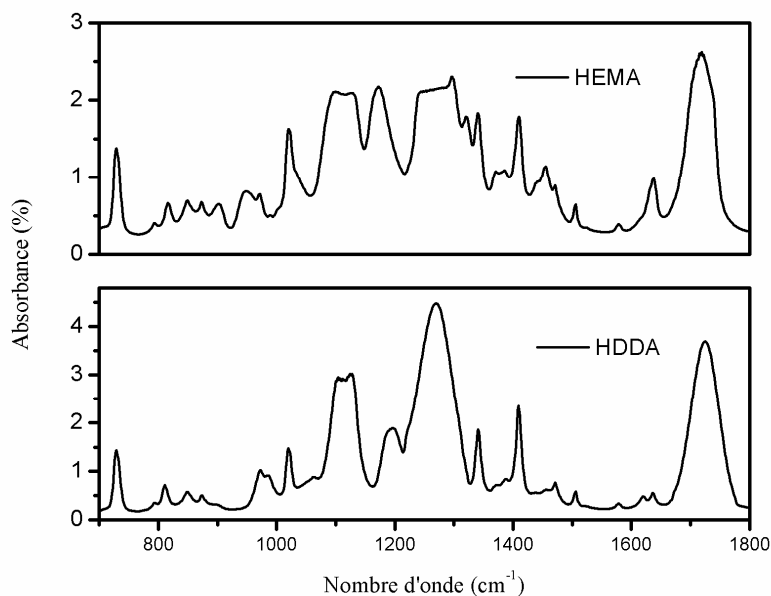


Figure III.9 : spectre initial des produits initiaux pour les deux monomères : Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate (HEMA) et 1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate(HDDA).

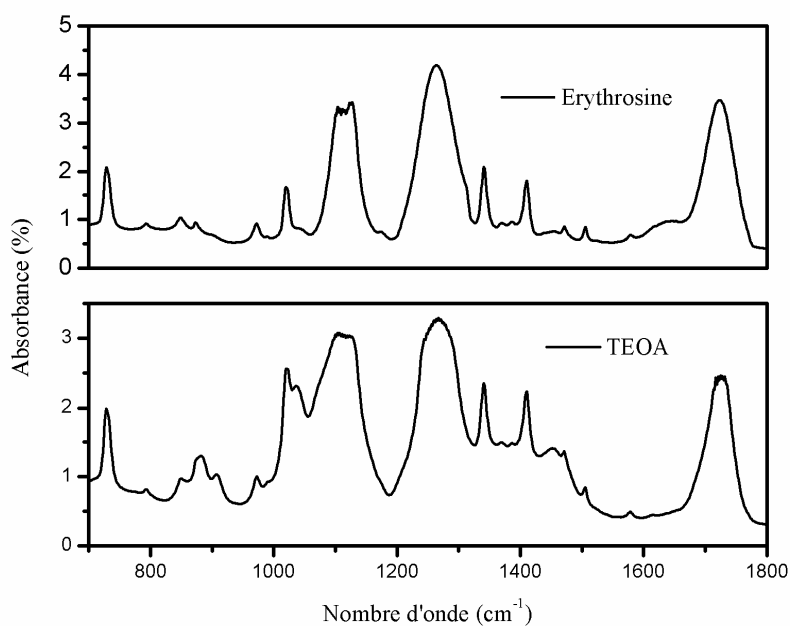


Figure III.10 : spectre initial des produits initiaux pour le système photo-initiateur : Erythrosine et Triéthanolamine (TEOA)

La figure III.10, montre le spectre initial des produits initiaux pour le système photo-initiateur : Erythrosine et Triéthanolamine (TEOA), on remarque l'absence de la bande C=C pour ces deux produits. Pour l'amine tertiaire on a : la bande située à 1020 cm^{-1} correspondante à la liaison C-N [29].

III.7.2. Suivi de la cinétique de la polymérisation

III.7.2.1. Cas de système PHEMA/(0.7%HDDA)/Erythrosine

Les figures III.11 et III.12 représentent le suivi cinétique de la réaction de polymérisation du mélange PHEMA/(0.7%HDDA) sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV appliquée sans et avec la TEOA respectivement. Les spectres Infrarouge sont effectués toutes les 5 minutes durant la photo-polymérisation pendant 30 minutes. La bande d'absorption du spectromètre infrarouge est comprise entre $700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ pour mieux représenter les bandes d'absorption correspondantes aux doubles liaisons acryliques. En général, dans le cas des acrylates à chaîne carbonée, on observe deux bandes d'absorption de la double liaison acrylique à 816 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} .

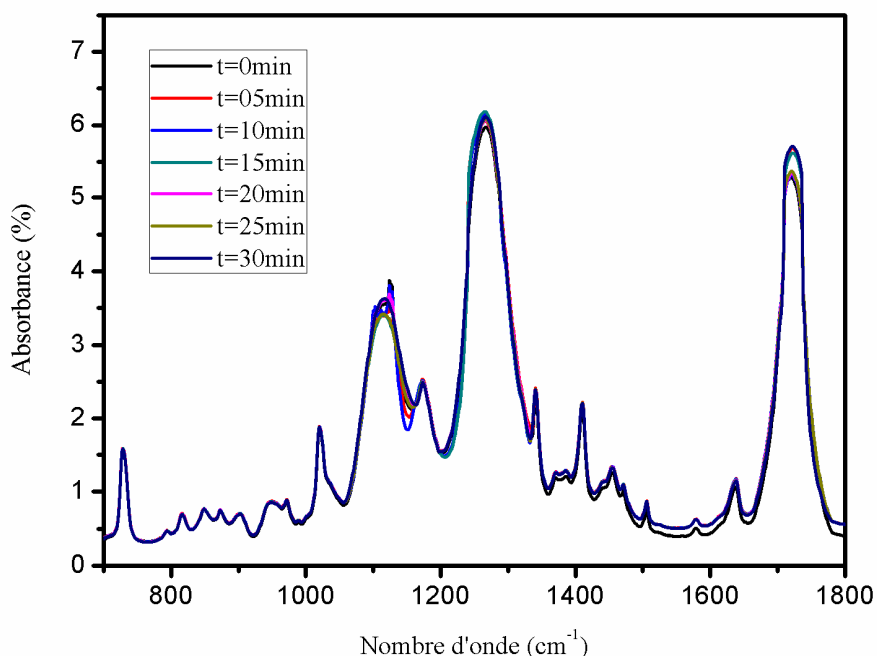


Figure III.11 : Spectres infrarouges de la cinétique de polymérisation du mélange de PHEMA/(0.7%HDDA) dans la bande $700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ sans l'amine tertiaire (TEOA).

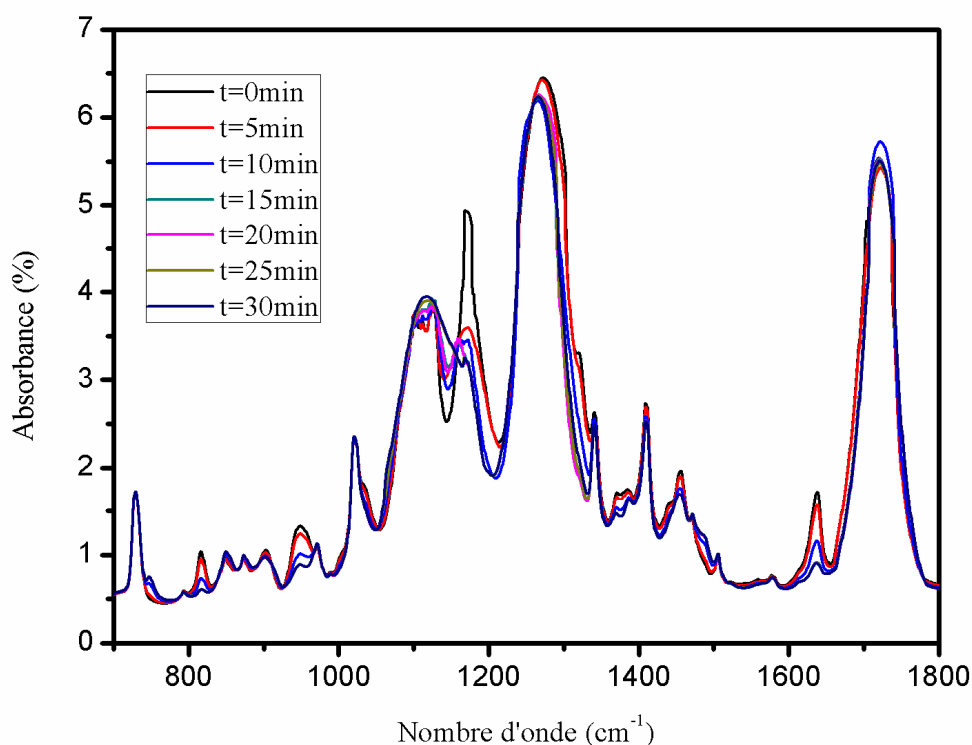


Figure III.12 : Spectres infrarouges de la cinétique de polymérisation du mélange de PHEMA/(0.7% HDDA) dans la bande 700-1800 cm^{-1} avec l'ajout de la TEOA

Le mélange étudié est constitué en masse de :

95,93% de 2-Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate et de 0.7% de 1-6-Hexane-Diol-Di-Acrylate, dans l'eau, à $T=20^{\circ}\text{C}$, respectivement sans et avec la Triéthanolamine. La concentration de l'Erythrosine dans cette solution est 0.017 mg/mL.

Les résultats montrent que sans l'amine tertiaire il n'y'avait presque aucun changement au niveau des pics correspondants aux doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$, mais avec la présence de la Triéthanolamine, on remarque des changements dans les intensités des fréquences d'élongation de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ avec le temps d'irradiation UV (voir figures III.13 et 14).

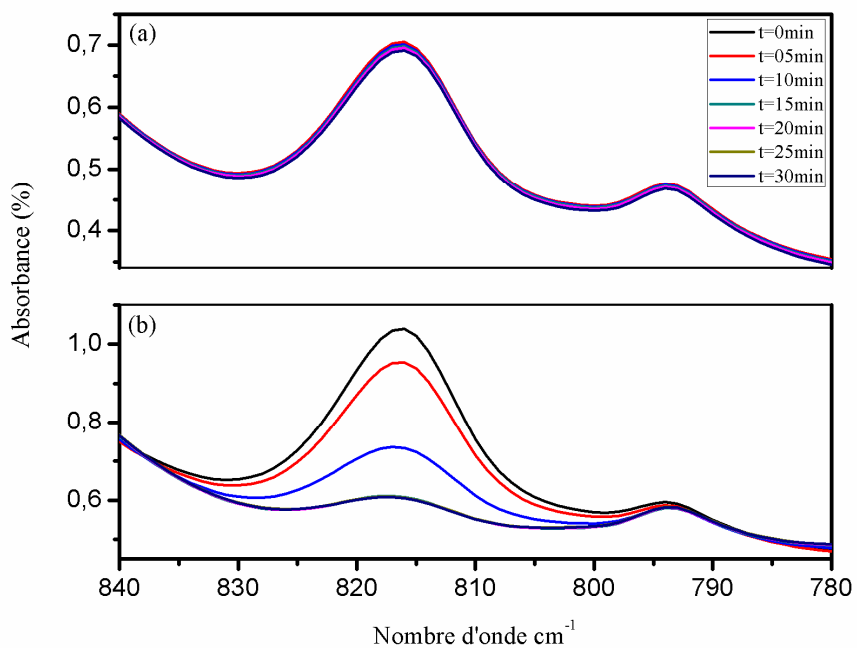


Figure III.13 : comparaison entre les deux bandes en 816 cm^{-1} avec^(b) et sans^(a) l'amine tertiaire(TEOA)

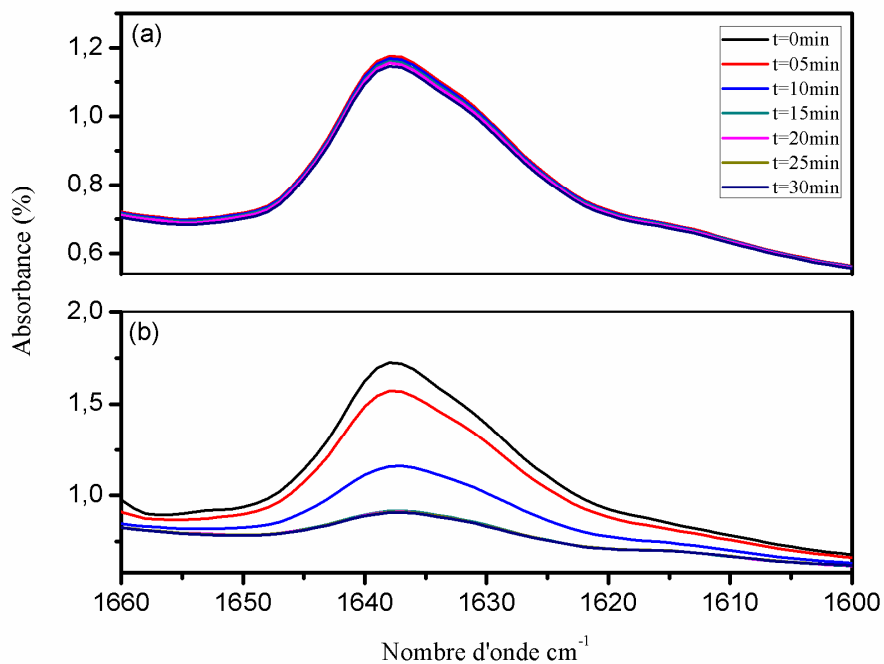


Figure III.14 : Comparaison entre les deux bandes en 1637 cm^{-1} avec^(b) et sans^(a) l'amine tertiaire (TEOA)

La faible amplitude de la bande observée correspond à $t=20$ minutes, indique la trace d'une petite quantité de monomères et d'oligomères restants à l'état liquide.

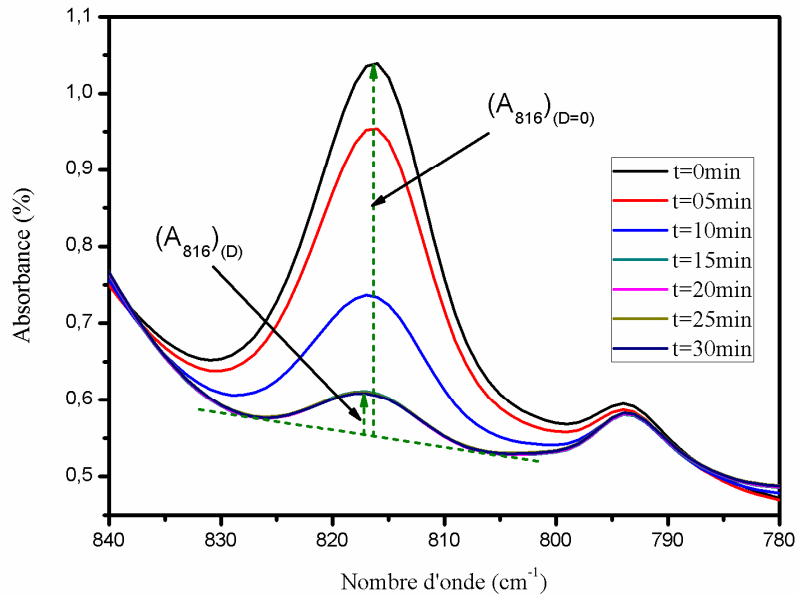


Figure III.15 : Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation de l'échantillon de PHEMA/(0.7% HDDA) dans la bande 816 cm⁻¹.

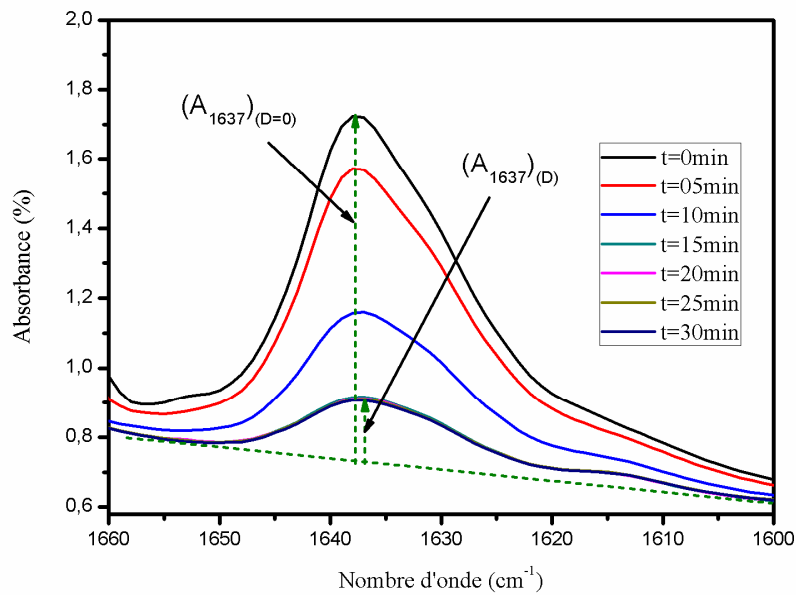


Figure III.16 : Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation de l'échantillon de PHEMA/(0.7% HDDA) dans la bande 1637 cm⁻¹.

Les figures III.15 et 16 représentent un agrandissement de la courbe du suivi de la cinétique de photo-polymérisation de la solution réactive sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV pour les bandes : 816 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} respectivement. Il apparaît clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement Ultra-violet, ce qui explique la progression de la photo-transformation du système analysé au bout de 20 minutes. Le calcul du taux de conversion : à $t=15\text{min}$ nous avons $(A_{816\text{cm}^{-1}})_{(t=0\text{min})}=1.0378\text{u.a}$, $(A_{816\text{cm}^{-1}})_{(t=15\text{min})}=1.6084\text{u.a}$ et en appliquant la relation précédente, on trouve que les doubles liaisons se convertissent à 88,34% au bout de 15 minutes pour le pic à 816 cm^{-1} et 82,21% pour le pic à 1637cm^{-1} .

III.7.2.2. Cas de système PHBMA/(0.7% HDDA)/Erythrosine

La figure III.17 correspond à la cinétique de polymérisation du mélange constitué de : 95,93% d'Hydroxy-Butyl-Méth-Acrylate et de 0.7% d'1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate, dans l'eau à $T=20^\circ\text{C}$ avec la Triéthanolamine. La concentration de l'Erythrosine dans cette solution est de 0.017 mg/mL ; les résultats montrent des changements dans les intensités des fréquences d'étirement de la double liaison $\text{C}=\text{C}$ avec le temps d'irradiation UV. Avec la même méthode suivie précédemment on trouve que les doubles liaisons se convertissent à 40,44% au bout de 15 minutes pour la bande 816 cm^{-1} et 35,15% pour la bande à 1637cm^{-1} .

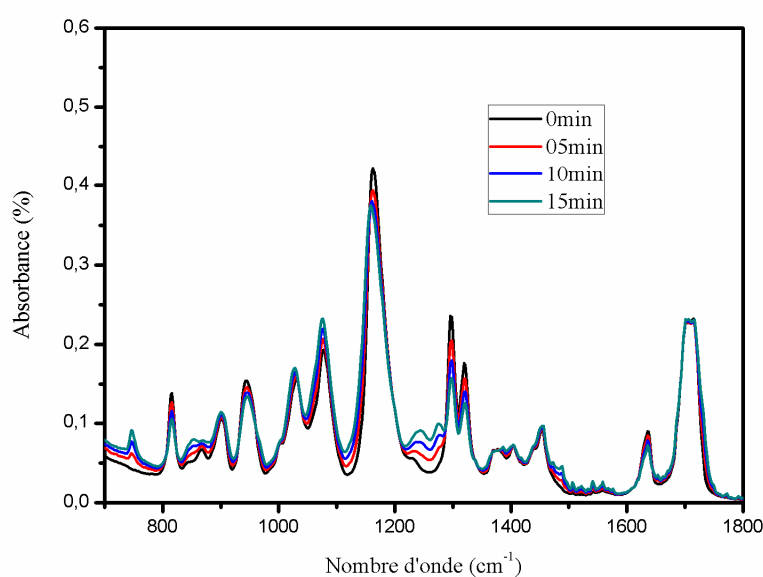


Figure III.17 : Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation du mélange de PHBMA/(0.7% HDDA) dans la bande $700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ avec l'ajout du TEOA.

III.8. Lavage et séchage

Quand la réaction de polymérisation est terminée, il est nécessaire de nettoyer les réseaux isotropes obtenus dans le but d'extraire de la matrice les monomères et les oligomères qui ne sont pas attachés de façon covalente au réseau. Pour cela, les réseaux de PHEMA ont été gonflés dans le Méthanol pendant 24 heures pour extraire les monomères restant à l'état liquide dans le réseau réticulé formé. Les échantillons dégonflés et séchés ont l'aspect d'un solide transparent (isotrope) et sont prêts pour la caractérisation (voir figure III.18). Il est important de constater ici que l'apparence de ce réseau de polymère est optiquement homogène. Plusieurs réseaux isotropes modèles ont été ainsi synthétisés en masse. Pour vérifier les résultats du lavage, nous avons pesé l'échantillon avant le lavage et après, dans son état sec. Le rapport des masses avant et après lavage est de l'ordre 3%. Les monomères et les oligomères restant à l'état liquide, sont négligeables.



Figure III.18 : Photographie d'un réseau de poly(HEMA) réticulé à 0.7% de HDDA après l'étape de polymérisation et après lavage en éthanol.

Les figure III.19 et 20 montrent le spectre visible des échantillons pendant le gonflement dans: le Méthanol et le THF respectivement; on note une disparition de l'absorption des molécules d'érythrosine après 21heures d'immersion dans le Méthanol, et une absorption importante à 531nm après 21 heures d'immersion dans du THF. Donc on peut dire que les

molécules d'Erythrosine qui ne participent pas à la réaction de polymérisation peuvent être libérées lorsque le solvant est diffusé dans les réseaux polymères (gonflement des réseaux).

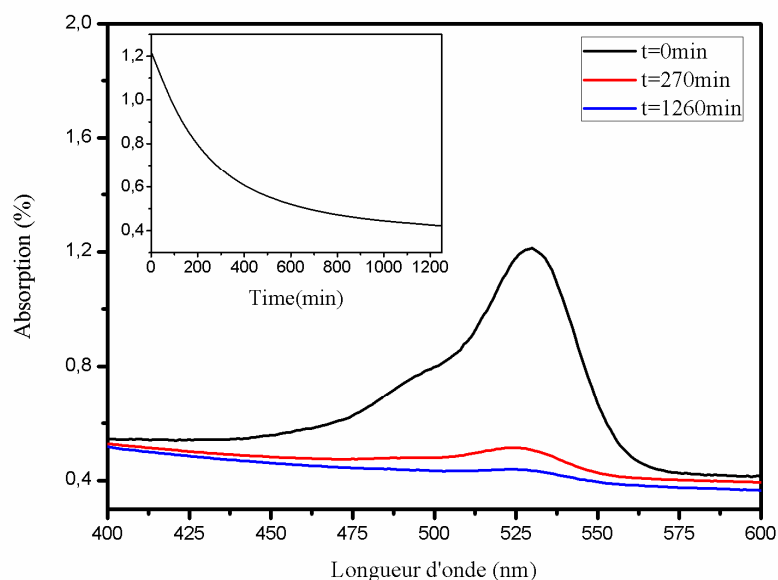


Figure III.19 : Spectre visible à différents moments du réseau de polymère PHEMA/(0.7% HDDA) gonflé dans le méthanol.

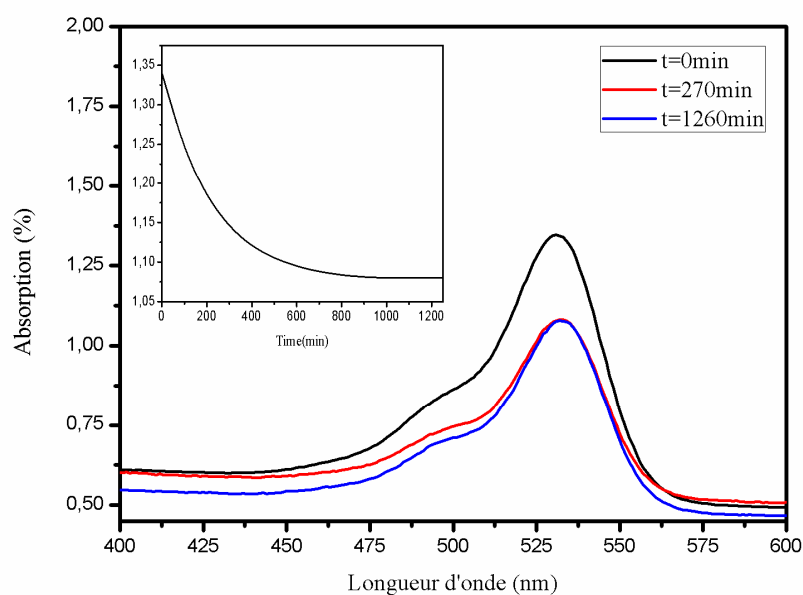


Figure III.20 : Spectre visible à différents moments du réseau de polymère PHEMA/(0.7% HDDA) gonflé dans le THF.

III.9. Etude de vieillissement thermique

L'étude du vieillissement thermique est effectuée par l'exposition de l'échantillon à une température élevée dans une étuve (Memmert, model 400) où la température est maintenue constante pendant un temps déterminé. La configuration structurale des molécules subit une lente et irréversible évolution en fonction de la température. Elle peut résulter de la superposition de mécanismes provenant du vieillissement physique et de réactions chimiques. Si la température est très élevée il y'a décomposition des macromolécules par scission des liaisons primaires ($T=T_d$ décomposition thermique) [30].

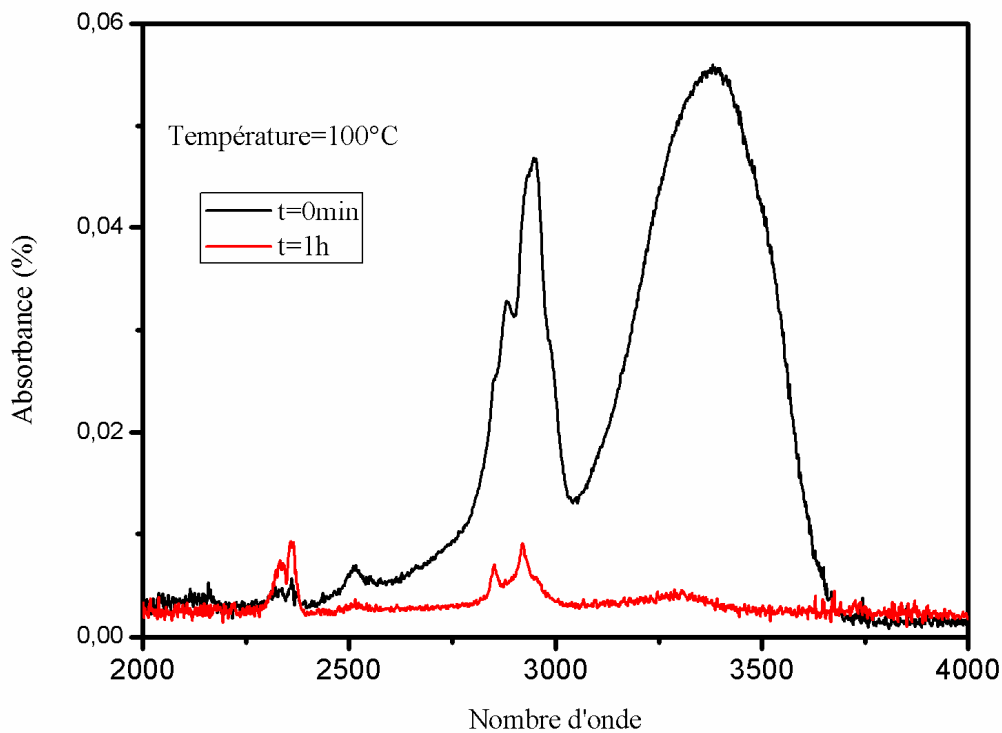


Figure III.21 : étude de vieillissement poly (HEMA/HDDA)

Pour notre cas on a porté un échantillon de polymère réticulé de poly (HEMA/HDDA) synthétisé selon la méthode expliquée au début de ce chapitre, où le milieu réactionnel contient de l'eau. En spectroscopie d'absorption Infrarouge la liaison O-H de l'eau (H_2O) se manifeste par une bande d'absorption forte et large de 3200cm^{-1} à 3400cm^{-1} [31]. Cette bande est bien visible dans notre cas (voir figure III.21). Après l'échauffement dans l'étuve pendant une heure sous une température de 100°C , on remarque une disparition totale du pic. On peut expliquer ça par le fait que la solution réactive est constituée d'eau, et après la synthèse les

molécules d'eau qui n'ont pas participé à la réaction, restent piégées dans le réseau du polymère en lui donnant une certaine flexibilité. Donc après l'échauffement le réseau devient rigide puisque les molécules d'eau se sont évaporées. Cette expérience a été réalisée à l'aide du spectroscope TFT à effet Peltier (Agilent Technologies Cary 600) disponible au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) à Tlemcen.

III.10. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté la synthèse de réseaux de polymères modèles composés de chaînes polyacrylates. Nous avons réalisé ces synthèses de manière photochimique en polymérisant des formulations concentrées réactives par un rayonnement UV en utilisant le système Erythrosine/TEOA comme un photo-initiateur sous une atmosphère d'air. Cette technique s'est avérée très efficace et permet à la fois une bonne conversion des fonctions acryliques contenues dans les solutions réactives initiales et une structure des matrices obtenues homogènes. Ceci nous a permis d'effectuer des photo-polymérisations à l'air ambiant sans avoir recours à un milieu inerte où on doit faire circuler un flux d'azote dans la chambre réactionnelle pour éviter l'inhibition par l'oxygène de l'air ce qui n'est très pratique.

Références bibliographiques

- [1] D.C. Neckers, K.S. Raghuveer, O.V. Aguilera, *Polym. Mater.Sci.Eng.*, 60 (1989) 6.
- [2] J.P. Fouassier, E. Chesneau, *Makromol Chem.*, 192 (1991) 245.
- [3] T. Corrales, F. Catalina, C. Peinado, N.S. Allen, A.M. Rufs, C. Bueno, M.V. Encinas, *Polymer*, 43 (2002) 4591.
- [4] R. Mallavia, F. Amat-Guerri, A. Fimia, R. Sastre, *Macromolecules*, 27 (1994) 2643.
- [5] J.Paczkowski, Z. Kucybala, *Macromolecules*, 28 (1995) 269.
- [6] D. Burget, J.P. Fouassier, F. Amat-Gerri, R. Mallavia, R. Sastre, *Acta Polym.*, 50(1999)337.
- [7] J. Kabatc, Z. Kucybala, M. Pietrzak, F. Scigalski, J. Paczkowski, *Polymer*, 40(1999)735.
- [8] R. Popielarz, O.J. Vogt, *Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 46(2008)3519.
- [9] D. Kim, A.B. Scranton, J.W. Stansbury, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, 47(2009)1429.
- [10] H.J. Timpe, S. Jockusch, K. Korner, In: J.P. Fouassier, J.F. Rabek, editors. «Radiation curing in polymer science and technology». London: Elsevier; (1993).p. 575. ISBN 1-85166-933-7.
- [11] R.S. Davidson, In: J.P. Fouassier, J.F. Rabek, editors. «Radiation curing in polymer science and technology», vol.III. London: Elsevier; (1993).p.153. ISBN 1-85166-934-5.
- [12] A.T. Filho, D.C. Neckers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 51(1994)931.
- [13] G.S. Kumar, D.C. Neckers, *Macromolecules*, 24(1991)4322.
- [14] D.C. Neckers, Y. Bi,U.S. Patent 5 639 802; (1997).
- [15] D.F. Eaton, D.H. Volman, G.S. Hammond, K. Gollnick, editors, «Dye sensitized polymerization: advances in photochemistry», vol. XIII. New York: Wiley-Interscience; [chapter 4] (1986).
- [16] B.M. Monroe, G.C. Weed, *Chem. Rev.*, 93(1993)435.
- [17] J. Jakubiak, J.F. Rabek, *Polimery.*,44(1999)447.
- [18] J.P. Fouassier, X. Allonas, D. Burget, *Prog. Org. Coatings.*, 47(2003)6.
- [19] A. Valdebenito, M.V. Encinas, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, 41(2003)2368.

- [20] C. Grotzinger, D. Burget, P. Jacques, J.P. Fouassier., *Macromol Chem. Phys.*, 202 (2001)3513.
- [21] C. Grotzinger, D. Burget, P. Jacques, J.P. Fouassier, *Polymer*, 44 (2003)3671.
- [22] T. Bouchaour , Thèse de doctorat d'état, Université de Tlemcen (2003).
- [23] T. Bouchaour, F. Benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91 (2004) 1.
- [24] B. Dali Youcef, T. Bouchaour, U. Maschke, *Macromol. Symp.*,273 (2008) 66.
- [25] B. Dali Youcef, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2009).
- [26] K.E. Boudraâ, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2010).
- [27] S. Hamri, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen (2009).
- [28] M.V.Encinas, A.M.Rufs, S.G.Bertolotti, C.M.Previtali, *Polymer*, 50(2009)2762.
- [29] B. Wojtkowiak, M. Chabanel, « spectrochimie moléculaire», Technique & Documentation, Imprimerie Bayeusaine, France, (1977).
- [30] P. Combette, I. Ernoult, « physique des polymères, structure, fabrication, emploi », press internationales polytechnique, (2005).
- [31] T. Richard, Thèse de doctorat de l'Université de Paris-Sud XI.

CHAPITRE IV

Etude de gonflement des réseaux de polymères

CHAPITRE IV

Etude de gonflement des réseaux de polymères

Avant-propos : Après avoir élaboré des réseaux de polymères acrylates, nous allons les caractériser. Ce chapitre comprend deux parties : dans la première partie on présente une étude de gonflement des réseaux de polymère poly(HEMA) et poly(HBMA) en faisant varier différents paramètres : le type de solvant, le monomère, le type de photo-initiateur et le pH de milieu. Dans la deuxième partie on présente la méthode de synthèse des réseaux de polymères interpénétrés RIP ou IPN (en anglais), et une étude de l'influence du pH du milieu sur le taux de gonflement de ces IPN.

« La science est un jeu dont la règle du jeu consiste à trouver quelle est la règle du jeu »

François Cavanna

Partie I

Étude de gonflement des réseaux de polymères poly(HEMA) et poly(HBMA)

IV.1. Introduction

Les réseaux de polymères changent leur volume en réponse à des stimuli externes tels que : la composition du solvant [1], le pH [2-4], la température [5-16], le champ électrique [17, 18], et l'irradiation de la lumière [19], ils ont beaucoup d'utilisations potentielles dans divers domaines de la biotechnologie [20], la médecine [21, 22], la robotique [23], et les applications pharmaceutiques, y compris les médicaments à libération contrôlée [24].

Les polymères hydrophiles à base du monomère : 2-Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate (HEMA) ont été largement étudiés en raison de leur forte teneur en eau, la non-toxicité et de leur capacité à simuler les tissus biologiques, ce qui conduit à de nombreuses applications comme des matériaux biocompatibles [25,26]. Ils sont connus par leur transparence et leur résistance à la rupture et l'élasticité.

L'étude de la cinétique de gonflement des réseaux de polymères détermine également leurs applications potentielles. De nombreux travaux de recherches ont abordé l'étude de gonflement des réseaux de polymères : Bouchaour et al [27,29] 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. Boudraa et al.[30, 31] ont étudié les propriétés de gonflement des réseaux de polymères réticulés et interpénétrés de poly (ABu) et poly (EHA) dans différents solvants isotropes et anisotropes. Il a été constaté que le gonflement des réseaux de polymères dépend non seulement de la nature du solvant mais aussi de la concentration de l'agent de réticulation dans le réseau. Une étude récente [32] a permis d'examiner l'influence du pH sur le taux de gonflement des réseaux de polymères réticulés constitués de poly(ABu).

Dans cette première partie de ce chapitre nous présentons les résultats de l'étude de gonflement des réseaux de polymère poly(HEMA) et poly(HBMA) en fonction de différents paramètres : le type de solvant, le monomère, le type de photo initiateur et le pH de milieu.

IV.2. Présentation du mode opératoire

IV.2.1. Technique utilisée

La technique de gonflement consiste à peser une pastille du réseau de Poly(HEMA) à sec, puis de l'immerger dans un bêcher contenant du solvant en excès à une température fixée (voir figure IV.1). Pour suivre la cinétique de gonflement de ce réseau réticulé en fonction du temps

on procède ainsi :on retire du bêcher la pastille gonflée dans le solvant, puis on essuie rapidement les surfaces de la pastille de l'excès de solvant, on fait la pesée rapide de la pastille gonflée avec une balance de précision puis on la remet aussitôt dans le solvant pour continuer son phénomène de gonflement.



Figure IV.1 : Dispositif expérimental de l'étude de gonflement

IV.2.2. Protocole expérimental

Les échantillons utilisés sont en forme de pastilles cylindriques, dont les diamètres et l'épaisseur sont respectivement de l'ordre de 2.7cm et de 1.5mm. Ces échantillons sont de l'ordre de 1 g (pastille à sec) (voir figure IV.5). Les pourcentages des rapports de gonflement en masse (état gonflé/état sec) sont représentés graphiquement en fonction de la nature du solvant, du pH du milieu et de type du photo-initiateur.

Nous avons systématiquement considéré deux échantillons séparément dans deux récipients différents, dans les mêmes conditions expérimentales pour vérifier la reproductibilité des résultats obtenus pour le gonflement.

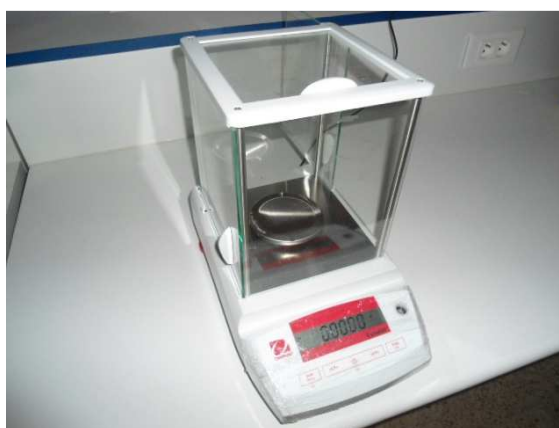


Figure IV.2 : Balance de précision.

IV.3. Résultats et discussions

IV.3.1. La mesure du taux de gonflement

Les études de gonflement ont été menées pour étudier la dépendance du comportement du gonflement du réseau réticulé isotrope avec le temps. Ce gonflement, exprimé en termes de pourcentage, est donné par la relation (IV.1) :

$$TG = 100 * \left(\frac{M_t - M_0}{M_0} \right) \quad (IV.1)$$

Où :

TG : désigne le taux de gonflement.

M_t : désigne la masse de l'échantillon gonflé à un instant t.

M_0 : représente celle de l'échantillon initial à sec.

IV.3.2. Etude de la cinétique de gonflement dans l'eau à pH=6.6

La figure (IV.3) représente la cinétique de gonflement des réseaux PHEMA et PHBMA dans l'eau à (pH = 6.6, T=20°C), une augmentation rapide du taux de gonflement obtenue au début de la cinétique, suivie d'un plateau caractérisé par un taux de gonflement constant, indiquant une saturation du réseau. On observe clairement un gonflement important pour la courbe correspondant au réseau de PHEMA gonflé dans l'eau distillée à pH neutre. En conséquence, Ce résultat montre que le réseau de PHEMA réticulé à 0.7% HDDA présente une miscibilité importante avec les molécules de l'eau.

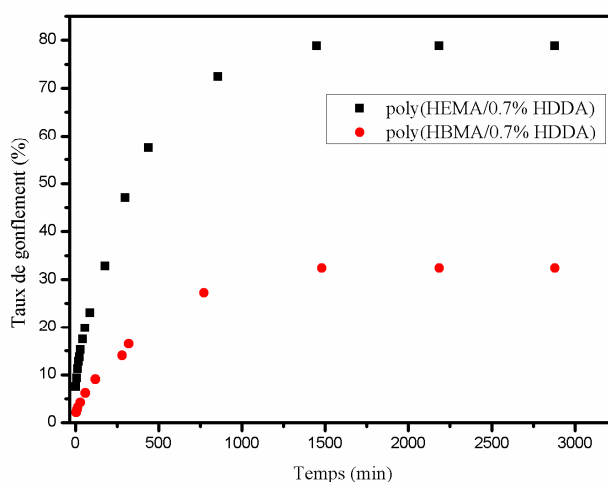


Figure IV.3: La cinétique de gonflement des réseaux Poly(HEMA/0.7%HDDA/Erythrosine) et Poly(HBMA/0.7%HDDA/Erythrosine) dans l'eau à pH = 6.6 à température ambiante (T=20°C).

Dans le cas du réseau Poly(HBMA), l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire le plateau, est rapidement atteint indiquant que ce réseau présente une faible miscibilité avec ce solvant. De même, les valeurs du plateau correspondant au gonflement dans l'eau, pour le Poly(HEMA), 78,62% et de 32,59% pour le réseau Poly(HBMA). On peut ainsi noter que l'eau est un bon solvant pour le réseau Poly(HEMA), et un solvant moyen pour le Poly(HBMA).

IV.3.3. Etude de l'influence de la nature du solvant sur la cinétique de gonflement

a) Cas du réseau poly(HEMA/0.7% HDDA/Erythrosine)

La figure IV.4 représente les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement du réseau de Poly(HEMA) réticulé à 0.7% HDDA à température ambiante ($T=20^{\circ}\text{C}$) dans les solvants suivants : le méthanol, le tétrahydrofurane, le cyclohexane, l'eau distillée et le butanol.

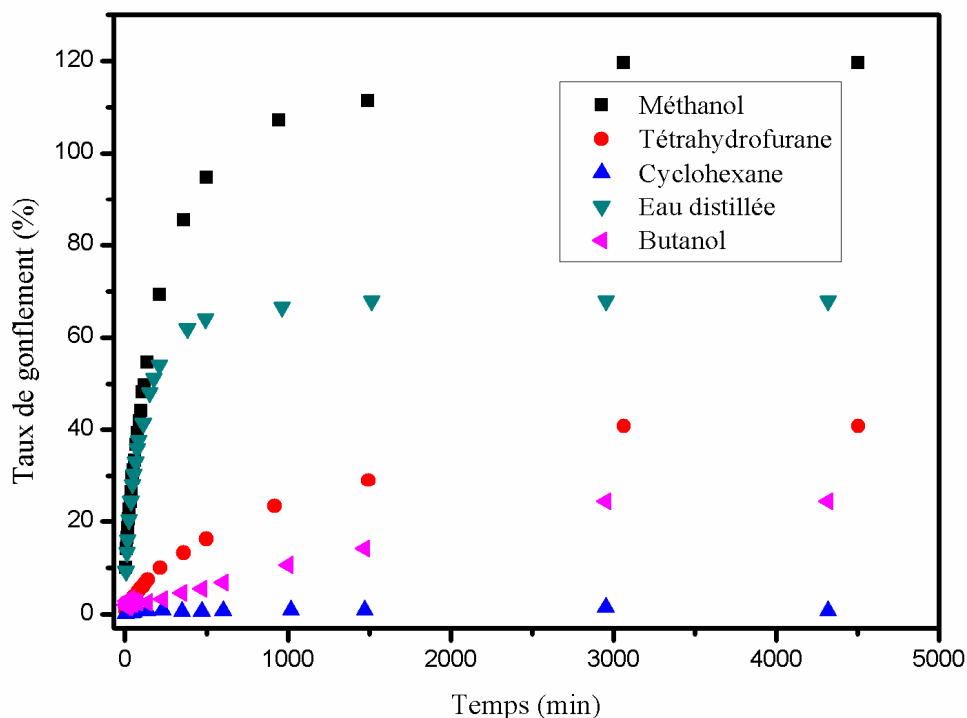


Figure IV.4: Comportement du gonflement du réseau de Poly(HEMA/0.7% HDDA/Erythrosine) en fonction du temps, pour différents solvants (à $T=20^{\circ}\text{C}$).

Une augmentation rapide du taux de gonflement est obtenue au début de la cinétique, suivie d'un plateau caractérisé par un taux de gonflement constant, indiquant une saturation du réseau. On observe clairement un gonflement important pour la courbe correspondant au

réseau de Poly(HEMA) gonflé dans le Méthanol. En conséquence, ce résultat montre que le réseau de Poly(HEMA) réticulé à 0.7% HDDA présente une miscibilité importante avec les molécules de Méthanol. En outre, dans le cas du Cyclohexane, l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire le plateau, est rapidement atteint indiquant que ce réseau présente une faible miscibilité avec ce solvant. Les deux figures ci-dessous montrent la différence entre les deux cas, ou on remarque qu'il y'a un changement du diamètre et l'épaisseur, ces derniers sont très importants pour le réseau gonflé en Méthanol ce qui ne l'est pas pour les autres (voir figure IV.5).

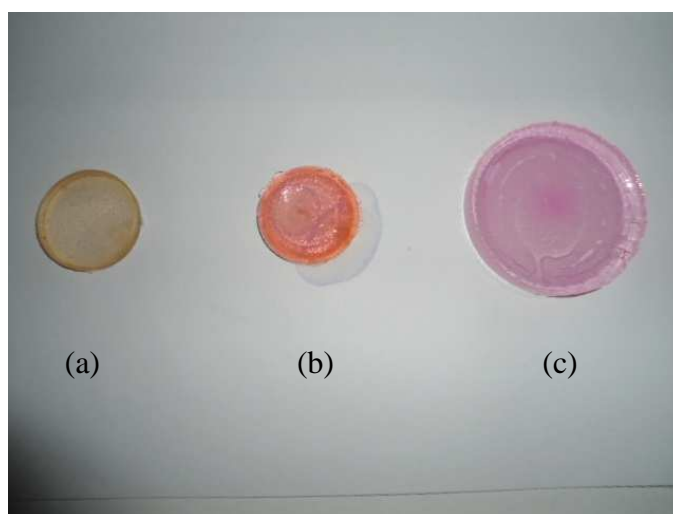


Figure IV.5 : Le changement de volume suivant le type de solvant

(a : en Butanol, b : en Cyclohexane, c : en Méthanol)

Les valeurs du plateau de saturation (équilibre) correspondant aux courbes expérimentales de la cinétique de gonflement dans le Tétrahydrofurane, l'Eau distillée et le Butanol sont respectivement : 40,57%, 60,99%, 24,66%. On peut ainsi noter que le Méthanol est un bon solvant pour le réseau Poly(HEMA), tandis que le Cyclohexane est un mauvais solvant. L'eau distillée présente un taux de gonflement intermédiaire comparé à ceux du Méthanol et du Cyclohexane, car la valeur de son taux de gonflement d'équilibre se situe entre celles de ces deux derniers. On peut dire que le Tétrahydrofurane et le Butanol sont des solvants moyens pour le réseau Poly(HEMA).

b) Cas de réseau poly(HBMA/0.7%HDDA/Erythrosine)

Une étude comparative a été faite en utilisant le réseau de Poly(HBMA) réticulé à 0.7% HDDA, dans les mêmes conditions expérimentales que celles du réseau précédent. Les

résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.6, le comportement du gonflement est identique à celui du premier réseau pour le cyclohexane qui reste un mauvais solvant.

Avec une valeur à l'équilibre du taux de gonflement de 430,07%, c'est le Tétrahydrofurane qui est considéré comme le bon solvant pour ce réseau, tandis que le méthanol est un solvant intermédiaire avec un taux de gonflement en équilibre égale à : 260,50%. Le Butanol et l'eau distillée de valeurs respectives de 98,94% et 35,96% sont des solvants moyens.

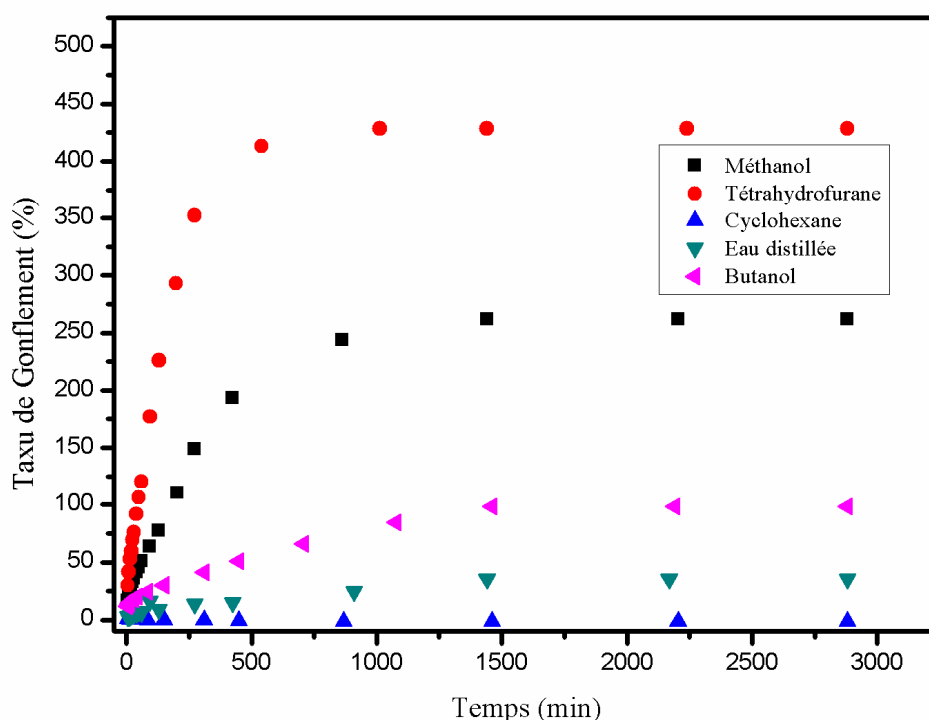


Figure IV.6 : Comportement du gonflement du réseau de Poly(HBMA/0.7% HDDA/Erythrosine) en fonction du temps, pour différents solvants (à $T=20^{\circ}\text{C}$).

c) Comparaison entre les deux systèmes : poly(HBMA/0.7%HDDA/Erythrosine) et poly(HEMA/0.7%HDDA/Erythrosine)

Sur la figure IV.7, on remarque que le réseau Poly(HBMA/0.7%HDDA) présente le taux de gonflement le plus élevé dans le solvant Tétrahydrofurane suivie par celui dans le Méthanol, tandis que le cyclohexane est un mauvais solvant pour les deux systèmes étudiés. Le butanol qui est un solvant intermédiaire pour le réseau poly(HBMA) correspond au bon solvant (Méthanol) pour le réseau poly(HEMA).

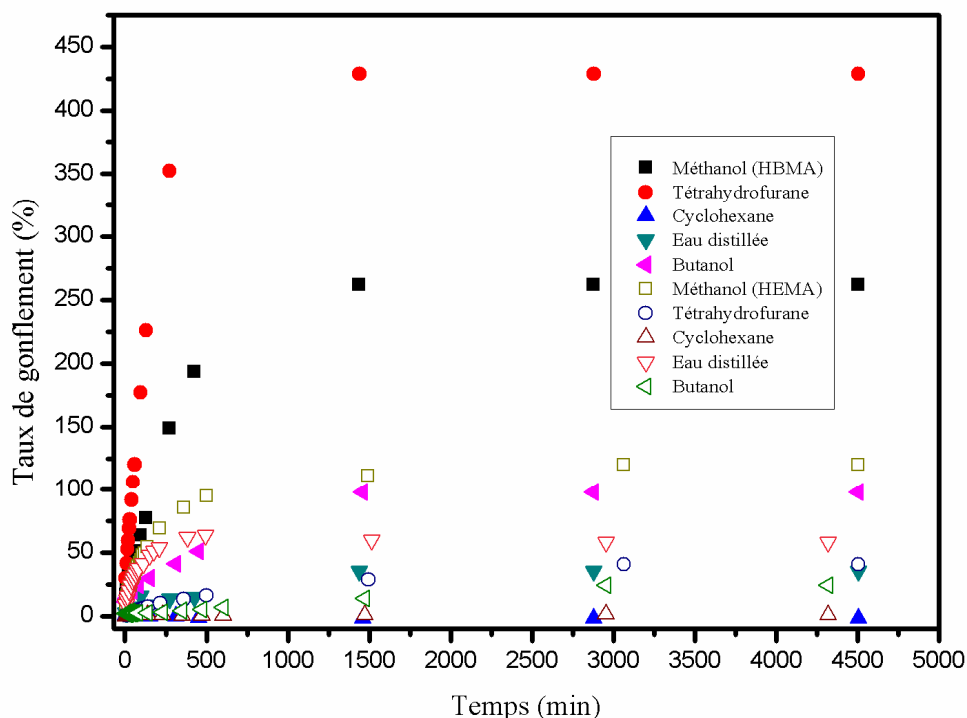


Figure IV.7 : Comparaison du comportement du gonflement des réseaux de Poly(HBMA/0.7% HDDA/Erythrosine) et Poly(HEMA/0.7% HDDA/Erythrosine) en fonction du temps, pour différents solvants (à $T=20^{\circ}\text{C}$).

IV.3.4. Etude de la cinétique de gonflement en fonction du colorant

Pour voir l'influence de type de colorant sur le taux de gonflement, en plus que l'érythrosine on a choisi deux autres colorants de la même famille des Xanthènes qui sont : le Rose de Bengale et l'Eosine, dans ce cas on a trois réseaux qui vont être gonflés dans un solvant pour les deux monomères : HEMA et HBMA.

a) Cas de réseau poly(HEMA/0.7% HDDA)

La figure IV.8 montre la cinétique de gonflement du système Poly(HEMA/0.7% HDDA) gonflé dans l'eau. Dans l'intervalle de temps $0 < t < 60$ min, on note qu'il y'a une variation importante de la pente de la courbe relative au réseau synthétisé à base de l'érythrosine et une superposition pour les deux autres réseaux synthétisés à base de l'éosine et le rose de Bengale. Cependant, entre $60 < t < 85$ min, on observe une légère différence entre les valeurs des taux de gonflement pour les deux réseaux à la base de l'éosine et le rose de Bengale, par contre

pour le réseau à base de l'érythrosine on observe un dégonflement. Au delà de 85 min, les taux de gonflement pour les trois réseaux :poly(HEMA/0.7%HDDA/Eosine), poly(HEMA/0.7%HDDA/Erythrosine), poly(HEMA/0.7%HDDA/Rose de Bengale) sont respectivement égaux à : 77.92%, 70.91% et 87.01%.

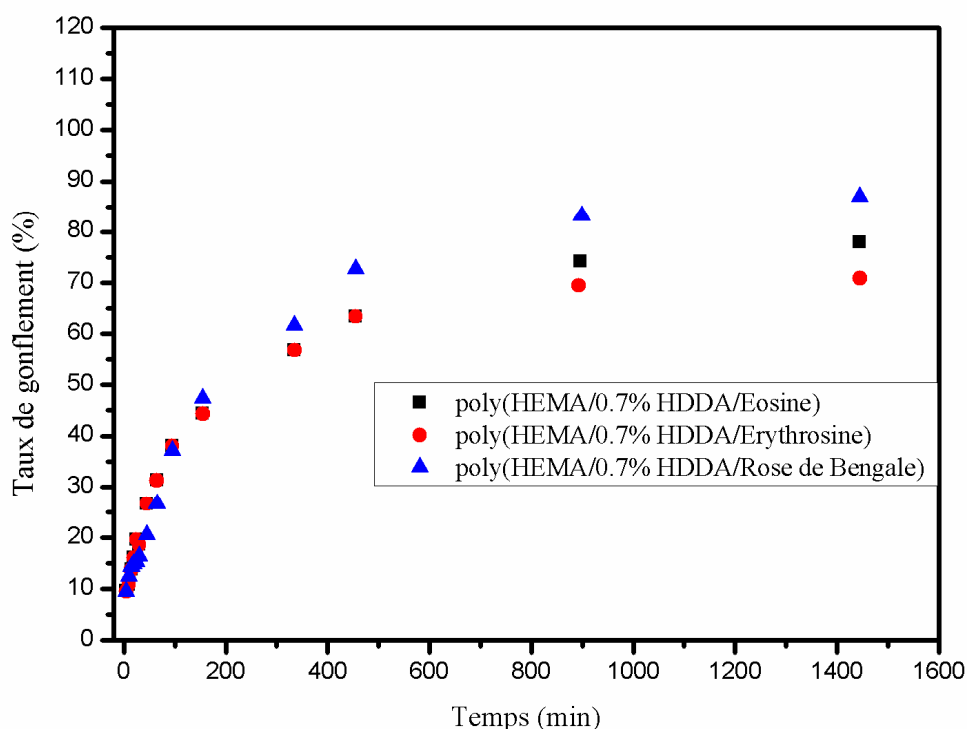


Figure IV.8 : Cinétique du gonflement des réseaux de Poly(HEMA/0.7% HDDA) à base de trois colorants : l'éosine, l'érythrosine et le rose de Bengale, en eau distillée (à T=20°C).

On peut dire qu'il y'a une légère influence du type de colorant sur le taux de gonflement, on peut justifier ça dans la Figure IV-9 par la photo des trois réseaux gonflés à l'équilibre qui montrent le même diamètre et la même épaisseur pour les trois réseaux (voir la figure IV.9).

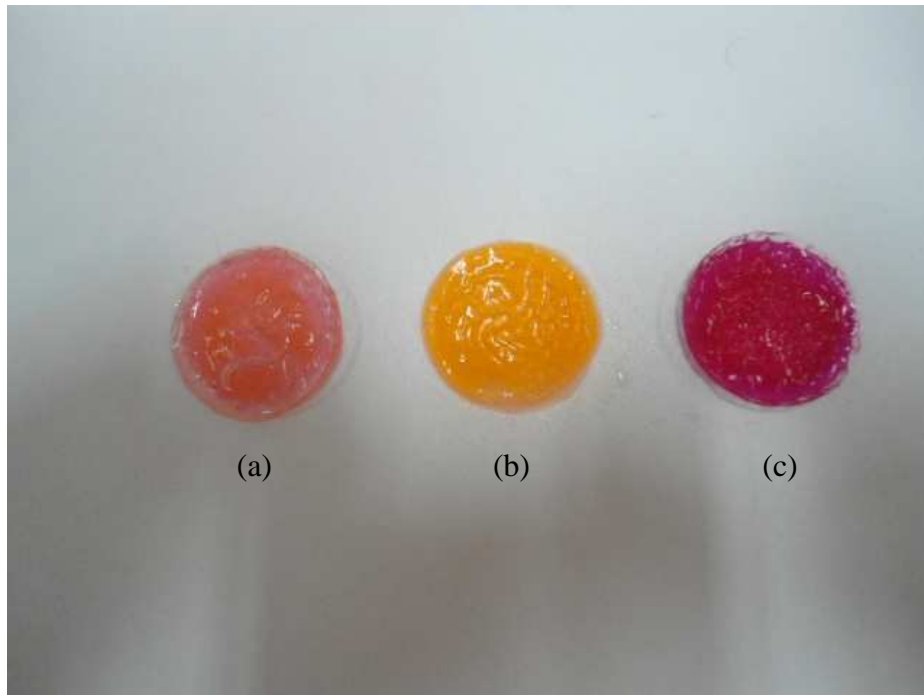


Figure IV.9: Les diamètres des réseaux de PHEMA/0.7% HDDA/TEOA à base de trois colorants : (a : l'Erythrosine, b : l'Eosine, c : le rose de Bengale), gonflés dans l'eau, à température ambiante).

b) Cas de réseau poly(HBMA/0.7%HDDA)

La figure IV.10 montre la cinétique de gonflement du système Poly(HBMA/0.7% HDDA) gonflé dans le Méthanol. Les taux de gonflement pour les trois réseaux : poly(HBMA/0.7%HDDA/Eosine), poly(HBMA/0.7%HDDA/Erythrosine), poly(HBMA/0.7% HDDA/Rose de Bengale) sont respectivement égaux à 302.44%, 307.55%, 297.33%. On a pratiquement une superposition presque totale des plateaux de saturation des courbes de cinétique de gonflement pour les trois réseaux. On peut dire qu'il n'y'a pas une influence de type de colorant sur le taux de gonflement pour notre cas.

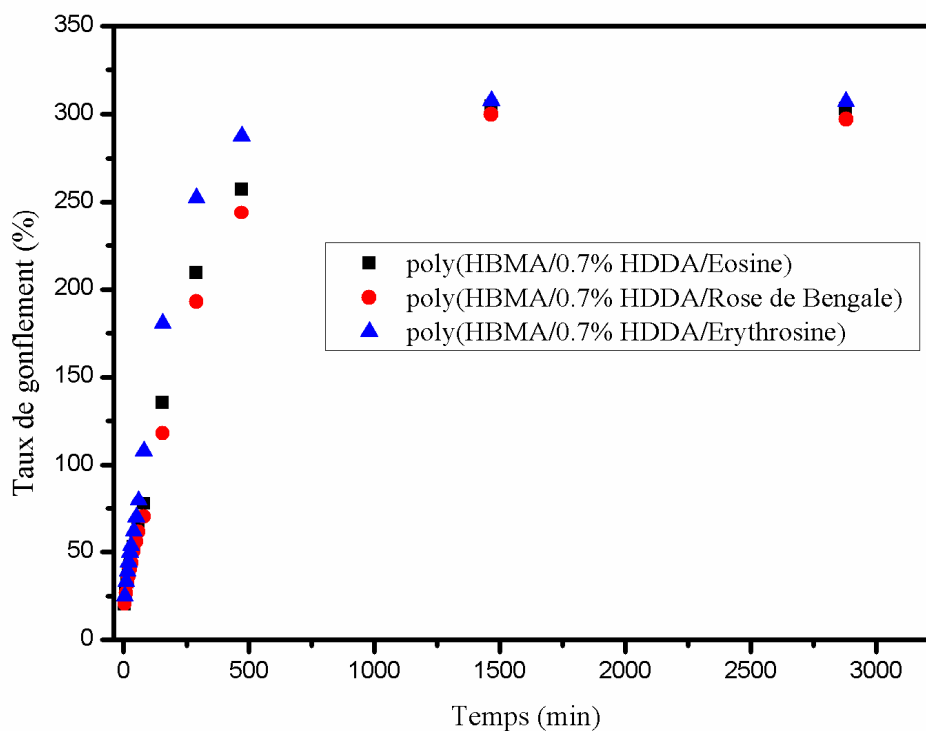


Figure IV.10 : Cinétique du gonflement des réseaux de Poly(HBMA/0.7% HDDA) à base de trois colorants : l'Eosine, l'Erythrosine et le Rose de Bengale, dans le méthanol, à température ambiante.

IV.3.5. Etude de la cinétique de gonflement en fonction de pH du milieu

IV.3.5.1. Matériel

La mesure de pH d'une solution a été faite à l'aide d'un pH-mètre comme montré la figure IV.11.



Figure IV.11 : pH-mètre avec les solutions tampons

IV.3.5.2. Préparation des solutions à différents pH

Nous avons ajouté des quantités de NaOH dans l'eau distillée pour préparer des solutions basiques, et des quantités de NaCl pour préparer des solutions acides. Nous avons obtenu les solutions avec les pHs suivants : 2.053, 6.620 et 11.180.

IV.3.5.3. Etude de gonflement à différent pH

a) Cas de réseau poly(HEMA/0.7%HDDA/Erythrosine)

La figure IV.11 représente la cinétique de gonflement du réseau de poly(HEMA/0,7% HDDA/Erythrosine), à différent pH pour $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. On remarque une augmentation rapide du taux de gonflement au début de l'étude de la cinétique, l'intervalle de temps entre: ($t = 0$ et $t = 14\text{h}$), suivie d'un plateau, caractérisé par un niveau constant du taux de gonflement entre ($t = 14\text{ h}$ et $t = 50\text{ h}$), ce qui indique une saturation du réseau. Il y'a un gonflement important correspondant au milieu basique lorsque le $\text{pH} = 11,180$ équivalent à un taux de gonflement environ 80,85%. Pour un pH du milieu égal à 6,62 nous avons enregistré un taux de gonflement environ 70,08%. Dans le milieu acide, où le pH est égal à 2,053, le rapport de gonflement diminue environ 55,38% à l'équilibre. Le taux de gonflement dépend du pH.

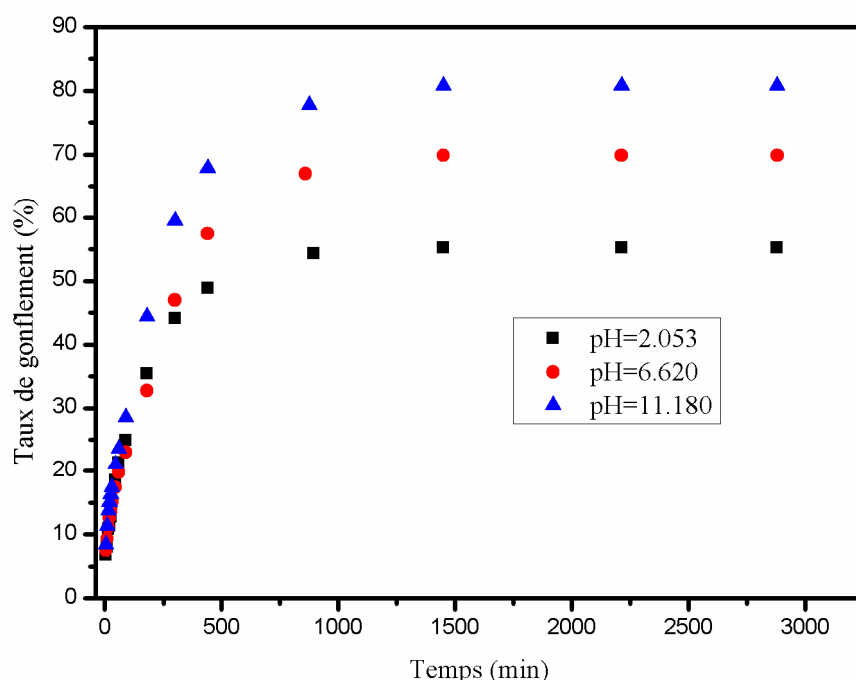


Figure IV.11 : la cinétique de gonflement du réseau de poly (HEMA/0,7% HDDA/Erythrosine), à différent pH, (à $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

b) Cas de réseau poly(HBMA/0.7% HDDA/Erythrosine)

La figure. IV.12 montre la cinétique de gonflement de poly(HBMA/0.7% HDDA/Erythrosine), à différent pH du milieu à $T=20^{\circ}\text{C}$. Nous remarquons un maximum de taux de gonflement d'environ 32,37% correspondant à un pH neutre ($\text{pH}=6,62$). Cependant, en milieu acide ($\text{pH}=2,053$), nous enregistrons un taux de gonflement de 28,27% et pour un milieu basique ($\text{pH}=11,180$) on a un taux de gonflement de: 23,41%. On peut donc dire que le gonflement des réseaux de polymères en milieu acide présente deux étapes: en premier, une augmentation rapide du taux de gonflement au début de l'étude cinétique provoquée par la diffusion rapide de l'eau distillée dans les réseaux de polymères. La seconde étape est caractérisée par un niveau constant du rapport de gonflement, ce qui indique que le solvant ne peut pas se diffuser dans le réseau qui atteint sa saturation parce que les chaînes de réseaux de polymères sont à l'état de relaxation. Donc le taux de gonflement augmente dans un milieu neutre et diminue dans les deux milieux basiques et acides.

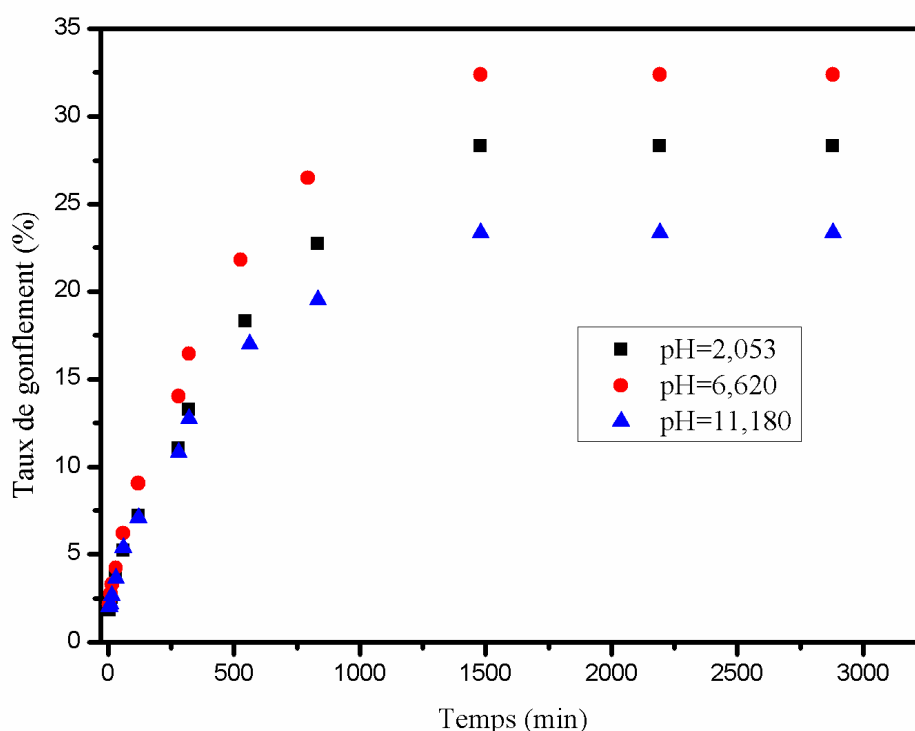


Figure IV.12 : la cinétique de gonflement de réseau poly(HBMA/ 0,7% HDDA/Erythrosine), à différent pH à $T = 20^{\circ}\text{C}$.

Partie II

Étude de gonflement des réseaux de polymères interpénétrés
(RIP) ou (IPN)

IV.1. Introduction

Les réseaux de polymères interpénétrés sont une nouvelle classe de matériaux composés de polymères réticulés. Ils sont constitués au moins de deux réseaux réticulés ou plus [33]. Ce type de mélange de polymères, permet d'apporter de nouvelles performances supérieures à celles des matériaux de départ. Un engouement pour l'étude et le développement de ce type de matériaux a été constaté durant les dernières décennies [34-36]. Pour améliorer les propriétés physiques comme la résistance aux chocs, la flexibilité et la stabilité thermique, ces propriétés dépendent non seulement des propriétés des polymères constitutifs, mais également de la manière dont ils sont mélangés. La cinétique de gonflement des réseaux de polymères interpénétrés ne reflète pas uniquement la structure de ces réseaux mais détermine aussi leurs applications potentielles. K.Boudraâ et al [37] ont fait une étude fondamentale de gonflement des réseaux de polymères interpénétrés à base de monomère : ABu et EHA dans des solvants anisotropes.

Dans cette deuxième partie de ce chapitre nous allons faire une étude fondamentale de gonflement des réseaux de polymères simples dans les solutions réactives contenant les mélanges : monomères/agent réticulant/colorant /amine tertiaire qui nous permettra de synthétiser des réseaux de polymères interpénétrés (RIP ou IPN en anglais).L'influence de pH sur le taux de gonflement est examiné pour les deux systèmes à base de monomères : (HEMA, HBMA).

IV.2. Méthode de synthèse des Réseaux interpénétrés de polymères (RIP ou IPN)

Deux réseaux interpénétrés de polymères sont préparés :

-le premier réseau interpénétré (RIP1 ou IPN1) consiste en un réseau de Poly(HBMA), réseau synthétisé par l'UV à partir de la solution réactive constituée de (HBMA/HDDA/photoinitiateur) et gonflé dans une solution réactive contenant (HEMA/HDDA/photoinitiateur). Après 24 heures de gonflement on fait exposer le mélange gonflé à l'UV (lampe UV de type Philips TL08, $\lambda=350\text{nm}$, $I_0=1.5 \text{ mw/cm}^2$). Le temps d'exposition est fixé à 35minutes, environ 20minutes sont suffisantes pour compléter la conversion de tous les monomères. Le nouveau réseau synthétisé est désigné par IPN(1),

-le deuxième réseau interpénétré est obtenu par la même méthode que précédemment, seulement le réseau PolyHEMA est gonflé dans une solution réactive

de(HBMA/HDDA/photoinitiateur), le réseau interpénétré formé est désigné par IPN(2) ou RIP(2).

IV.3. Etude de gonflement

IV.3.1. Etude de gonflement des réseaux de polymères réticulés poly(HBMA/0.7%HDDA/Erythrosine) dans un mélange d'une solution réactive de HEMA : IPN(1)

La figure IV.1 montre la courbe expérimentale de la cinétique de gonflement du réseau de poly(HBMA) à température ambiante ($T=20^{\circ}\text{C}$), dans un mélange constitué de : (HEMA/ 0.7 % HDDA/Erythrosine, Triéthanolamine) dans un milieu aqueux. La figure nous montre une pente raide, ceci est dû à une augmentation très rapide du taux de gonflement du poly(HBMA) puisqu'il passe de 0% à 128% en un temps de 20 min, le gonflement reste toujours très rapide et commence à atteindre un plateau à 1500min pour prendre une valeur d'équilibre de 320% à un temps équivalent à 50 heures. On peut conclure de cette courbe que le mélange constitué de la solution réactive : (HEMA/HDDA/Erythrosine/ Triéthanolamine) est considéré comme un bon solvant pour le réseau de polymère poly(HBMA/0.7%HDDA/Erythrosine-Triéthanolamine).

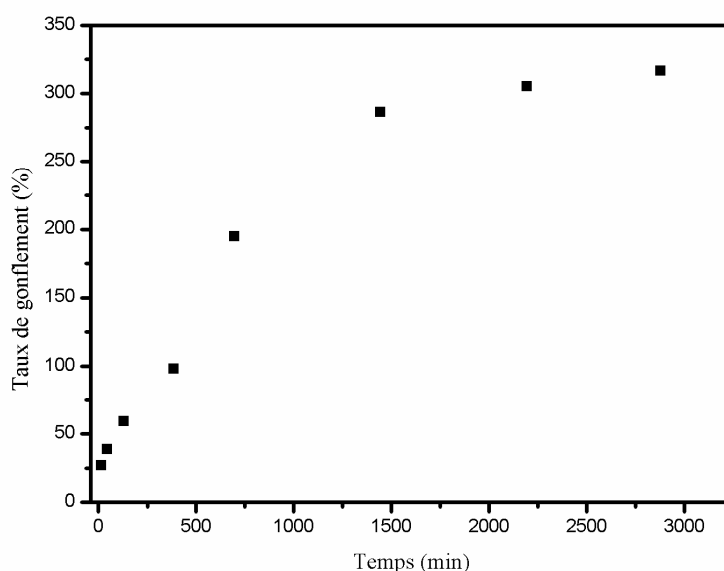


Figure IV.1 : cinétique de gonflement de réseaux de poly(HBMA/0.7%HDDA/Erythrosine) dans la solution réactive : HEMA/HDDA/Erythrosine/TEOA, à température ambiante.

IV.3.2. Etude de gonflement du réseau de polymère réticulé poly(HEMA/0.7% HDDA/Erythrosine) dans un mélange d'une solution réactive de HBMA : IPN(2)

La figure IV.2 montre dans ce cas un gonflement très lent et très faible en le comparant à celui du cas précédent puisque dans le même laps du temps c'est-à-dire 20 minutes, le taux de gonflement reste avec une valeur moyenne de 0.3%. La solution réactive de HBMA est considérée comme un très mauvais solvant pour le réseau de polymère à base de HEMA.

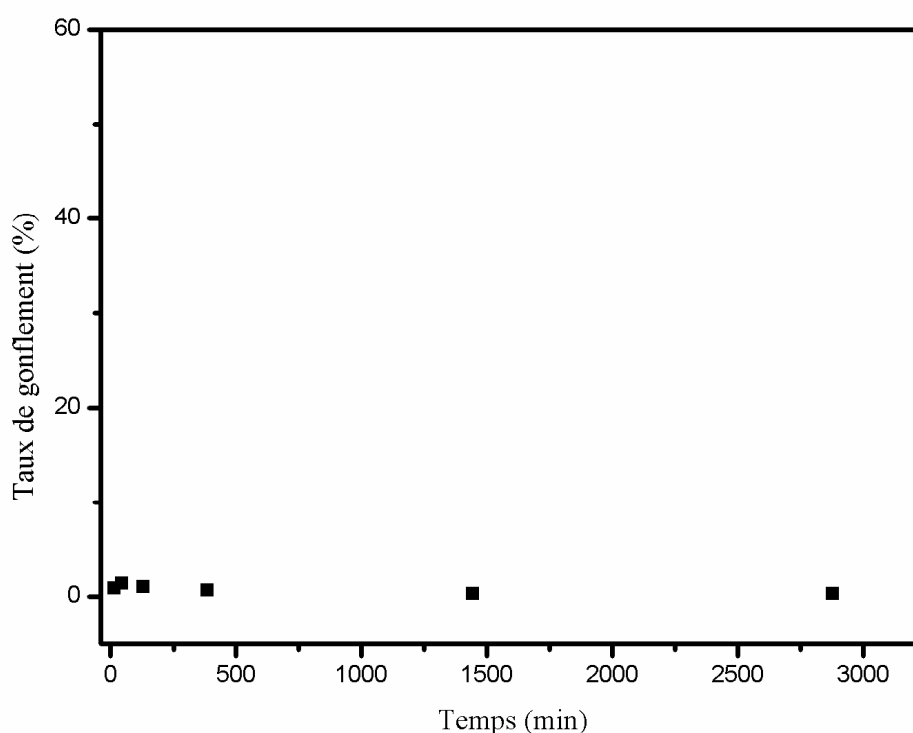


Figure IV.2 : cinétique de gonflement de réseaux de poly(HEMA) dans la solution réactive : HBMA/HDDA/Erythrosine/TEOA, à température ambiante.

Dans la figure ci-dessous (Figure IV.3) on a une comparaison des deux taux de gonflement présentés par les deux réseaux respectivement dans chacun des deux solutions réactives. On peut mentionner que le réseau de polymère poly(HBMA) présente un plateau très élevé comparé à celui présenté par le réseau de polymères poly(HEMA).

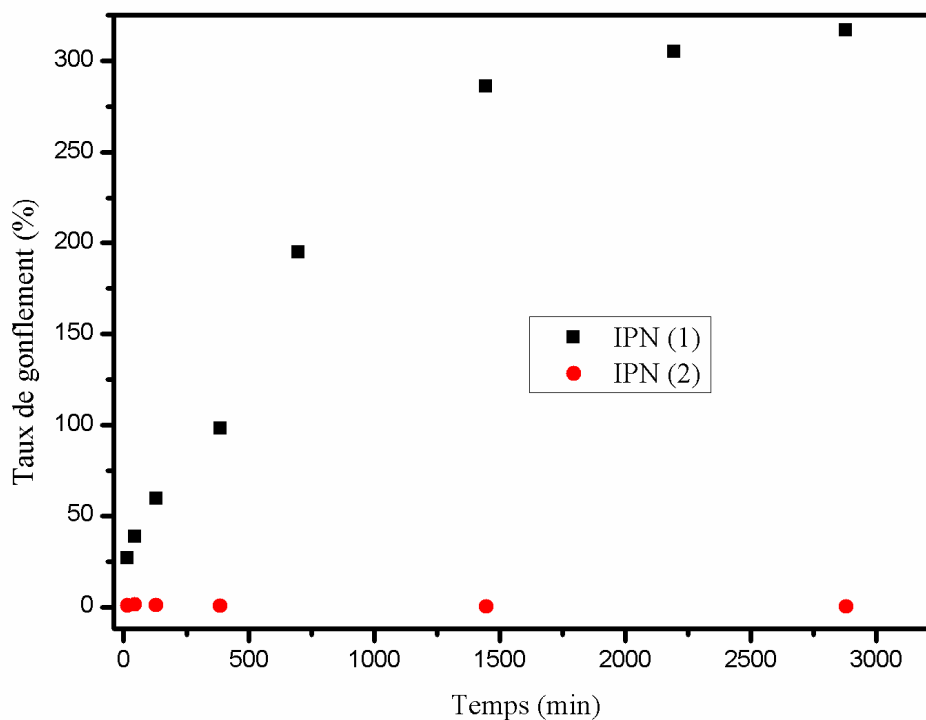


Figure IV.3 : Comparaison entre la cinétique de gonflement de réseaux de poly(HBMA) et poly(HEMA) dans la solution réactive : HEMA/HDDA/Erythrosine/TEOA et HBMA/HDDA/Erythrosine/TEOA respectivement, à température ambiante.

L'expérience nous montre que le réseau IPN1 ou RIP1(réseau de poly(HBMA) synthétisé en premier puis gonflé dans la solution contenant le deuxième monomère HEMA) est plus grand dans sa taille gonflée que le réseau IPN2 ou RIP2(voir la figure IV.4).

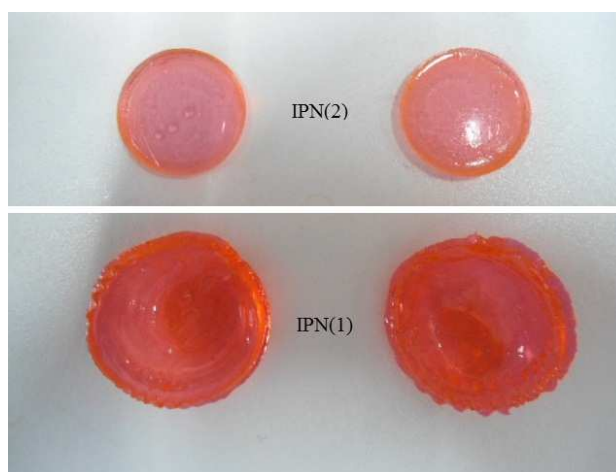


Figure IV.4 : Comparaison entre les deux réseaux de polymères interpénétrés IPN1 et IPN2.

IV.3.3. Etude de gonflement dans l'eau distillée

La figure (IV.5) représente la cinétique de gonflement des réseaux Poly(HEMA) et Poly(HBMA) dans l'eau à (pH = 6.6, T=20°C), On observe clairement un gonflement important (78%) pour la courbe correspondant au réseau de Poly(HEMA) gonflé dans l'eau distillée à pH neutre. En conséquence, ce résultat montre que le réseau de Poly(HEMA) réticulé à 0.7% HDDA présente une miscibilité importante avec les molécules de l'eau. Par contre le réseau interpénétré IPN2 présente un gonflement de 60%. Le réseau a changé son comportement avec une diminution du taux de gonflement de 20% puisque il est bien mélangé avec les monomères de HBMA qui n'est pas très soluble dans l'eau.

Dans le cas du réseau IPN1 ou RIP1 (PolyHBMA gonflé dans HEMA), l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire le plateau, est rapidement atteint indiquant que ce réseau présente une faible miscibilité avec ce solvant :

La valeur du plateau correspondant au gonflement dans l'eau de 32,59%. Par contre le réseau interpénétré IPN2 (polyHEMA gonflé dans HBMA) présente un gonflement de 45%. Le réseau a changé son comportement par une augmentation en taux de gonflement de 13% puisque il est bien mélangé avec les monomères de HEMA qui présente une bonne solubilité avec l'eau.

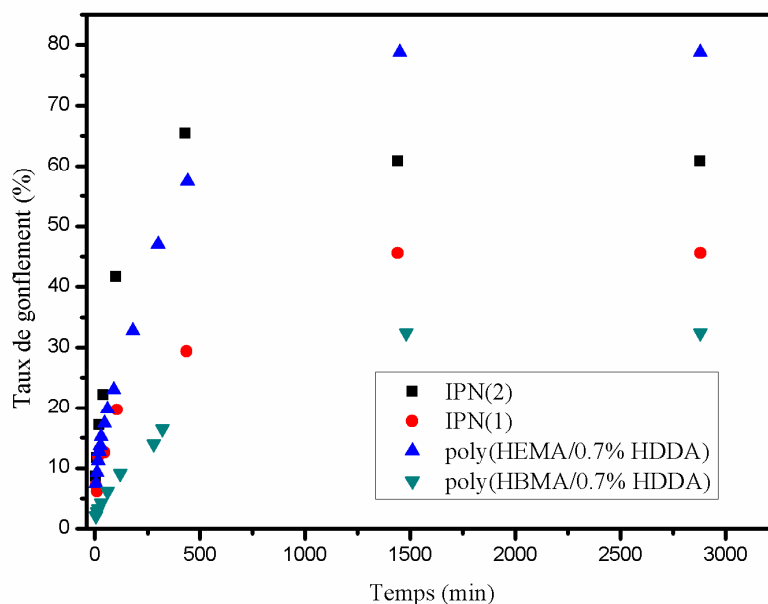


Figure IV.5: La cinétique de gonflement des réseaux de polymères : IPN(1), IPN(2) dans l'eau distillée à pH = 6.6 (à T=20°C).

IV.3.4. Etude de gonflement à différent pH

a) Cas de réseau de polymère interpénétré IPN(2) (polyHEMA dans HBMA)

La figure IV.6 représente la cinétique de gonflement de réseau interpénétré IPN2, à différent pH, à $T = 20\text{ °C}$. Il y'a clairement un gonflement identique correspondant au milieu basique et neutre équivalent à un taux de gonflement d'environ 55,59%. Pour un pH du milieu égal à 2.053, on a un taux de gonflement d'environ 51,27%. Le comportement du réseau de polymères interpénétrés IPN(2) a connu un changement aux variations de pH vu qu'il contient des chaînes à base de monomère HBMA, donc on peut dire que le réseau n'as pas une réponse pour les pH basiques, par contre il présente une légère diminution pour un milieu acide.

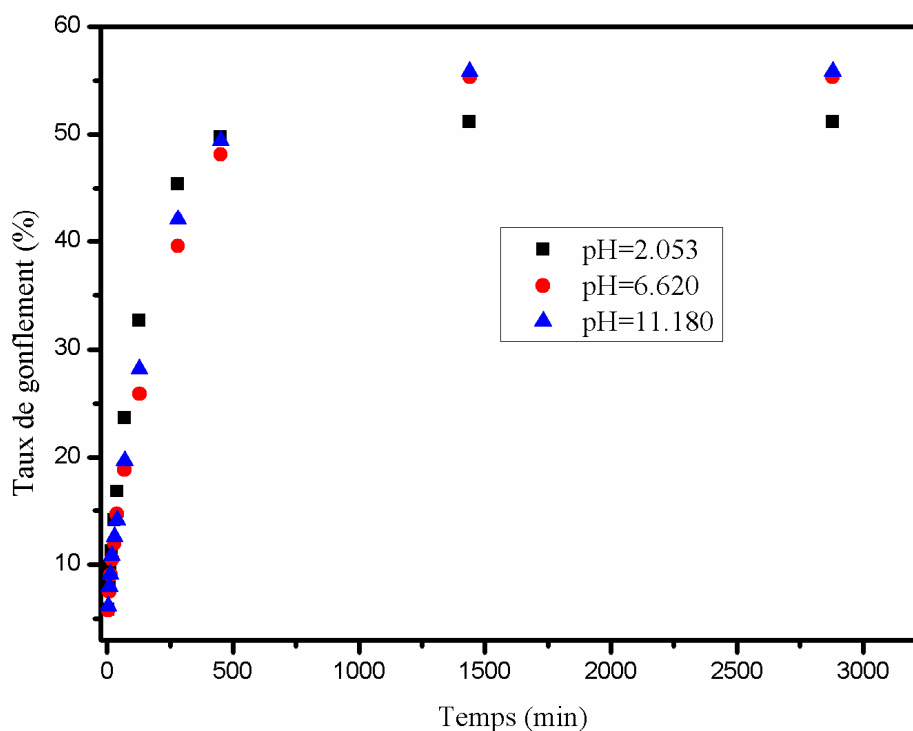


Figure IV.6 : la cinétique de gonflement de réseau de polymère interpénétré IPN(2) à différent pH, (à $T = 20\text{ °C}$).

b) Cas de réseau de polymère interpénétré IPN(1) (polyHBMA dans HEMA)

La figure IV.7 représente la cinétique de gonflement de réseau de polymères interpénétrés IPN(1) à différent pH, à $T=20\text{ °C}$. Il y'a un gonflement important correspondant au milieu acide lorsque le $\text{pH} = 2,053$ équivalent à un taux de gonflement de 30,84%.

Pour un pH du milieu égal à 6,62 nous avons enregistré un taux de gonflement d'environ 21,96%. Dans le milieu basique, où le pH est égal à 11,180, le rapport de gonflement diminue à 14,96% à l'équilibre. Dans ce cas le taux de gonflement est inversement proportionnel au pH.

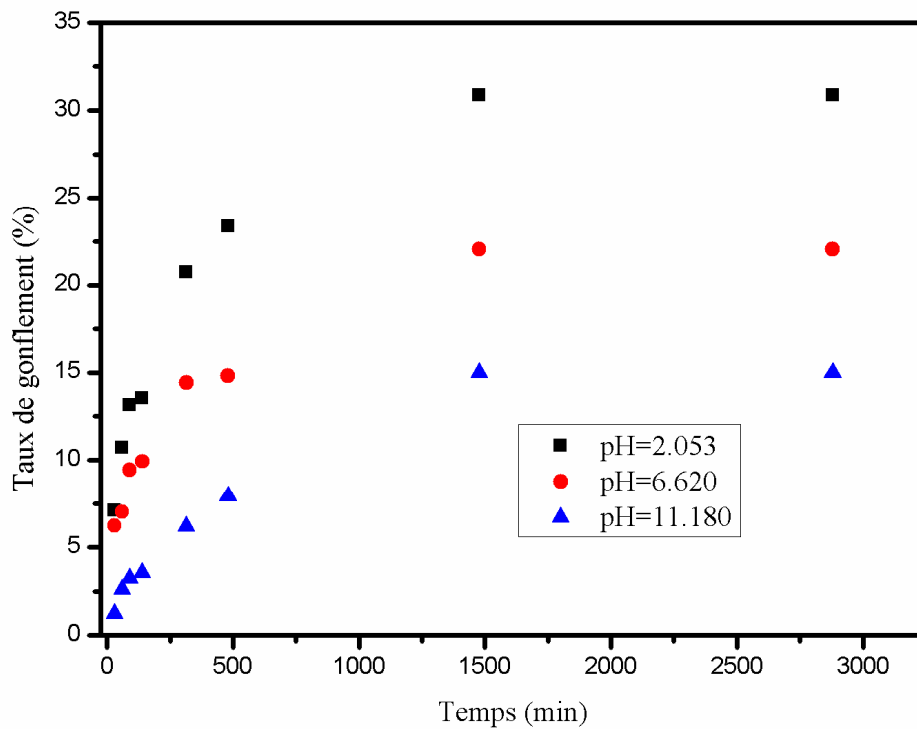


Figure IV.7 : la cinétique de gonflement de réseau de polymère interpénétré IPN(1) à différent pH, (à T = 20 °C).

Conclusion

L'analyse quantitative des taux de gonflement des réseaux étudiés montre que le réseau de Poly(HBMA) réticulé à 0.7% HDDA présente une miscibilité moyenne avec les molécules de H₂O. On peut ainsi noter que l'eau est un solvant moyen pour le réseau Poly(HBMA). D'un point de vue des interactions moléculaires, le fait que l'eau soit un solvant moyen du Poly(HBMA) peut s'expliquer par la cohésion des molécules de H₂O entre elles par l'intermédiaire de liaisons hydrogènes. En effet, il faut avoir présent à l'esprit que l'eau est un solvant protique polaire, qui présente un caractère acide au sens de Bronsted, c'est-à-dire qu'il est susceptible de former des liaisons hydrogène. Les chaînes de poly(HBMA) étant hydrophiles « préfèrent » les solvants également hydrophiles. Le réseau interpénétré IPN1 à base de monomère HBMA (réseau de poly(HBMA) gonflé dans HEMA) présente une augmentation du taux de gonflement de 13%, puisque il est bien mélangé avec les monomères de HEMA qui présentent une bonne solubilité avec l'eau. Par contre le réseau interpénétré IPN2 à base de monomère HEMA (réseau de poly(HEMA) gonflé dans HBMA) montre dans l'eau distillée une diminution du taux de gonflement de 20% puisque il est bien mélangé avec les monomères de HBMA qui ne sont pas très solubles dans l'eau.

Le réseau de Poly(HEMA) réticulé à 0.7% HDDA présente une miscibilité importante avec les molécules de Méthanol. Le Tétrahydrofurane est considéré comme le bon solvant pour le système Poly(HBMA) réticulé à 0.7% HDDA, tandis que le méthanol est un solvant intermédiaire le butanol et l'eau distillée sont des solvants moyens. Le cyclohexane est un mauvais solvant pour les deux systèmes.

Une légère influence de type de colorant sur le taux de gonflement est enregistrée pour les deux systèmes étudiés.

Le taux de gonflement est inversement proportionnel au pH pour le réseau d'IPN(1), il a pris le comportement inverse à celui d'un réseau de poly(HEMA) malgré qu'il a absorbé environ 300% de monomère de HEMA. L'intégration de monomère de HEMA au sein de réseau lui a donné un comportement sensible à la variation de pH, d'où la possibilité d'une application entant que 'matériau intelligent'.

Références bibliographiques

- [1]. Y. Hirokawa, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, 81 (1984) 6379.
- [2]. A.R. Khare, N.A. Peppas, *Biomaterials*, 16 (1995) 559.
- [3]. T. Tanaka, D. Fillmore, S.T. Sun, I. Nishio, G. Swislow, A. Shah, *Phys. Rev. Lett.*, 45(1980) 1636.
- [4]. C.L. Bell, N.A. Peppas, « Poly (meth-acrylic-acid-g-ethylene-glycol) hydrogels as pH responsive materials», in: *Biomaterials for Drug and Cell Delivery*, Materials Research Society: Pittsburgh, PA, (1994), pp. 199-204.
- [5]. A.S. Hoffman, *J. Control. Release*, 6 (1987) 297.
- [6]. R. Kishi, H. Ichijo and O. Hirasa, *J. Intell. MnrerSyr. Strucf.*, 4(1993) 533.
- [7]. J. Kost (ed.), « Pulsed and Self-Regulated Drug Delivery», CRC Press, Boca Raton, FL, (1990).
- [8]. R. Yoshida, K. Sakai, T. Okano and Y. Sakurai, *A. Drug Delivery Rev.*, 11 (1993) 85.
- [9]. T. Okano, Y.H. Bae, H. Jacobs and S.W. Kim, *J. Control. Release*, 11 (1990) 255.
- [10]. R. Yoshida, Y. Kaneko. K. Sakai, T. Okano, Y. Sakurai, Y.H. Bae and S.W. Kim, *J. Control. Release*, 32 (1994)97.
- [11]. T. Okano, N. Yamada, H. Sakai and Y. Sakurai, *J. Biomed. Mater. Rex*, 27(1993) 1243.
- [12]. Y.G. Takei, T. Aoki. K. Sanui, N. Ogata. T. Okano and Y. Sakurai, *Bioconjug. Chem.*, 4 (1993)341.
- [13]. G. Chen and A.S. Hoffman, *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, 5 (1993) 371.
- [14]. M. Matsukata, Y. Takei, T. Aoki, K. Sanui, N. Ogata. Y. Sakurai and T. Okano, *J. Biochem.*, 116(1994) 682.
- [15]. T. Aoki, M. Kawashima. H. Katano, K. Sanui, N. Ogata, T. Okano and Y. Sakurai, *Macromolecules*, 27 (1994) 947.
- [16]. R. Yoshida, K. Sakai, T Okano and Y. Sakurai, *J. Biomarer. Sci. Polym. Edn.*, 6 (1994) 585.
- [17]. T. Tanaka, I. Nishio, S.T. Sun, S.U. Nishio, *Science*, 218 (1982) 467.
- [18]. Y. Osada, H. Okuzaki, H. Hori, *Nature*, 355 (1992) 242.
- [19]. A. Suzuki, T. Tanaka, *Nature*, 346 (1990) 345.
- [20]. T. Okano, N. Yamada, H. Sakai, Y. Sakurai, *J. Biomed. Mater. Res.*, 27(1993) 1243.

- [21]. N.A. Peppas, R. Langer, *Science*, 263 (1994) 1715.
- [22]. B. Jeong, Y.H. Bae, D.S. Lee, S.W. Kim, *Nature*, 388 (1997) 860.
- [23]. B. Tondou, R. Emirkhanian, S. Mathéb, A. Ricard, *Sensors and Actuators A*, 150 (2009) 124.
- [24]. Y.Y. Liu, X.D. Fan, B.R. Wei, Q.F. Si, W.X. Chen, L. Sun., *Int.J.Pharm.*, 308 (2006)205.
- [25]. O.Wichterleand D. Lim., *Nature*, 185(1960)117.
- [26]. M.Tollar, M.Stol, K.Kliment, *J.Biomed. Mater.Res.*,3(1969)305.
- [27]. T. Bouchaour, F. Benmouna, L. Leclercq, B. Ewen, X.Coqueret, M. Benmouna, et al., *Liquid Crystals*, 27 (2000) 413.
- [28]. T. Bouchaour, M. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke,*Mol. Cryst.Liq. Cryst.*, 411 (2004) 545.
- [29]. T. Bouchaour, F. Benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna,U. Maschke, *J. Appl. Polym. Sci.*, 91(2004) 1.
- [30]. K. Boudraa, T. Bouchaour, U. Maschke, *Inter. Rev. Phys.*, 1 (2007) 345.
- [31]. B.D. Youcef, T. Bouchaour, U.Maschke, *Macromol. Symp.*, 273 (2008) 66.
- [32]. S. Hamri, K. Boudraa, T. Bouchaour, U.Maschke, *J. Mater. Sci. Eng.*, 2 (2012) 525.
- [33]. L.H. Sperling, « Polymeric materials encyclopedia», 5, CRL Press, Boca Raton, FL (1996).
- [34]. L.A. Utracki, « History of commercial polymer blends», Mid-January 35, 81 (1995).
- [35]. L.H. Sperling, R.Hu, « Polymer Blends Handbook», Ed Kluwer Academic Publisher, Chapter 6,417-447 (2002).
- [36]. A.A. Baidak, J.M. Liégeois, L.H. Sperling, *J. polym. Sci: Part B: Polym.Phys.*, 35-(1973) (1984) (1997).
- [37]. K.E. Boudraâ, thèse de doctorat de l'Université de Tlemcen(2010).

CHAPITRE V

Exploitation des résultats
expérimentaux avec le modèle de Fick
et calcul de la solubilité

CHAPITRE V

Exploitation des résultats expérimentaux avec le modèle de Fick et calcul de la solubilité

Avant-propos : Nous avons étudié dans les chapitres précédents la cinétique de gonflement de réseaux de polymères réticulés et interpénétrés à base des monomères d'HEMA et d'HBMA dans des solvants isotropes. Ce phénomène peut être expliqué par la loi théorique de diffusion de Fick d'une molécule de faible poids moléculaire (solvant) dans un réseau de polymères (soluté). Dans ce chapitre nous allons exploiter nos résultats expérimentaux avec ce modèle, un calcul approximatif de la solubilité est déterminé pour les systèmes étudiés : réseau de polymère / solvant.

« L'homme animé par l'esprit scientifique désire sans doute savoir, mais c'est aussitôt pour mieux interroger » Gaston Bachelard, La formation de l'esprit scientifique. Paris, Librairie philosophique Vrin, 1999 (1ère édition : 1938)

V.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le comportement des réseaux de polymères de type poly(HEMA/HDDA) et poly(HBMA/HDDA) dans différents solvants (ou solution réactive) où on a constaté le phénomène de gonflement ; ce phénomène a lieu lors de la migration de la matière d'une zone à une autre d'un système composé de soluté et de solvant sous l'effet de mouvement brownien moléculaire chacun d'eux migre vers les régions de plus faible concentration afin que la répartition des forces moléculaires soit uniforme dans la totalité du mélange. Ce phénomène de gonflement est caractérisé par une cinétique croissante qui tend vers un plateau représentant le maximum de gonflement du réseau de polymère. La loi de diffusion de Fick est un modèle mathématique qui est basé sur une loi exponentielle. Nous allons appliquer ce modèle de diffusion à nos résultats expérimentaux pour vérifier sa corrélation avec nos systèmes étudiés. Un calcul estimatif de la solubilité est effectué pour chaque système dans chaque solvant.

V.2. Phénomène de diffusion de la matière

Le terme diffusion fait référence à une notion de « distribution », de mise à disposition, diffusion d'un produit, d'une information, en physique, la diffusion désigne quatre phénomènes distincts :

- La propagation des ondes lorsque celles-ci rencontrent un obstacle (notamment de la lumière).
- La migration d'espèces chimiques dans un milieu.
- La diffusion, ou transfert de la chaleur entre deux régions d'un même milieu ou entre deux milieux en contact sans déplacement appréciable de matière.
- La déviation d'une particule lors d'une interaction.

En théorie de l'information et plus particulièrement en cryptographie, le terme se réfère à la dissipation des redondances statistiques en entrée d'une structure afin d'obtenir en sortie des statistiques « idéales ». On parle également de la diffusion d'une émission de radio, ou bien de celle d'une émission de télévision.

En 1827, le botaniste Robert Brown observe le mouvement erratique de petites particules de pollen immergées dans de l'eau. Il ne s'agit pas d'un phénomène de diffusion, puisque ce qui

bouge est une particule macroscopique, mais cette « marche aléatoire », servira de modèle pour la diffusion.

En 1896, Robert-Austen, responsable de la monnaie en grande Bretagne, accole une plaquette d'or à une plaquette de plomb fait chauffer le tout et mesure la profondeur de pénétration d'un métal dans l'autre. C'est la première mesure d'un coefficient d'inter diffusion à l'état solide.

En 1855, Adolph Fick propose des lois phénomologiques, empiriques, inspirées de la loi de Fourier pour la chaleur (établies en 1822), c'est Albert Einstein qui démontrera les lois de Fick en 1905 avec ses travaux sur la loi stochastique. En 1908, Jean Perrin, fondateur du CNRS et prix Nobel de physique, fut le premier à mesurer la trajectoire de particules et confirme ainsi l'analyse théorique d'Einstein [1].

Le déplacement des atomes, ions ou molécules dans un milieu, que celui-ci soit solide (cristallin ou amorphe), liquide ou gazeux, est appelé de manière générale « migration ». La diffusion est la migration sous l'effet de l'agitation thermique, à l'exception des autres phénomènes. Elle intervient par exemple dans des procédés d'amélioration des caractéristiques mécaniques (traitements de surface comme la nitruration ou cémentation), la résistance à la corrosion et les procédés d'assemblage par brasage. Lorsqu'un atome se déplace parmi des atomes de même nature, on parle d'autodiffusion. Par exemple, on parlera d'autodiffusion du fer pour désigner la migration d'un atome de fer dans un cristal de fer. Lorsque l'on a deux milieux homogènes différents que l'on met en contact, on parle d'inter-diffusion.

La diffusion de petites molécules de solvants dans une matrice de polymère est fonction de la structure de la matrice de polymère et du pénétrant. L'aspect de structure évoqué ici introduit bien évidemment la structure chimique, la morphologie, les défauts, les phases cristallines et leurs orientations. Par exemple, la phase cristalline dans un polymère a une tendance à ne pas laisser pénétrer les molécules de solvant de manière simple puisque les chaînes forment des zones de densité élevée. Dans le cas des polymères amorphes la diffusion est un peu lente dans le cas où les lamelles sont orientées de manière perpendiculaire à la direction de diffusion des molécules de solvant. Le comportement de diffusion du pénétrant peut être classé en trois catégories et qui sont argumentés par deux paramètres, la relaxation des chaînes et la vitesse de diffusion du pénétrant à l'intérieur de la matrice de polymère :

-Le premier cas est généralement référé à la diffusion Fickienne, dans ce cas la vitesse de diffusion est très faible par rapport au processus de relaxation des chaînes. Ce comportement est observé dans le cas des polymères ayant une faible température de transition vitreuse.

-Le deuxième cas peut être mis en évidence lorsque la vitesse de diffusion des particules est plus rapide que celle du processus de relaxation des chaînes de polymères.

-Le comportement qui dévie des deux cas précédemment décrits est classé en troisième position; on fait intervenir dans ce cas les deux processus pour expliquer le phénomène de diffusion [2].

V.3. Modèle de diffusion de Fick

La forme principale de diffusion suit la loi de l'écoulement de la chaleur développée en 1822 par Fourier [3]:

$$q = -k \frac{dT}{dx} \quad (\text{V.1})$$

Où k est la conductibilité thermique.

Fick a proposé dès 1855 le premier modèle quantitatif pour la diffusion des espèces [4].

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{V.2})$$

Il postule la proportionnalité entre le taux de transfert de matière par unité de surface (noté J) et le gradient de concentration $[\partial C/\partial x]$ suivant la direction normale à la surface. En présence de ce gradient de concentration, on admet qu'il s'établit un flux de particules dans le sens descendant du gradient, et que ce flux est proportionnel au gradient correspondant.

Le coefficient de proportionnalité D représente, par définition [6], le coefficient de diffusion ou diffusivité. Le flux est exprimé en nombre de particules ou de moles traversant l'unité d'aire par unité de temps. Il s'ensuit que D a pour dimensions L^2T^{-1} . Il est généralement exprimé en cm^2s^{-1} ou en m^2s^{-1} .

La diffusion s'effectue dans une seule direction (solvants isotropes), ce qui permet d'écrire la seconde loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{V.3})$$

La détermination de D s'effectue expérimentalement à partir des points obtenus lors de diverses expériences. La formule à appliquer pour déterminer D est différente en fonction des points choisis sur la courbe [7]. Il faudra donc veiller à choisir la bonne formulation pour le tracé des courbes de Fick. Les relations suivantes ont été obtenues avec une bonne approximation [8] :

$$\frac{m_t}{m_f} < 0.5 \text{ où } \frac{\sqrt{Dt}}{L} \leq 0.2 \text{ on a } \frac{m_t}{m_f} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (\text{V.4})$$

$$\frac{m_t}{m_f} = 0.5 \text{ on a } D = \frac{0.05}{\sqrt{t/L^2}} \quad (\text{V.5})$$

$$\frac{m_t}{m_f} > 0.5 \text{ on a } \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{Dt\pi^2}{L^2}\right) \quad (\text{V.6})$$

V.4. Exploitation des résultats expérimentaux

V.4.1. Modèle mathématique

Pour vérifier les résultats du comportement dynamique de gonflement des réseaux de polymères étudiés (PolyHEMA polyHBMA réticulés et interpénétrés) dans les solvants isotropes, nous avons utilisé le modèle de diffusion de Fick. Le modèle mathématique consiste à considérer seulement la portion de la courbe d'absorption de solvant $(m_t/m_f) < 0.60$ qui est donnée par l'équation suivante[9]:

$$\left(\frac{m_t}{m_f}\right) = k_1 t^n \quad (\text{V.7})$$

Où m_t et m_f représentent respectivement la masse du solvant absorbé à l'instant t et celle à l'équilibre, tandis que k_1 est une constante caractéristique de l'hydrogel, n étant un exposant caractéristique décrivant le mode de mécanisme de diffusion. Où $n=0.5$ indique une diffusion Fickienne, alors que $n=1$ correspond au cas de la relaxation contrôlée, et si $0.5 < n < 1$, la diffusion et la relaxation sont comparables. Les constantes n et k_1 sont calculées à partir des graphes de $\ln(m_t/m_f)$ en fonction de $\ln(t)$. Le comportement dynamique du gonflement du réseau de polymère dépend de la contribution relative du solvant entrant et de la relaxation des chaînes de polymère. Les modèles, discutés précédemment, ne donnent pas une analyse adéquate pour $(m_t/m_f) = 0.60$. Pour obtenir un modèle décrivant ce comportement, on suppose pour les longues périodes, la sorption du solvant est dominée par la relaxation du réseau de polymère et que le processus de sorption du polymère par relaxation est du premier ordre.

L'équation différentielle de Berens-Hopfenberg[10] pour les processus de relaxation s'écrit comme suit :

$$\frac{dm_t}{dt} = k_2 (m_f - m_t) \quad (\text{V.8})$$

Où k_2 est la constante du taux de relaxation. L'intégration de l'équation (III.8) conduit à :

$$\frac{m_t}{m_f} = 1 - A \exp(-k_2 t) \quad (\text{V.9})$$

Où A est une constante, tandis que k_2 est une constante caractéristique du mode de relaxation.

Dans cette étude, les constantes A et k_2 sont calculées à partir des graphes de $\ln[1 - (m_t/m_f)]$ en fonction de t pour des temps supérieurs à ceux correspondants à $(m_t/m_f) = 0.60$. Dans ce cas, on considère la portion de la courbe d'absorption du solvant correspondante à $(m_t/m_f) \geq 0.60$.

La courbe théorique finale se compose de deux parties. La première partie correspond aux valeurs de $(m_t/m_f) < 0.60$ obtenues par l'équation (V.7), alors que la seconde se rapporte aux valeurs de $(m_t/m_f) \geq 0.60$ tirées de l'équation (V.9).

V.4.2. Résultats et discussion

V.4.2.1. Etude de l'influence de la nature du solvant sur la cinétique de gonflement

a) Cas du réseau poly(HEMA/0.7% HDDA/Erythrosine)

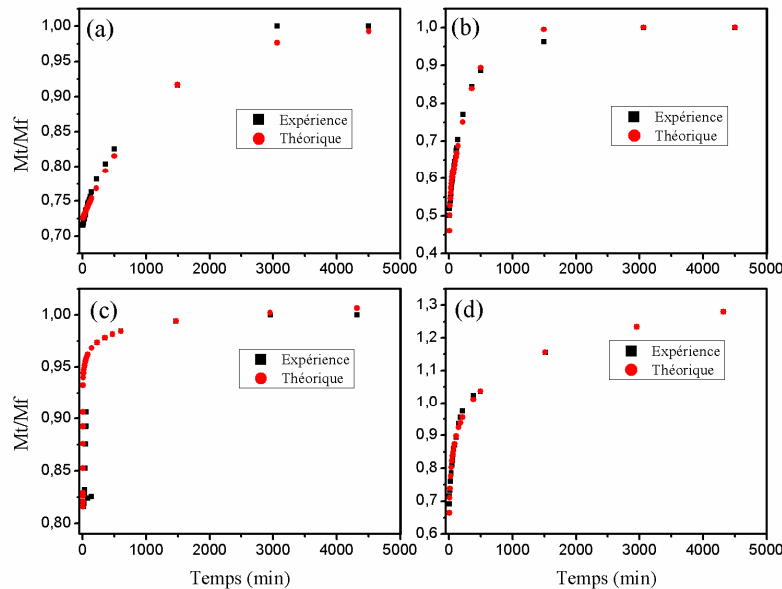


Figure V.1 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système Poly(HEMA/0.7% HDDA/Erythrosine-TEOA) (pH=6.62) dans les solvants suivants : a) méthanol, b) THF, c) butanol, d) eau.

Nous avons rassemblé les courbes théoriques et expérimentales du système Poly(HEMA/0.7% HDDA/Erythrosine-TEOA) (pH=6.62) gonflé dans les différents solvants. La figure V.1 montre une superposition des résultats expérimentaux avec le modèle théorique de Fick pour les systèmes Poly(HEMA/0.7% HDDA/Erythrosine-TEOA) à un (pH=6.62), donc on constate qu'il y' a une bonne corrélation entre l'expérience et la théorie.

Component	k_1	n	k_2	A
Méthanol	0.3778	0.123	0.003	0.4752
Butanol	0.013	0.786	0.000	0.181
Eau distillée	0.097	0.568	0.011	0.326
Tétrahydrofuran	0.6028	0.0539	0.0008	0.2752

Table V.1 : les paramètres : K_1 , K_2 , n, A dans différents solvants pour le système : Poly(HEMA/0.7% HDDA/Erythrosine-TEOA) (pH=6.62).

Par ailleurs, l'examen du tableau V.1 montre que la constante caractéristique du mécanisme de diffusion se situe entre $0.1 < n < 0.8$, pour les quatre solvants, indiquant la présence à la fois d'un phénomène de diffusion et de relaxation des chaînes de polymère. En outre, les très faibles valeurs de k_2 révèlent un faible effet de relaxation des chaînes, comparé à celui de la diffusion. On peut donc conclure que le gonflement du système Poly(HEMA/0.7% HDDA/Erythrosine-TEOA) (pH=6.62) dans les différents solvants est dû essentiellement au phénomène de diffusion.

b) Cas du réseau poly(HBMA/0.7% HDDA/Erythrosine)

Nous avons rassemblé les courbes théoriques et expérimentales du système Poly(HBMA/0.7% HDDA/Erythrosine-TEOA) (pH=6.62) gonflé dans les différents solvants.

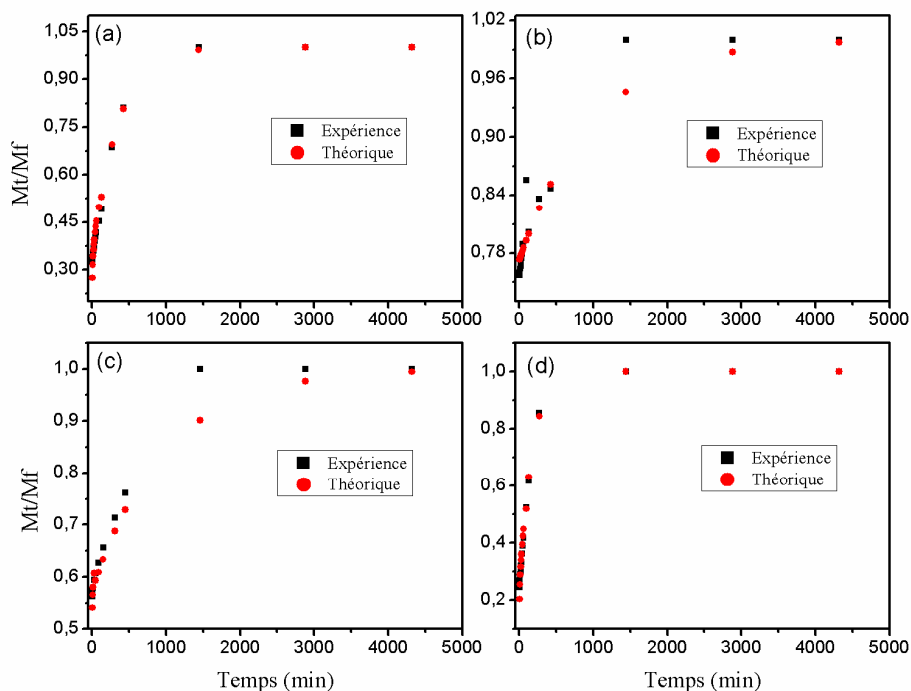


Figure V.2 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système Poly(HBMA/0.7% HDDA/Erythrosine-TEOA) (PH=6.62) dans les solvants suivants : a : méthanol, b : eau distillée, c : butanol, d : THF.

La figure V.2 montre une superposition des résultats expérimentaux avec le modèle théorique de Fick pour les systèmes Poly(HBMA/0.7% HDDA/Erythrosine-TEOA) à un (pH=6.62), donc on constate qu'il y a une bonne corrélation entre l'expérience et la théorie.

Component	k_1	n	k_2	A
Méthanol	0.202	0.198	0.003	0.693
Butanol	0.064	0.488	0.001	0.426
Eau distillée	0.029	0.708	0.001	0.228
Tétrahydrofuran	0.316	0.123	0.006	0.804

Table V.2 : les paramètres : K_1 , K_2 , n, A dans différents solvants pour le système : Poly(HBMA/0.7% HDDA/Erythrosine-TEOA) (pH=6.62).

Par ailleurs, l'examen du tableau V.2 montre que la constante caractéristique du mécanisme de diffusion se situe entre $0.1 < n < 0.8$, pour les quatre solvants, indiquant la présence à la fois d'un phénomène de diffusion et de relaxation des chaînes de polymère. En outre, les très faibles valeurs de k_2 révèlent un faible effet de relaxation des chaînes, comparé à celui de la diffusion. On peut donc conclure que le gonflement du système Poly(HBMA/0.7% HDDA/Erythrosine-TEOA) (pH=6.62) dans les différents solvants est dû essentiellement au phénomène de diffusion.

Analyse qualitative :

L'analyse de ces courbes nous montre que la corrélation entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques pour le système à base d'HEMA/HDDA pour les différents solvants dans un pH neutre, on remarque une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques.

On constate aussi que le modèle de Fick est très adapté pour l'étude de la cinétique de gonflement pour $mt/mf < 0.6$, on constate une corrélation parfaite, pour $mt/mf > 0.6$ on a également une coïncidence des résultats théoriques et expérimentaux malgré quelques points de décalage dus à des erreurs et imperfections dans les mesures.

V.5. Paramètres de solubilité

Les paramètres de solubilités ont trouvé leur plus grand usage dans les revêtements en industrie pour faciliter la sélection de solvants. Ils sont utilisés dans d'autres industries pour prédire la compatibilité des polymères, la résistance chimique, et le taux de pénétration d'additifs ; les liquides qui ont les mêmes paramètres de solubilités sont miscibles, et les polymères vont se dissoudre dans les solvants dont les paramètres de solubilités sont voisins [7].

Le paramètre de solubilité est utilisé depuis de nombreuses années en vue d'application industrielle mais un regain d'intérêt pour son calcul estimatif dans des études expérimentales. Le choix des solvants vis-à-vis des polymères et matériaux plastiques, peut être mieux fait suivant plusieurs critères liés au cahier de charges et au coût, à la suite d'une série d'améliorations du concept du paramètre de solubilité, et l'utilisation généralisée des techniques informatiques.

La plupart des fournisseurs commerciaux de solvants ont des programmes d'ordinateur pour aider à la sélection de solvants. On peut facilement prévoir la façon de dissoudre un polymère dans un mélange de deux solvants et ce qui peut dissoudre par le polymère lui-même.

Les paramètres de solubilités sont parfois appelés les paramètres d'énergie de cohésion et sont issus de l'énergie nécessaire pour convertir un liquide à un gaz.

L'énergie de vaporisation est une mesure directe de l'énergie totale des molécules de liquide (restées ensemble). Toutes les molécules des liquides sont brisées par évaporation [6,11].

V.5.1. Le paramètre de solubilité d'HILDEBRAND [12]

Le terme « paramètre de solubilité » a été utilisé pour la première fois par HILDEBRAND et SCOTT [13]. Des travaux antérieurs de SCATCHARD et d'autres étaient contributifs à ce développement. Le paramètre de solubilité d'HILDEBRAND est défini comme la racine carrée de la densité d'énergie cohésive suivant cette relation :

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{V}} \quad (\text{V.10})$$

Où :

V : le volume molaire du solvant pur.

E : mesurée, c'est l'énergie de vaporisation donnée par la relation suivante :

$$E = \Delta E_v = \Delta H_v - RT \quad (\text{V.11})$$

Avec ΔH_v : c'est l'enthalpie de vaporisation.

La valeur numérique du paramètre de solubilité en $(\text{MPa})^{1/2}$ est 2.0455 fois plus grand que celui en $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

Le changement d'énergie libre de la solution est donné par la relation :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - \Delta TS_M \quad (\text{V.12})$$

Avec :

ΔG_M : l'énergie libre de mélange.

ΔH_M : c'est l'enthalpie de mélange.

T : la température absolue.

ΔS_M : c'est le changement d'entropie dans le processus de mélange.

L'équation suivante donne l'enthalpie de mélange proposé par HILDEBRAND et SCOTT :

$$\Delta H_M = \phi_1 \phi_2 V_M (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (\text{V.13})$$

ϕ_1 et ϕ_2 sont les fractions volumiques du solvant et du polymère respectivement.

V_M : le volume de mélange.

Cette équation a souvent été citée comme une lacune de cette théorie [14,15], l'équation la plus valable est donnée par :

$$\Delta G_{M\text{noncomb}} = \phi_1 \phi_2 V_M (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (\text{V.14})$$

La solubilité définie par le fait que l'énergie libre du mélange est égale à zéro.

Donc le paramètre de solubilité pour les solvants des solutés combinés, est important dans la détermination de la solubilité du système [16].

$$\Delta G_{M\text{noncomb}} = T \Delta S_{M\text{comb}} \quad (\text{V.15})$$

V.5.2. Le paramètre de solubilité d'HANSEN [16]

Dans le modèle de Charles Hansen établi en 1966, la valeur du paramètre d'Hildebrand comporte trois termes : un terme représentant la contribution des forces de dispersion, un terme pour la contribution des forces de liaisons d'Hydrogène et un troisième terme pour la contribution des forces polaires [17,18].

$$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_H^2 + \delta_P^2 \quad (\text{V.16})$$

Où :

δ_T^2 : est le paramètre de solubilité d'Hildebrand.

δ_D^2 , δ_H^2 , δ_P^2 : ce sont respectivement les forces de dispersion, de liaisons hydrogène et polaires.

Pour les liquides de faible masse molaire, le paramètre de solubilité δ , à une température T , peut être déterminé expérimentalement [19,20] à partir de l'enthalpie de vaporisation ΔH_V et du volume molaire V du composé :

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_V - RT}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta E_v}{V}} \quad (\text{V.17})$$

où ΔE_v : la densité d'énergie cohésive.

R : constante des gaz parfaits.

La volatilité des composés macromoléculaires est très faible. Ceci rend la détermination du paramètre de solubilité par la mesure ΔH_V du polymère imprécise et difficile. D'autres méthodes expérimentales utilisant la viscosité intrinsèque [21,22], l'indice de réfraction et le gonflement du polymère réticulé par des solvants de δ connu [24,25] peuvent être utilisées mais demandent beaucoup de temps et des efforts importants, d'où la nécessité d'introduire une méthode indirecte.

M. Dunkel [26] fut le premier à estimer le paramètre de solubilité en se basant sur le principe que chaque atome ou groupement d'atomes i d'une molécule participent individuellement à son enthalpie de vaporisation. Ces contributions notées ΔH_i , déterminées à partir des enthalpies de vaporisation pour différents solvants connus, ont été répertoriées dans des tables de valeurs et permettant le calcul suivant :

$$\delta = \sqrt{\frac{i \sum \Delta h_i}{V} - \frac{RT}{V}} \quad (\text{V.18})$$

Le modèle appliqué aux molécules de haute masse molaire, de masse volumique ρ et dont la masse molaire de l'unité de répétition est M_r fournit l'expression :

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho \Delta h_{ir}}{M_r}} \quad (\text{V.19})$$

Avec Δh_{ir} : contribution de l'unité de répétition à l'enthalpie de vaporisation de manière identique.

V.5.3. Le modèle de FEDORS

C'est le modèle le plus utilisé car il nécessite uniquement la connaissance de la structure chimique de la molécule. En effet, dans les autres modèles, seules les contributions atomiques (Δh_i , Δf_i) au terme énergétique relatif à la vaporisation sont prises en compte. Dans le cas de Fedors, l'énergie de cohésion de l'édifice moléculaire est prise en compte (notée Δe_i). Le volume V du composé est considéré comme étant la somme des incréments volumiques molaires Δv_i , de chaque atome ou groupe d'atome d'où :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i}} \quad (\text{V.20})$$

Grâce à la richesse de la table de valeur des contributions du modèle de Fedors, il est possible de calculer la valeur du paramètre de solubilité pour de nombreuses molécules. Toutefois, il faut rappeler que pour les polymères dont la température de transition vitreuse T_g est supérieure à 25°C. Il est nécessaire d'ajouter une correction sur la valeur du volume molaire, qui est proportionnelle à la taille de segment équivalent au motif de répétition [27].

V.5.4. Calculs des paramètres de solubilités des différents systèmes

V.5.4.1. le paramètre de solubilité des composantes (monomères)

Nous allons présenter les détails de calcul des paramètres de solubilité pour chaque composant des solutions réactives :

a) 2-Hydroxyethyl métacrylate (HEMA)

HEMA	Nombre de groupe	Δe_i (kj/mol)	Δv_i (cm ³ /mol)
CH ₂	3	4.94	16.1
CH ₃	1	4.71	33.5
>C=	2	4.31	-5.5
-O-	1	3.35	3.8
-OH	1	0.0298	10
Somme	8	31.5298	84.6

Tableau V.3 : Les formules chimiques composant le monomère HEMA

$$\delta_{\text{HEMA}} = \sqrt{\frac{31529.8}{84.6}} = 19.30 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

b) *2-Hydroxybutyl métacrylate (HBMA)*

HBMA	Nombre de groupe	Δe_i (kJ/mol)	Δv_i (cm ³ /mol)
CH ₂	3	4.94	16.1
CH ₃	2	4.71	33.5
>C=	2	4.31	-5.5
-O-	1	3.35	3.8
-OH	1	0.0298	10
Somme	9	36.2398	118.1

Tableau V.4 : Les formules chimiques composant le monomère HBMA

$$\delta_{\text{HBMA}} = \sqrt{\frac{36239.8}{118.1}} = 17.51 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

c) *1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA)*

HDDA	Nombre de groupe	Δe_i (kJ/mol)	Δv_i (cm ³ /mol)
H ₂ C=	2	4.31	28.5
=C< ^H	2	4.31	13.5
O=C< ^O	2	18	18
-CH ₂ -	6	4.94	16.1
Somme	8	82.88	216.6

Tableau V.5 : Les formules chimiques composant le monomère HDDA

$$\delta_{\text{HDDA}} = \sqrt{\frac{82880}{216.6}} = 19.56 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

d) Triéthanolamine (TEOA)

TEOA	Nombre de groupe	Δe_i (kj/mol)	Δv_i (cm ³ /mol)
CH ₂	3	4.94	16.1
-OH	1	0.0298	10
-N<	1	4.19	-9
Somme	5	33.9194	117.6

Tableau V.6 : Les formules chimiques composant l'amine tertiaire la Triéthanolamine (TEOA)

$$\delta_{\text{TEOA}} = \sqrt{\frac{33919.4}{117.6}} = 16.98 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

e) l'Erythrosine

Erythrosine	Nombre de groupe	Δe_i (kj/mol)	Δv_i (cm ³ /mol)
Phénol	3	0.03194	71.4
-I	4	0.01905	31.5
>C=	2	4.31	-5.5
-CO	2	0.01737	10.8
-O-	1	3.35	3.8
Somme	12	12.17676	354.6

Tableau V.7 : Les formules chimiques composant le colorant : Erythrosine

$$\delta_{\text{Erythrosine}} = \sqrt{\frac{12176.76}{354.6}} = 5.8599 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

f) les paramètres de solubilité de système PHEMA/0.7% HDDA/Erythrosine-TEOA

HEMA : 95.93%

TEOA : 3.05%

HDDA : 0.7%

Erythrosine : 0.001%

H₂O : 0.319%

$$\Delta_{\text{PHEMA}} = \sqrt{\frac{(0.9593 \cdot 31529.8) + (0.007 \cdot 82880) + (0.0305 \cdot 33919.4) + (0.00001 \cdot 12176.76) + (0.00319 \cdot 3350)}{(0.9593 \cdot 84.6) + (0.007 \cdot 216.6) + (0.0305 \cdot 117.6) + (0.00001 \cdot 354.6) + (0.00319 \cdot 3.8)}} = 18.93 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

g) les paramètres de solubilité de système PHEMA/0.7% HDDA/Erythrosine-TEOA

HBMA : 95.93%

TEOA : 3.05%

HDDA : 0.7%

Erythrosine : 0.001%

H₂O : 0.319%

$$\Delta_{\text{PHBMA}} = \sqrt{\frac{(0.9593 \cdot 36239.8) + (0.007 \cdot 82880) + (0.0305 \cdot 33919.4) + (0.00001 \cdot 12176.76) + (0.00319 \cdot 3350)}{(0.9593 \cdot 118.1) + (0.007 \cdot 216.6) + (0.0305 \cdot 117.6) + (0.00001 \cdot 354.6) + (0.00319 \cdot 3.8)}} = 17.30 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

V.5.4.2. le paramètre de solubilité des solvants

Nous allons présenter les détails de calcul des paramètres de solubilité pour chaque solvants :

a) L'eau distillée

H ₂ O	Nombre de groupe	Δe_i (kJ/mol)	Δv_i (cm ³ /mol)
-O-	1	3.35	3.8
Somme	1	3.35	3.8

Tableau V.8 : Les formules chimiques composant du l'eau distillée

$$\delta_{\text{H}_2\text{O}} = \sqrt{\frac{3350}{3.8}} = 29.69 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

b) *Le Butanol*

Butanol	Nombre de groupe	Δe_i (kj/mol)	Δv_i (cm ³ /mol)
CH ₂	3	4.94	16.1
CH ₃	1	4.71	33.5
-OH	1	0.0298	10
Somme	5	19.5598	59.6

Tableau V.9 : Les formules chimiques composant le solvant : Butanol

$$\delta_{\text{Butanol}} = \sqrt{\frac{19559.8}{59.6}} = 18.1158 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

c) *Tétrahydrofurane(THF)*

Tétrahydrofurane	Nombre de groupe	Δe_i (kj/mol)	Δv_i (cm ³ /mol)
CH ₂	4	4.94	16.1
-O-	1	3.35	3.8
Somme	5	23.11	19.9

Tableau V.10 : Les formules chimiques composant le solvant : Tétrahydrofurane (THF)

$$\delta_{\text{THF}} = \sqrt{\frac{23110}{19.9}} = 34.07 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

d) *Le Méthanol*

Méthanol	Nombre de groupe	Δe_i (kj/mol)	Δv_i (cm ³ /mol)
CH ₃	1	4.71	33.5
-OH	1	0.0298	10
Somme	2	4.7398	43.5

Tableau V.11 : Les formules chimiques composant le solvant : Méthanol

$$\delta_{\text{Méthanol}} = \sqrt{\frac{4739.8}{43.5}} = 10.43 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

Finalement nous rassemblons tous les résultats trouvés pour les monomères, l'amine tertiaire, le colorant, le réseau synthétisé, et les solvants dans un tableau (V.12) ci-dessous :

Produits	Paramètre de solubilité ($J^{1/2}cm^{-3/2}$)
2-Hydroxyethyl méthacrylate (HEMA)	19.30
Hydroxybutyl méthacrylate (HBMA)	17.51
Heyldioldiacrylate (HDDA)	19.56
Tréthanolamine (TEOA)	16.98
Erythrosine	5.86
PHEMA/HDDA/Erythrosine-TEOA	18.93
PHBMA/HDDA/Erythrosine-TEOA	17.30
Eau distillée	29.69
Butanol	18.12
Tétrahydrofurane (THF)	34.07
Méthanol	10.43

Tableau V.12 : tableau récapitulatif des paramètres de solubilité des systèmes étudiés

V.6. Solubilité

La solubilité est approximée au carré de la différence entre le paramètre de solubilité du polymère et celui du solvant comme le montre l'équation (V.21).

$$S \approx (\delta_p - \delta_s)^2 \quad (V.21)$$

Avec :

δ_p : est le paramètre de solubilité du polymère.

δ_s : est le paramètre de solubilité du solution.

Un polymère est par définition soluble ou miscible dans un solvant si la valeur de la solubilité est proche du zéro, autrement dit un polymère est soluble dans un solvant plus que dans un autre si la valeur de la solubilité dans un cas est plus petite que dans le deuxième cas [28-34].

En utilisant l'équation (V.21) dans le calcul de la solubilité d'un réseau donné dans un solvant donné on peut dresser le tableau (V.13) des valeurs.

SOLUBILITE ($J^{1/2}cm^{-3/2}$)						
Réseau \ Solution	Méthano l	Eau distillée	Butano l	Tétrahydrofuran e	Solution(HBMA)	Solution (HEMA)
Poly(HEMA/HDDA/Erythrosin e-TEOA)	72.25	115.7 7	0.65	229.21	2.65	
Poly(HBMA/HDDA/Erythrosin e-TEOA)	47.19	153.5 1	0.67	281.23		2.65

Tableau V.13 : Solubilité des réseaux modèles de PolyHEMA, PolyHBMA/Solvant

Plus la différence entre les paramètres de solubilité (La solubilité) de chaque réseau de polymère et celle de chaque solvant est grande, plus le réseau polymère est moins soluble dans ce solvant, et vice-versa. On remarque sur le tableau (V.13) qu'une partie de ces résultats sont en accord et les courbes expérimentaux, car le réseau à base du monomère hydrophile : HEMA est très soluble en eau distillée par rapport à celui de HBMA, la solubilité calculée des deux systèmes sont bien compatible avec les résultats expérimentaux. Pour le Méthanol on sait d'après l'expérience effectuée en chapitre précédent que le réseau à base de HEMA est moins soluble par rapport à celui de HBMA, donc les calculs théoriques sont en bon accord. Ceci est dit aussi pour les IPNs, on a eu un bon gonflement de réseau de poly(HBMA) dans la solution réactive à base de HBMA.

Pour les solvants : butanol, THF et la solution réactive à base de HBMA, on remarque un désaccord avec les résultats expérimentaux,

V.7. Conclusion

Le but de ce chapitre est de savoir à quel point le modèle théorique de Fick est valable avec l'expérience, pour cela on a fait superposer les résultats expérimentaux avec les calculs effectués à partir de ce modèle théorique, on note une bonne corrélation confirmant que le phénomène du gonflement est bien régi par une loi exponentielle croissante qui tend vers un plateau représentant le maximum de gonflement du réseau de polymère. A la lumière de cette

étude, il apparaît que le modèle de diffusion de Fick dépend étroitement de l'architecture du système étudié. Ceci nous amène à conclure que le modèle de Fick est en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

Les paramètres de solubilité calculés théoriquement par la méthode de FEDORS prévoient la solubilité d'un réseau donné dans un solvant donné d'une manière qualitative. Le calcul effectué par cette méthode approximative ne permet pas d'avoir de bon accord avec tous les résultats expérimentaux.

Références bibliographiques

- [1]. <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=3336>. (mot clef : diffusion).
- [2]. F. Saulnier, thèse de doctorat de l'Université de Paris 6, (2003).
- [3]. J.B. Fourier, «Théorie analytique de la chaleur », Dover Publ., New-York, english édition, (1955).
- [4]. A. Fick, « Uber diffusion », annales en phys .170, 59, (1855).
- [5]. J.N. chvill, « Intermolecular and surface forces», Academic press London, (1985).
- [6]. F. Brochard, J.M. di Meglio, D. Quéré, P.G. de Gennes, *Langmuir*, 7 (1991) 335.
- [7]. C. Monir, « Rapport Final du studienarbeit », Laboratoire de Transformation et de vieillissement des polymères, ENSAM, Paris, (2000).
- [8]. E. Maréchal, *Techniques de l'ingénieur, plastiques et composites*, 1(1998) 1.
- [9]. P.L. Ritger, N.A. Peppas, *J. Control. Release*, 5(1987) 37.
- [10]. A.R. Berens, H.B. Hopfenberg, *Polymer*, 19 (1978) 489.
- [11]. F.M. Allan, «Handbook of solubility Parameters and Other Cohesion parameters ». Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., (1983).
- [12]. J. Hildebrand, R.L. Scott, «The solubility of nonelectrolytes», 3rdEd. Reinhold, New-York, (1950).
- [13]. J. Hildebrand, R.L. Scott, «Regular solutions», Prentice-Hall Englewood cliffs, NJ, (1962).
- [14]. D. Patterson, G. Delmas, *Dig. Fed. Soc. Paint Technol.*, 34(1962) 677.
- [15]. J. Biro, L. Zeman, and D. Patterson, *Macromolecules*, 4 (1971)30.
- [16]. C. Hansen, «solubility parameters», Handbook, CRC Press, Boca Raton, (1999).
- [17]. Crowley et al., *Journal of paint technology*, 38(1966)496.
- [18]. T.B. Nielsen, C.M. Hansen, *Polymer Testing*, 24(2005)1056.
- [19]. T. Bouchaour , Thèse de doctorat d'étatde l'Université de Tlemcen,(2003).
- [20]. J.M. Prauswitz, «Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria», Prentice-Hall, Engle wood cliffs, NJ, 269, (1969).
- [21]. C.J. Sheehan, A.L. Bisio, *Rub. Chem. And tech.*, 39(1966)149.
- [22]. U. Sieman, *Eur. Polym. J.*, 28(1992)293.

- [23]. D.M. Koenhen, C.A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19(1975)1163.
- [24]. Y.H. Inomata, S. Saito, *Macromolecules*, 25(1992)2997.
- [25]. M.S. Erogu, O. Guven, B. Baysal, *Polymer*, 38(1997)1945.
- [26]. M. Dunkel, *Z. Phys. Chem., A1*, 38(1928)42.
- [27]. R.F. Fedors, *Polymereng.Sci.*, 142(1974)147.
- [28]. Y.Meghraoui, Mémoire de magister de l'Université de Tlemcen (2005).
- [29]. K.Boudraa, Mémoire de magister de l'Université de Tlemcen (2006).
- [30]. D.W. Van Krevelen, «Properties of polymers», Ed. Elsevier, New-York 412 (1990).
- [31]. A.R.Berens, *Polymer*, 18 (1977) 697.
- [32]. K.Boudraa, T.Bouchaour, U.Machke, *Inter.Rev.Phys.*, 1 (2007) 345.
- [33]. S.Hamri, Mémoire de magister de l'Université de Tlemcen (2009).
- [34]. Y.H.Bendahma, Mémoire de magister de l'Université de Tlemcen (2010).

CHAPITRE VI

Optimisation du gonflement des réseaux polyacryliques dans des solvants isotropes

CHAPITRE VI

Optimisation du gonflement des réseaux polyacryliques dans des solvants isotropes

Avant-propos : Pour des raisons de commodité et de coût, de nombreux phénomènes scientifiques sont étudiés, non plus via l'expérimentation physique, mais à l'aide de méthodes de prédiction notamment par la méthode des plans d'expériences (MPE) [1-4]. Dans ce chapitre, on présente cette méthode qui consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs à chaque essai. Ceci va permettre de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en augmentant le nombre de facteurs étudiés, en détectant les interactions entre les facteurs et les optimaux par rapport à une réponse, nous appliquons cette méthode sur l'étude des réseaux polyacryliques pour voir les facteurs les plus influents (étude de screening) sur le taux de gonflement des réseaux de polymères réticulés et interpénétrés (RIP) (en anglais : IPN).

« Un bon livre est un jardin que l'on transporte avec soi »

Proverbe arabe

VI.1. Introduction

Les méthodes rigoureuses d'expérimentation, basées sur l'utilisation des plans d'expériences, sont dues aux travaux de Sir Ronald Fisher (1890-1962). Ce brillant mathématicien, très productif dans le domaine de la Statistique, a été amené à s'intéresser aux techniques d'expérimentation suite à son emploi, en 1919, à la "Rothamsted Experimental Station", centre de recherche agronomique situé au nord de Londres. Il cherche alors à augmenter les rendements agricoles en combinant divers types d'engrais, de variétés végétales, de méthodes de cultures, de types de sols, *etc.* Face à l'impossibilité de réaliser la totalité des expériences ceci l'amène à proposer des configurations expérimentales basées sur des modèles statistiques rigoureux (tels que les carrés latins). Ceci constitue le point de départ de la méthode théorique des plans d'expériences. Un célèbre ouvrage sur le sujet a été publié en 1935 [5].

La méthode des plans d'expériences (MPE) est un ensemble homogène d'outils et de méthodes algébro-statistiques visant à établir et analyser les relations existant entre les grandeurs étudiées (réponses) et leurs sources de variations supposées (facteurs). Cette analyse peut être qualitative : étude du 'screening' (détermination des facteurs influents) ou quantitative : méthodologie des surfaces de réponses (variation des réponses en fonction des facteurs influents). Elle a pour but la détermination de modèles mathématiques approchés des réponses exprimées en fonction des facteurs.

Divers chercheurs ont par la suite marché dans les traces de Fisher afin de promouvoir et développer l'utilisation des techniques de planification expérimentales dans des domaines autres que l'agronomie. Dès les années 50 les travaux de Box et de ses collaborateurs [6] principalement sur les surfaces de réponse, ont entraîné bon nombre d'applications pratiques.

De nombreux chercheurs contemporains [7-16] ont continué le développement de cette branche de la Statistique dans des voies diverses et variées : adaptation des plans d'expériences pour les problèmes de mélanges, introduction d'effets de blocs, utilisation de modèles non-linéaires, utilisation de modèles contenant des effets de voisinage, plans d'expériences, pour expériences simulées, *etc.*

Comme nous avons vu dans le chapitre IV, les paramètres qui agissent sur le gonflement des réseaux de polymères réticulés et interpénétrés (RIP) (en anglais : IPN), sont la nature du solvant, la composition chimique, la densité de réticulation, la température et le pH de milieu. Dans ce chapitre, ces paramètres sont étudiés à l'aide de la méthode des plans d'expériences (MPE) et plus particulièrement la technique de 'screening' qui permet de déterminer, parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse. On procède ainsi implicitement à une simplification du problème. Ça nous permet aussi d'identifier les interactions de facteurs qui auront une influence significative sur le taux de gonflement des réseaux de polymères réticulés et interpénétrés (RIP) (en anglais : IPN).

VI.2. Principe et terminologie

La méthode des plans d'expériences (MPE) cherche à déterminer une relation entre deux types de grandeurs :

- **La réponse** : qui correspond à la grandeur physique étudiée.
- **Les facteurs** : qui correspondent aux grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur et sensées influencer sur les variations de la réponse.

La méthode des plans d'expériences peut être utilisée dans deux types d'investigations :

- Les études de criblage ou 'screening'.
- Les études de surface de réponse (MSR).

La technique de 'screening' permet de déterminer, parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse. En plus des facteurs influents il est également possible d'identifier les interactions de facteurs qui auront une influence significative sur la réponse.

La méthode des surfaces de réponses (MSR) a pour but d'explorer les relations entre les variables dépendantes et indépendantes impliquées dans une expérience. Elle est due aux travaux de 1951 de George Box et K.B. Wilson [17]. L'idée principale de leur méthode est l'utilisation d'une séquence d'expériences. Box et Wilson suggèrent d'utiliser un modèle à polynôme de second degré, mais concèdent que ce modèle n'est qu'une approximation. Toutefois, ce dernier a l'avantage d'être facile à estimer et à appliquer, même lorsque l'information disponible sur les processus en cours est minime.

Avec les plans d'expériences on obtient le maximum de renseignements avec le minimum d'expériences. La compréhension de la méthode des plans d'expériences s'appuie sur deux

notions essentielles, celle **d'espace expérimental** et celle de **modélisation mathématique** des grandeurs étudiées.

VI.2.1. Les différents types de facteurs

La construction des plans et l'interprétation des résultats dépendent en grande partie des types de facteurs rencontrés dans l'étude. On distingue plusieurs types de facteurs. Nous retiendrons les types de facteurs suivants : les facteurs continus, les facteurs discrets, les facteurs ordonnables, les facteurs booléens.

a. Facteurs continus

La pression est un exemple de facteur continu. Dans un intervalle de pression donné, on peut choisir toutes les valeurs possibles. Il en est de même d'une longueur, d'une concentration ou d'une température. Les valeurs prises par les facteurs continus sont donc représentées par des nombres continus.

b. Facteurs discrets

Au contraire, les facteurs discrets ne peuvent prendre que des valeurs particulières. Ces valeurs ne sont pas forcément numériques : on peut représenter un facteur discret par un nom, une lettre, une propriété ou même par un nombre qui n'a alors en soi aucune valeur numérique mais qu'une signification de repère. Par exemple, on peut s'intéresser aux couleurs d'un produit : bleu, rouge et jaune sont des facteurs discrets.

c. Facteurs ordonnables

Il s'agit de facteurs discrets que l'on peut mettre dans un ordre logique. Par exemple, grand, moyen, petit, ou encore premier, deuxième, troisième et quatrième.

d. Facteurs booléens

Les facteurs booléens sont des facteurs discrets qui ne peuvent prendre que deux valeurs : haut ou bas, ouvert ou fermé, blanc ou noir etc. La frontière est parfois floue entre ces différents types de facteurs. Une couleur, facteur apparemment discret, peut être transformée en grandeur ordonnable et même continue si l'on introduit la notion de longueur d'onde. Un facteur continu, comme la vitesse, peut être transformé en facteur ordonnable ou discret : rapide et lent, ou vitesse A et vitesse B. Cette possibilité n'est pas un inconvénient, c'est une souplesse supplémentaire dont l'expérimentateur pourra tirer avantage au moment de l'interprétation [18].

VI.2.2. Notion d'espace expérimental

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables. Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot facteur. La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté (Figure VI.1). La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut [1].

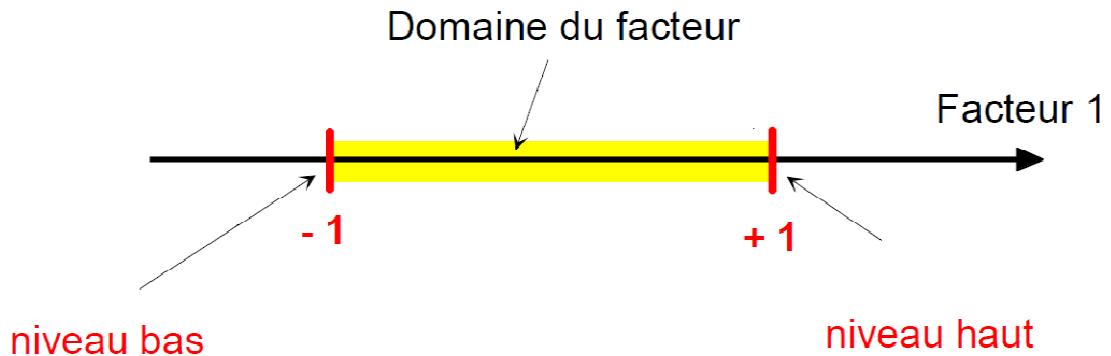


Figure VI.1 : Le niveau bas du facteur est noté par - 1 et le niveau haut par +1. Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut.

L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur. On a l'habitude de noter le niveau bas par -1 et le niveau haut par $+1$.

S'il y a un second facteur, il est représenté, lui aussi, par un axe gradué et orienté. On définit, comme pour le premier facteur, son niveau haut, son niveau bas et son domaine de variation. Ce second axe est disposé orthogonalement au premier. On obtient ainsi un repère cartésien qui définit un espace euclidien à deux dimensions. Cet espace est appelé l'espace expérimental (Figure VI.2).

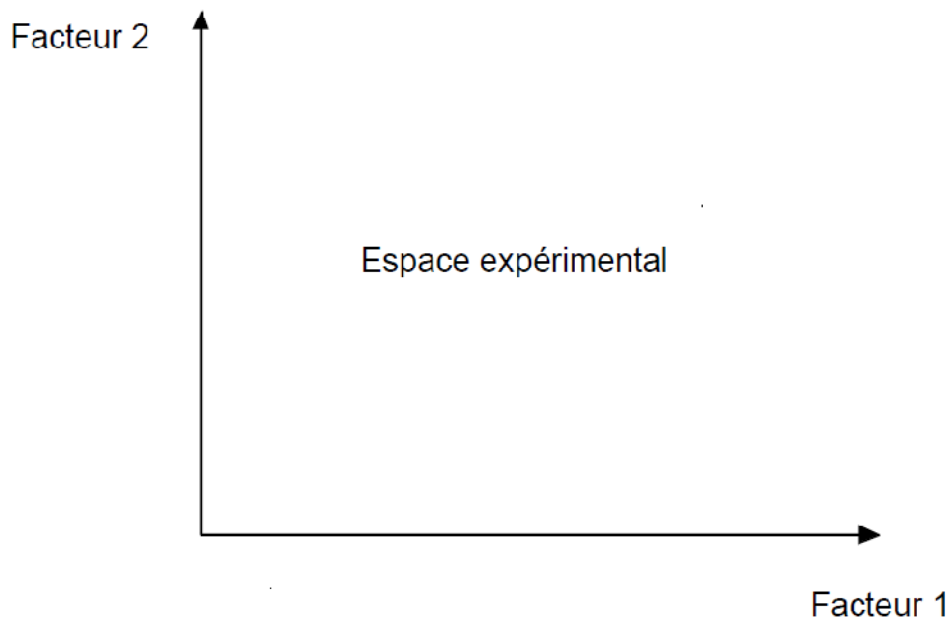


Figure VI.2 : Chaque facteur est représenté par un axe gradué et orienté. Les axes des facteurs sont orthogonaux entre eux. L'espace ainsi défini est l'espace expérimental.

Le niveau x_1 du facteur 1 et le niveau x_2 du facteur 2 peuvent être considérés comme les coordonnées d'un point de l'espace expérimental (Figure VI.3). Une expérience donnée est alors représentée par un point dans ce système d'axes. Un plan d'expériences est représenté par un ensemble de points expérimentaux.

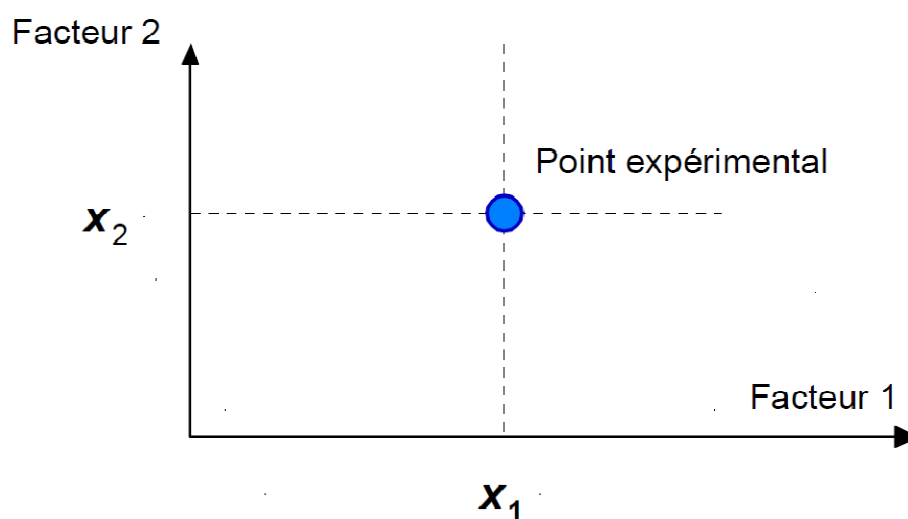


Figure VI.3 : Dans l'espace expérimental, les niveaux des facteurs définissent des points expérimentaux.

Le regroupement des domaines des facteurs définit **le domaine d'étude**. Ce domaine d'étude est la zone de l'espace expérimental choisie par l'expérimentateur pour faire ses essais. Une étude, c'est-à-dire plusieurs expériences bien définies, est représentée par des points répartis dans le domaine d'étude (Figure VI.4).

Cette façon de représenter une expérimentation par des points dans un espace cartésien est une représentation géométrique de l'étude, les définitions qui ont été données s'appliquent bien aux variables continues [1,2].

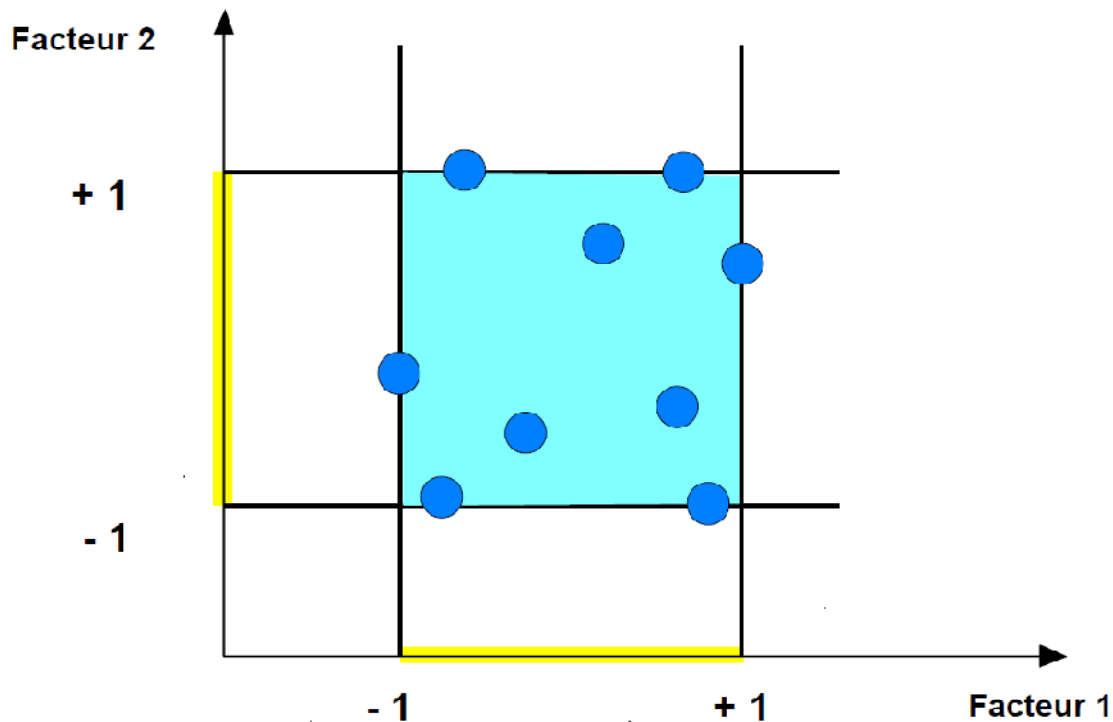


Figure VI.4 : Les points expérimentaux sont disposés dans le domaine d'étude défini par l'expérimentateur.

VI.2.3. Notion de surface de réponse

Les niveaux x_i représentent les coordonnées d'un point expérimental et y est la valeur de la réponse en ce point. On définit un axe orthogonal à l'espace expérimental et on l'attribue à la réponse. La représentation géométrique du plan d'expériences et de la réponse nécessite un espace ayant une dimension de plus que l'espace expérimental. Un plan à deux facteurs utilise un espace à trois dimensions pour être représenté : une dimension pour la réponse, deux dimensions pour les facteurs.

A chaque point du domaine d'étude correspond une réponse. A l'ensemble de tous les points du domaine d'étude correspond un ensemble de réponses qui se localisent sur une surface appelée la surface de réponse (Figure VI.5).

Le nombre et de l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à obtenir la meilleure précision possible sur la surface de réponse tout en limitant le nombre d'expériences [1,18].

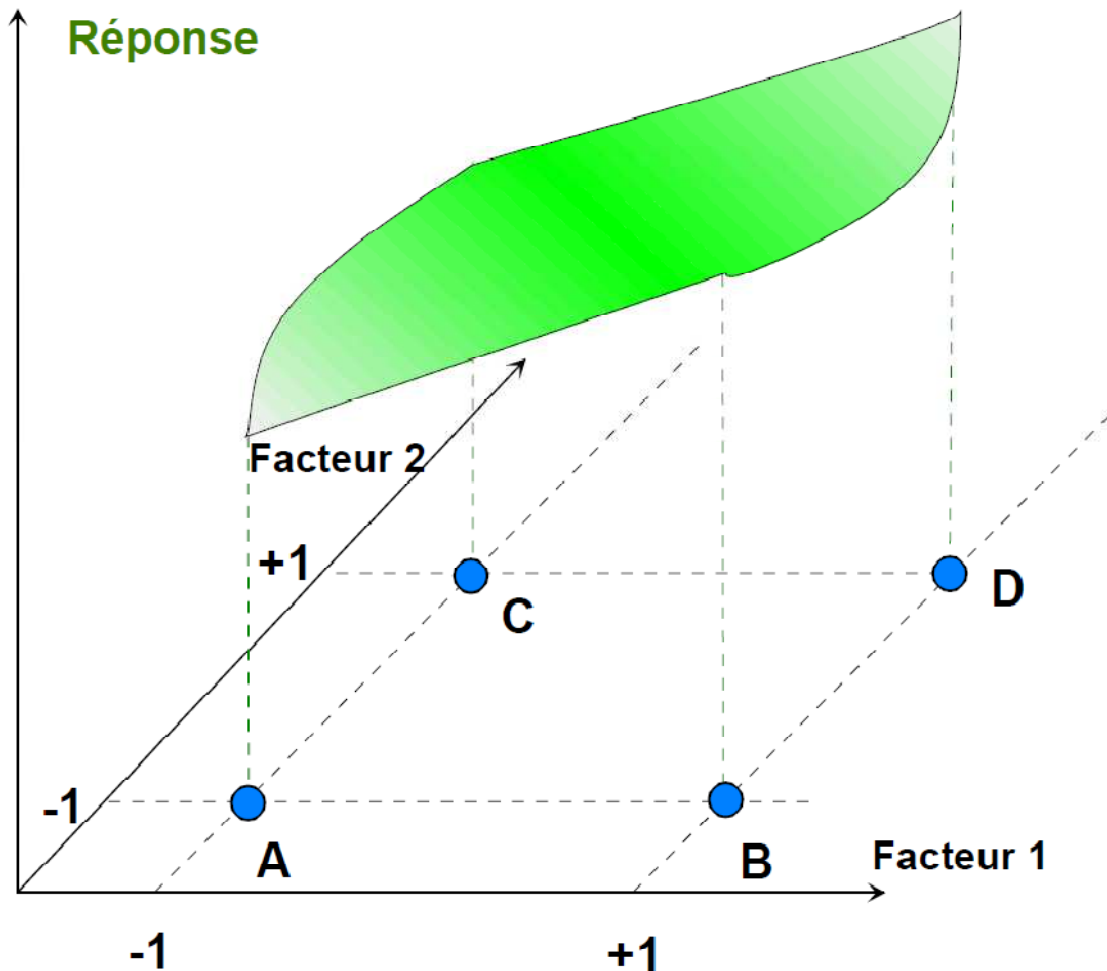


Figure VI.5 : Les réponses associées aux points du domaine d'étude forment la surface de réponse. Les quelques réponses mesurées aux points du plan d'expériences permettent de calculer l'équation de la surface de réponses.

VI.3. Modélisation mathématique

VI.3.1. Matrice composite

Les méthodes d'optimisation par surface de réponses, comme les matrices composites, permettent de relier un modèle expérimental à un modèle mathématique qui rend compte des expériences réalisées, mais qui possède également des qualités dites prévisionnelles. A partir de ce modèle mathématique, il sera possible de déterminer une valeur de la réponse en un point où aucune expérience n'a été réalisée.

A partir de k facteurs, ou variables X_1, X_2, \dots, X_k et d'une mesure y appelée réponse, on obtient un modèle mathématique de la forme :

$$y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_k) \quad (\text{VI. 1})$$

Ce modèle mathématique est basé sur une fonction polynômiale qui nous permet d'obtenir des surfaces de réponses. Le modèle mathématique, pour les plans factoriels utilisés dans les matrices composites, est le suivant :

$$y = a_0 + \sum_i a_i X_i + \sum_{ij} a_{ij} X_i X_j \quad (\text{VI. 2})$$

VI.3.2. Construction de la matrice

La matrice composite comprend trois blocs dont le premier est composé d'une matrice factorielle complète ou fractionnaire. Dans cette étude, on utilise une factorielle complète. Le second bloc est une matrice en étoile et le dernier est une matrice au centre du domaine.

VI.3.2.1. Matrice factorielle complète

La matrice factorielle complète (MFC) est de type 2^k , où k représente le nombre de facteurs à étudier, 2 est le nombre de niveaux pris par chacun des facteurs : -1 ou $+1$, tandis que 2^k indique le nombre d'expériences à réaliser.

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

On obtient alors une matrice en variables codées (formée seulement des signes $-$ et $+$) (voir tableau VI.1): Pour avoir la matrice en variables naturelles, on remplace chaque ($+$) ou ($-$) par les données expérimentales.

A partir des MFC, on détermine les effets relatifs à chaque facteur, mais également les effets d'interaction entre facteurs. A la matrice d'expériences (matrice des facteurs X_1, X_2 , etc.), on

fait correspondre la matrice des effets (matrice des facteurs et matrice des interactions X_1X_2, X_1X_3 etc.). Pour obtenir les signes des colonnes d'interactions, il suffit de multiplier les colonnes des effets principaux correspondant [19].

N° Essai	X_1	X_2	X_1X_2	Réponse (y)
1	-	-	+	y_1
2	+	-	-	y_2
3	-	+	-	y_3
4	+	+	+	y_4

Tableau VI.1 : Exemple d'une MFC à deux facteurs avec interaction, (y :est la réponse).

- **Exemple :**

- a. Plan à deux facteurs

Pour deux facteurs, le domaine d'étude est un carré. Par exemple, le tableau VI.1 représente un plan factoriel complet à deux facteurs. Le modèle mathématique postulé est un modèle du premier degré par rapport à chaque facteur :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 \quad (\text{VI. 3})$$

- y est la réponse
- x_i représente le niveau attribué au facteur i (avec $i=1,2$).
- a_0 est la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude.
- a_1 est l'effet (ou effet principal) du facteur 1.
- a_2 est l'effet (ou effet principal) du facteur 2.
- a_{12} est l'interaction entre les facteurs 1 et 2.

- b. Calcul des coefficients et interprétation

Les quatre points d'expériences apportent quatre équations :

$$\begin{cases} y_1 = a_0 + a_1x_{1,-1} + a_2x_{2,-1} + a_{12}x_{1,-1}x_{2,-1} \\ y_2 = a_0 + a_1x_{1,+1} + a_2x_{2,-1} + a_{12}x_{1,+1}x_{2,-1} \\ y_3 = a_0 + a_1x_{1,-1} + a_2x_{2,+1} + a_{12}x_{1,-1}x_{2,+1} \\ y_4 = a_0 + a_1x_{1,+1} + a_2x_{2,+1} + a_{12}x_{1,+1}x_{2,+1} \end{cases} \quad (\text{VI. 4})$$

La résolution de ce système donne la valeur des coefficients :

$$\begin{cases} \hat{a}_0 = (+y_1 + y_2 + y_3 + y_4)/4 \\ \hat{a}_1 = (-y_1 + y_2 - y_3 + y_4)/4 \\ \hat{a}_2 = (-y_1 - y_2 + y_3 + y_4)/4 \\ \hat{a}_{12} = (+y_1 - y_2 - y_3 + y_4)/4 \end{cases} \quad (\text{VI.5})$$

Signification de \hat{a}_0 :

Si l'on donne à x_1 et à x_2 la valeur zéro, on définit le centre du domaine d'étude la relation (VI.3) devient alors : $y_0 = +\hat{a}_0$

Le coefficient a_0 est la valeur calculée de la réponse au centre du domaine d'étude.

Signification de \hat{a}_1 :

Plaçons nous maintenant au niveau moyen du facteur (2), pour cela donnons la valeur zéro à x_2 , la relation (VI.3) devient : $y = +\hat{a}_0 + \hat{a}_1 x_1$

Cette relation permet de tracer l'évolution de la réponse prédite dans un plan de coupe $x_2=0$ (figure VI.6). L'effet du facteur (1) apparaît comme la variation de la réponse quand on passe du niveau zéro au niveau haut du facteur (1).

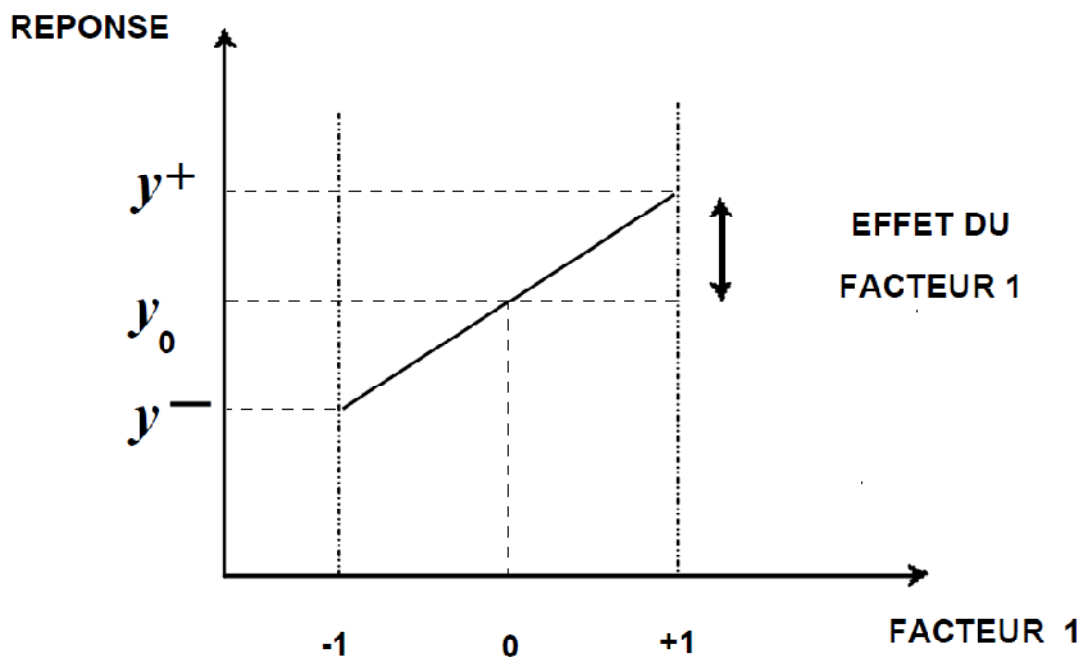


Figure VI.6 : Dans le plan moyen du facteur 2, l'effet du facteur 1 est la variation de la réponse entre le centre du domaine d'étude et le niveau haut du facteur 1.

Signification de \hat{a}_{12} :

La relation \hat{a}_{12} du système d'équations (VI.5) peut s'écrire :

$$\hat{a}_{12} = 1/2 [1/2(y_4 - y_3) - 1/2(y_2 - y_1)] = 1/2 [y_4 - y_3 - y_2 + y_1]$$

L'interaction apparaît comme la demi différence entre l'effet du facteur (1) au niveau haut du facteur (2) (effet noté ef^+) et l'effet du facteur (1) au niveau bas du facteur (2) (effet noté ef^-). Elle traduit une variation de l'effet d'un facteur en fonction du niveau d'un autre facteur. L'interaction \hat{a}_{12} entre les deux facteurs (1) et (2) est une interaction d'ordre 2 [18].

VI.3.2.2. Matrice en étoile

On étudie, pour cette matrice, les niveaux $-\alpha$ et $+\alpha$ pour chacun des facteurs, les niveaux des autres facteurs étant au centre du domaine, c'est-à-dire au niveau 0. La valeur de α étant la racine quatrième de N_F .

Exemple pour deux facteurs :

X_1	X_2
$-\alpha$	0
$+\alpha$	0
0	$-\alpha$
0	$+\alpha$
0	0
0	0

Tableau VI.2 : Exemple d'une matrice en étoile pour deux facteurs

VI.3.2.3. Matrice centre du domaine

Cette matrice n'est composée que de 0. Le zéro ne signifie pas que les valeurs sont égales à zéro. Il représente le niveau du facteur, comme les signes (-) ou (+) précédemment. Le niveau zéro est le centre du domaine, c'est-à-dire le centre des niveaux -1 et +1[20,21].

Exemple :

X_1	X_2
0	0
0	0
0	0

Tableau VI.3 : Exemple d'une matrice au centre du domaine

VI.3.3. Utilité de la matrice composite

La matrice composite permet de vérifier le critère de reproductibilité; expériences répétées dans les mêmes conditions. Elle est plus complète qu'une matrice factorielle, parce qu'on s'éloigne du domaine expérimental qu'elle impose. En effet, les valeurs $-\alpha$ et $+\alpha$ sont en dehors du domaine $[-1 ; +1]$ qui définit la MFC.

Le modèle mathématique associé aux matrices composites est une fonction polynomiale de degré 2. Cela permet d'obtenir des surfaces de réponses avec des extremums. Avec ces matrices composites on peut alors déterminer l'optimum d'un processus donné. Ce sont des matrices qui permettent de cibler l'optimum recherché, mais également d'appréhender la notion de reproductibilité [22-25].

VI.4. Application à l'étude du taux de gonflement

VI.4.1. Cas des facteurs quantitatifs (pH, masse de la solution réactive)

a. Description de l'étude

Les réseaux de polymères interpénétrés sont une nouvelle classe de mélanges de polymères composés de polymères réticulés. Ils sont constitués au moins de deux réseaux réticulés ou plus. Dans la deuxième partie du chapitre IV, nous avons fait une étude fondamentale de gonflement des réseaux de polymères réticulés dans les solutions réactives contenant les mélanges : monomères/agent réticulant/colorant /amine tertiaire, ça nous a permis de synthétiser des réseaux de polymères interpénétrés (RIP)(IPN en anglais) et étudier l'influence de pH sur le taux de gonflement pour les deux systèmes à base de monomères : (HEMA, HBMA).

- *Le réseau de polymère interpénétré est préparé comme suit :*

Le réseau réticulé Poly(HBMA/HDDA) est gonflé dans **une solution réactive** contenant : (HEMA/HDDA/ photoinitiateur), le taux de gonflement du réseau réticulé poly(HBMA/HDDA) enregistré à l'équilibre est 128% (voir la figure IV.1, partie II du chapitre IV), donc le réseau réticulé a absorbé 1.52g de la solution réactive (figure VI.7). On fait par la suite exposer le mélange gonflé à l'UV (lampe UV de type Philips TL08, $\lambda=350\text{nm}$, $I_0=1.5 \text{ mw/cm}^2$). Le temps d'exposition est fixé à 35minutes, environ 20minutes sont suffisantes pour compléter la conversion de tous les monomères. Le nouveau réseau synthétisé est désigné par IPN(1) (voir partie II du chapitre IV).

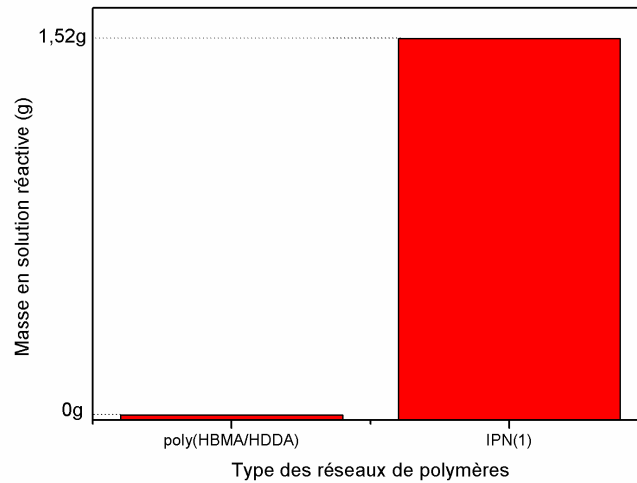


Figure VI.7 : diagramme montre la masse de la solution réactive (HEMA/HDDA/ photoinitiateur) absorbé par le réseaux réticulé poly(HBMA/HDDA) en donnant un réseau interpénétré IPN(1).

Remarque : la solution réactive contient (HEMA/HDDA/ photoinitiateur : Erythrosine-Triéthanolamine).

On veut étudier les effets des deux facteurs le pH et la masse de la solution réactive absorbée par le réseau réticulé Poly(HBMA/HDDA), parce que le gonflement de ce dernier peut répondre aux variations du pH (acide et basique) et quand il absorbe 1.52g de la solution réactive et le mettre sous l'UV (devient IPN), il l'aura forcément une autre réponse vis-à-vis la variation du pH.

Dans ce cas les facteurs et le domaine d'étude sont comme suit :

- **Facteur 1 :** masse en solution réactive (g) entre 0g et 1.52g.
- **Facteur 2 :** pH du milieu entre 2 et 11.
- **La réponse :** est le taux de gonflement à l'équilibre (%).

Nous avons deux facteurs quantitatifs donc un plan factoriel complet à deux niveaux est approprié pour cette étude (voir tableau VI.4). Ces plans possèdent un nombre de niveaux limité à deux pour chaque facteur. Toutes les combinaisons de niveaux sont effectuées au cours de l'expérimentation. Ces plans peuvent être utilisés indistinctement pour les variables continus et pour les variables discrètes.

N° essai	Facteur (1)	Facteur (2)
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+

Tableau VI.4 :une MFC à deux facteurs.

Pour deux facteurs, le domaine d'étude est un carré. Par exemple, le tableau (VI.4) représente un plan factoriel complet à deux facteurs. On démontre que les meilleurs emplacements des points d'expériences sont situés aux sommets du domaine d'étude (figure VI.8).

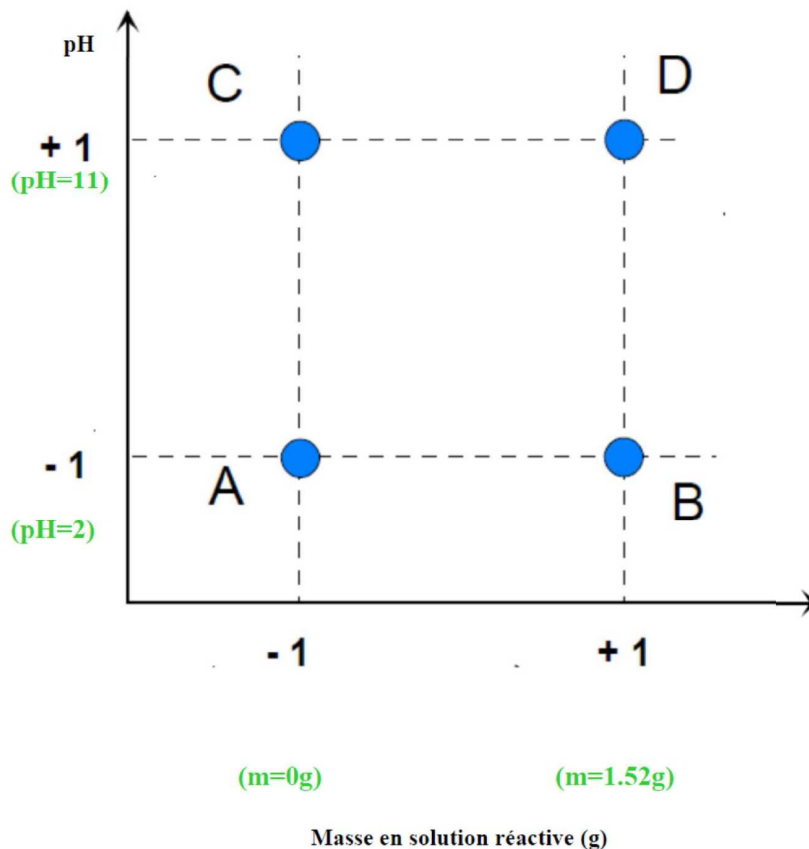


Figure VI.8 : Les meilleurs emplacements des points expérimentaux sont les sommets du domaine d'étude lorsque le modèle postulé est du premier degré.

b. Représentation de l'étude sous forme de tableau

Les représentations géométriques sont commodes et très parlantes mais dès que le nombre de facteurs est supérieur à trois, elles ne peuvent plus être employées. Pour les espaces

multidimensionnels, on adopte une représentation en forme de tableau. Pour montrer la correspondance entre les deux représentations, géométrique et tableau, nous allons expliquer la construction du tableau rassemblant les expériences du plan 2^2 associé à la figure précédente (Figure VI.8).

Ce tableau comprend trois colonnes, la première identifie les essais, la seconde et la troisième indiquent les coordonnées des points d'expériences. L'essai n°1 est celui pour lequel les deux facteurs étudiés sont aux niveaux bas : 0g (ou - 1 en unités codées) et pH=2 (ou - 1 en unités codées). Cet essai n°1 correspond au point A de la Figure VI.8. L'essai n°2 est celui pour lequel le premier facteur est fixé au niveau haut : 1.52g (ou +1 en unités codées) et le second facteur est fixé au niveau bas : pH=2 (ou - 1 en unités codées). Cet essai n°2 correspond au point B.

Ce tableau s'appelle **Tableau d'expérimentation** s'il est construit avec les unités physiques habituelles (Tableau VI.5) et **Plan d'expériences** s'il emploie les unités codées [1] (Tableau VI.6). Dans ce dernier cas, on rappelle la signification des unités codées en indiquant, pour chaque facteur, leurs valeurs en unités physiques habituelles en bas du tableau.

N° essai	Masse en solution réactive (g)	pH
1	0	2
2	1.52	2
3	0	11
4	1.52	11

Tableau VI.5 : Tableau d'expérimentation (unités courantes).

La représentation qui utilise les unités codées est plus générale que celle qui emploie les unités physiques habituelles. C'est celle qui est le plus souvent adoptée et c'est celle que nous utiliserons par la suite.

N° essai	Masse en solution réactive (g)	pH
1	-	-
2	+	-
3	-	+
4	+	+
Niv -1	Masse en solution réactive =0g	pH=2
Niv +1	Masse en solution réactive =1.52g	pH=11

Tableau VI.6: Plan d'expériences (unités codées).

Les représentations géométriques et les représentations par tableaux sont équivalentes. Les tableaux (ou matrices) présentent l'avantage de pouvoir être utilisés quel que soit le nombre de

facteurs, c'est-à-dire quel que soit le nombre de dimensions de l'espace expérimental. Il est utile de savoir passer d'une représentation à l'autre pour bien interpréter les résultats des plans d'expériences.

c. Présentation des résultats d'essais

A chaque essai, nous mesurons la réponse qu'on a choisie. Par exemple, la réponse de l'essai n° 1 est y_1 . Celle de l'essai n° 2 est y_2 , et ainsi de suite. Un plan factoriel complet 2^2 est défini par le Tableau VI.6. Les résultats expérimentaux sont consignés dans la colonne "Réponse" (Tableau VI.7).

N° essai	Facteur (1) : Masse en solution réactive (g)	Facteur (2) : pH	Réponse
1	-	-	$y_1=28.28$
2	+	-	$y_2=30.84$
3	-	+	$y_3=23.33$
4	+	+	$y_4=15.05$
Niv -1	Masse en solution réactive =0g	pH=2	
Niv +1	Masse en solution réactive =1.52g	pH=11	

Tableau VI.7 : Plan d'expériences et résultats expérimentaux.

d. Interprétation

Les calculs sont effectués suivant les relations du système d'équations (VI.5).

Effet	Valeur
Moyenne	24.38
Effet du facteur(1)	-1.43
Effet du facteur(2)	-5.19
Interaction	-2.71

Tableau VI.8 : Tableau des effets.

L'effet de pH est de -5.19%, c'est un effet négatif pour un passage d'un pH=6.5 à un pH=11 (Figure VI.9, Tableau VI.9). On peut donc améliorer le taux de gonflement en diminuant le pH du milieu (en passant d'un pH neutre vers un pH acide).

L'effet de la masse en solution réactive est de -1,43%, c'est un effet négatif pour une variation de 0.76g à 1.52g en solution réactive. Il en résulte qu'il faut baisser la masse en solution réactive pour améliorer le taux de gonflement.

Il est très clair que l'effet du pH est plus significatif par rapport à celui de la masse de la solution réactive.

Facteurs	Niveaux du facteur		
	-1	0	+1
pH	2	6.5	11
Masse en solution réactive (g)	0	0.76	1.52

Tableau VI.9 : les deux facteurs avec leurs différents niveaux

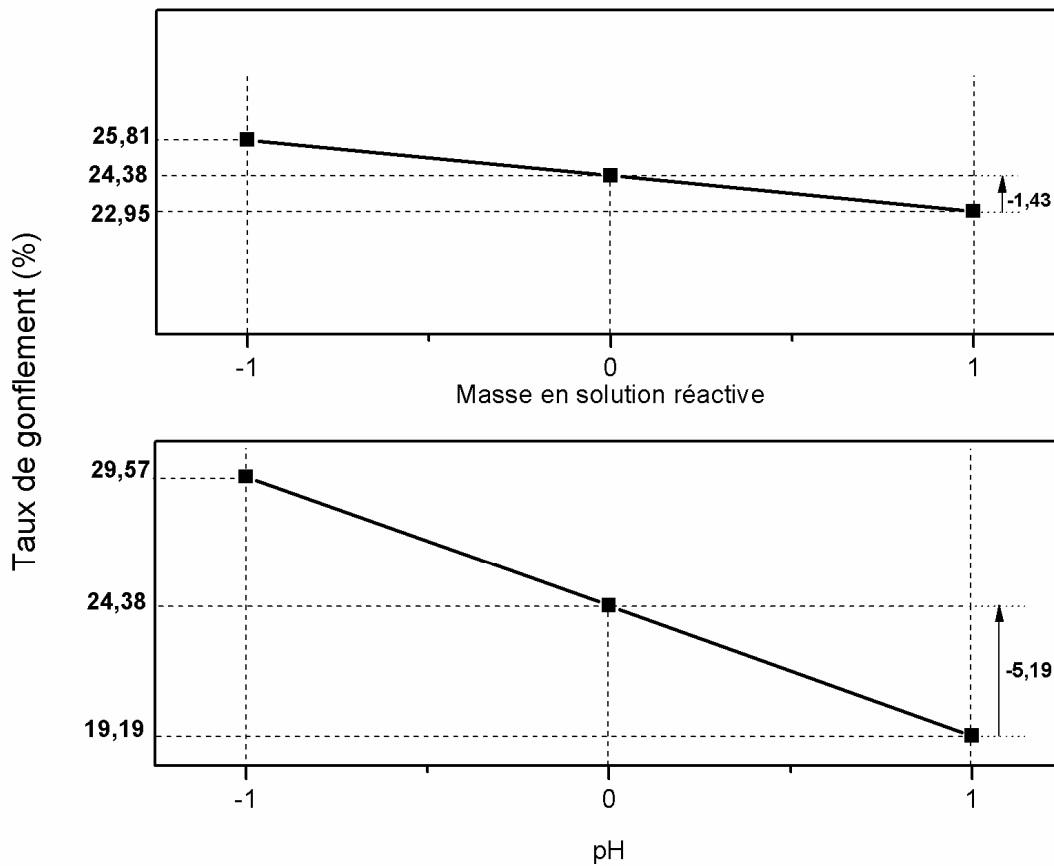


Figure VI.9 : Effets du pH du milieu et de la masse de la solution réactive sur le taux de gonflement.

Si l'on veut un taux de gonflement important, il faut travailler à un pH acide (pH=2) (niveau bas) et avec un réseau qui n'a rien absorbé en solution réactive (niveau bas). Pour obtenir un taux de gonflement très faible, il faut travailler avec un pH basique (pH=11)(niveau haut) et avec un réseau IPN qui a absorbé 1.52g en solution réactive (niveau haut).

VI.4.2. Cas des facteurs mixtes (pH, type d'IPN)

a. Description de l'étude

Il est classique de transformer des facteurs qualitatifs en facteurs quantitatifs à l'aide d'un codage approprié (par exemple en affectant la valeur -1 pour l'IPN(1) et la valeur +1 pour l'IPN(2) dans le cas du facteur : type d'IPN).

Lorsqu'un facteur varie on dit qu'il change de niveau (pour un facteur quantitatif). Pour un facteur qualitatif « type d'IPN », on dit qu'il change de modalité [13].

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

On fait varier deux facteurs, le pH et le type de l'IPN. Donc la MFC comportera $2^2 = 4$ expériences.

- **Facteur 1** : Type de l'IPN, entre IPN(1) et IPN(2) (voir la synthèse en chapitre IV).
- **Facteur 2** : pH du milieu entre 2 et 11.
- **La réponse** : est le taux de gonflement à l'équilibre (%).

b. Présentation des résultats d'essais

A chaque essai, on mesure la réponse qu'on a choisie. Par exemple, la réponse de l'essai n° 1 est y_1 . Celle de l'essai n° 2 est y_2 , et ainsi de suite. Les résultats expérimentaux sont consignés dans la colonne "Réponse" (Tableau VI.10).

N° essai	Facteur (1) : Type de l'IPN	Facteur (2) : pH	Réponse
1	-	-	$y_1=30.84$
2	+	-	$y_2=51.15$
3	-	+	$y_3=15.05$
4	+	+	$y_4=56.29$
Niv -1	IPN(1)	pH=2	
Niv +1	IPN(2)	pH=11	

Tableau VI.10 : plan d'expériences pour deux facteurs (type de l'IPN et le pH de milieu).

Les calculs sont effectués suivant les relations du système d'équations (VI.5).

Effet	Valeur
Moyenne	38.33
Effet du facteur(1)	15.38
Effet du facteur(2)	22.91
Interaction	5.23

Tableau VI.11 : Tableau des effets.

L'effet de pH sur le gonflement est de 22,91% pour un passage d'un pH=6,5 à un pH=11 (Figure VI.10, tableau VI.11). On peut donc améliorer le taux de gonflement en augmentant le pH du milieu d'un pH neutre vers un pH basique.

L'effet de type de l'IPN sur le taux de gonflement est de 15,38%. Il en résulte qu'il faut choisir le réseau interpénétré (IPN2) pour améliorer le taux de gonflement.

On peut conclure que l'effet du facteur pH est plus significatif par rapport à celui de type d'IPN.

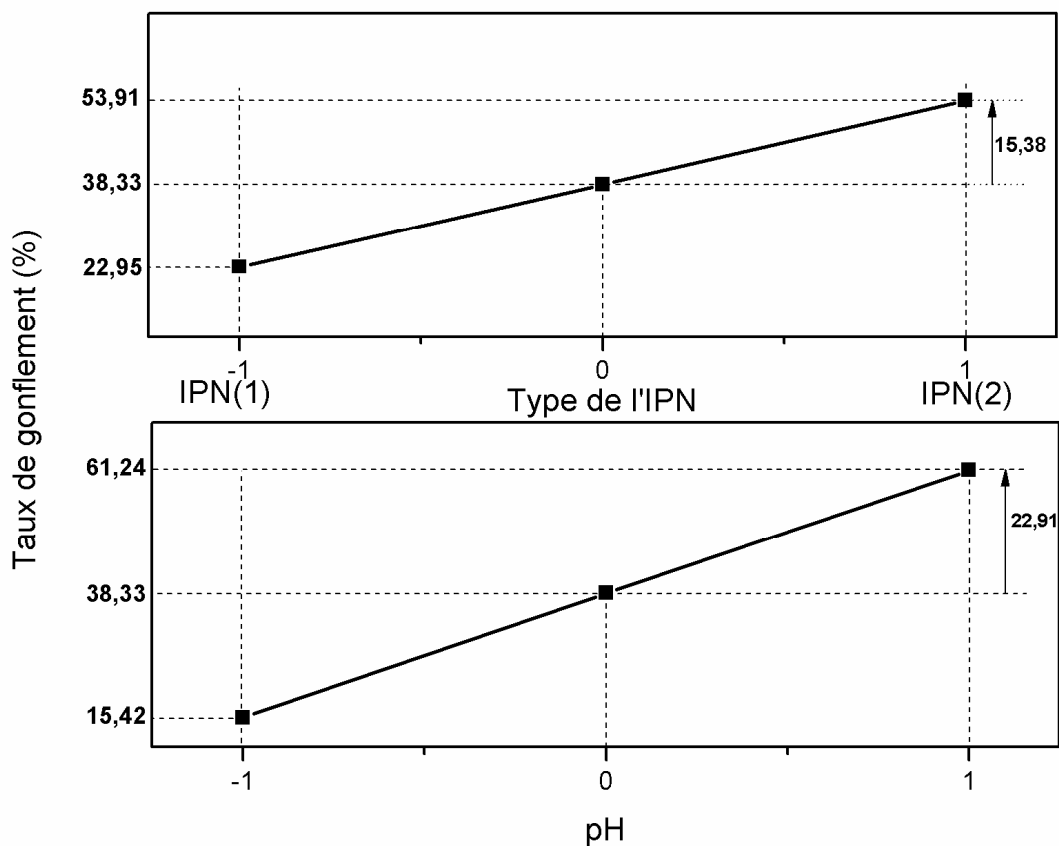


Figure VI.10 : les effets principaux des deux facteurs.

Si l'on veut un taux de gonflement important, il faut travailler à un pH basique (pH=11) (niveau haut) et avec le réseau de polymère interpénétré IPN(2) (niveau haut). Pour obtenir un taux de gonflement très faible, il faut travailler avec un pH acide (pH=2)(niveau bas) et avec le réseau de polymère interpénétré IPN(1)(niveau bas).

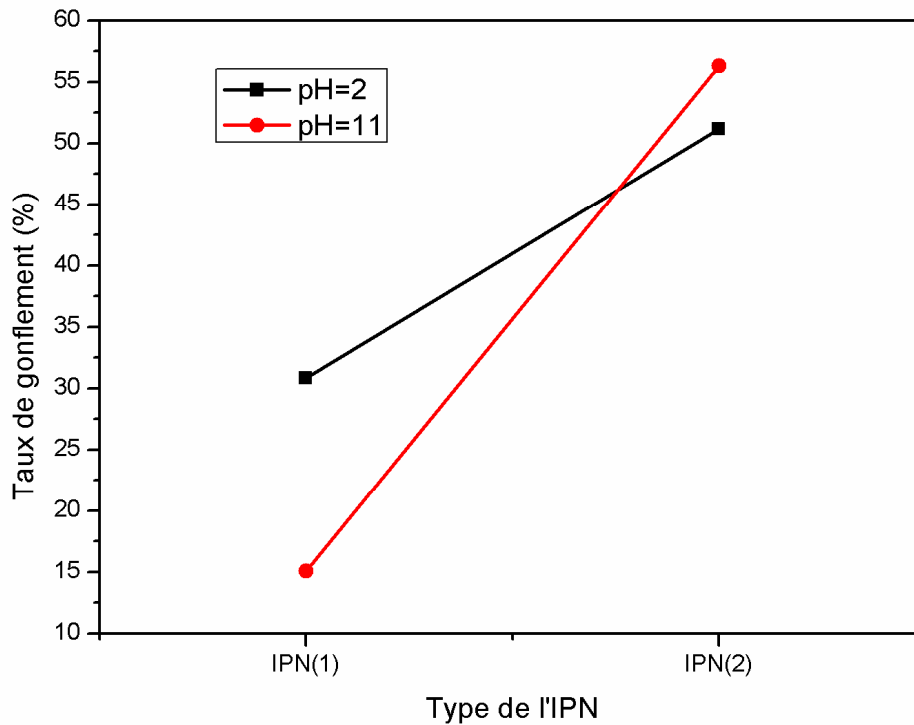


Figure VI.11 : l'effet de l'interaction des deux facteurs.

L'intersection entre les deux courbes sur la figure VI.11 montre que l'effet de pH sur les deux réseaux interpénétrés est inverse : en effet en augmentant le pH le taux de gonflement de l'IPN1 diminue. D'autre part, le taux de gonflement est proportionnel au pH pour l'IPN2.

On remarque aussi que l'effet du pH sur le réseau IPN1 est significatif par rapport à celui de l'IPN2 (écarts).

VI.4.3. Cas des facteurs qualitatifs (nature du polymère et du solvant)

a. Description de l'étude

On fait varier deux facteurs qualitatifs, la nature du polymère et du solvant. Donc la MFC comportera $2^2 = 4$ expériences.

- **Facteur 1** : Nature du polymère (modalités : poly(HEMA), poly(HBMA)).
- **Facteur 2** : Nature du solvant (modalités : Eau, THF).
- **La réponse** : est le taux de gonflement à l'équilibre (%).

b. Présentation des résultats d'essais

A chaque essai, on mesure la réponse qu'on a choisie. Les résultats expérimentaux sont consignés dans la colonne "Réponse" (Tableau VI.12).

N° essai	Facteur (1) : Nature du polymère	Facteur (2) : Nature du solvant	Réponse
1	-	-	$y_1=32.37$
2	+	-	$y_2=78.74$
3	-	+	$y_3=428.51$
4	+	+	$y_4=40.87$
Niv -1	Poly(HBMA/HDDA)	Eau distillée	
Niv +1	Poly(HEMA/HDDA)	THF	

Tableau VI.12 : plan d'expériences pour deux facteurs (nature du polymère et du solvant).

Les calculs sont effectués suivant les relations du système d'équations (VI.5).

Effet	Valeur
Moyenne	145.12
Effet du facteur(1)	-85.32
Effet du facteur(2)	89.57
Interaction	-108.5

Tableau VI.13 : Tableau des effets.

L'effet de la nature du polymère sur le gonflement est de -85.32%, l'effet est négatif donc la première modalité : le poly(HBMA/HDDA) enregistre le gonflement le plus haut (Figure VI.12, Tableau VI.13). On peut donc améliorer le taux de gonflement en choisissant le réseau poly(HBMA/HDDA).

L'effet de la nature du solvant sur le taux de gonflement est de 89,57%. L'effet est positif donc la deuxième modalité : le Tétrahydrofurane enregistre le gonflement le plus haut, il en résulte qu'il faut choisir le Tétrahydrofurane pour améliorer le taux de gonflement.

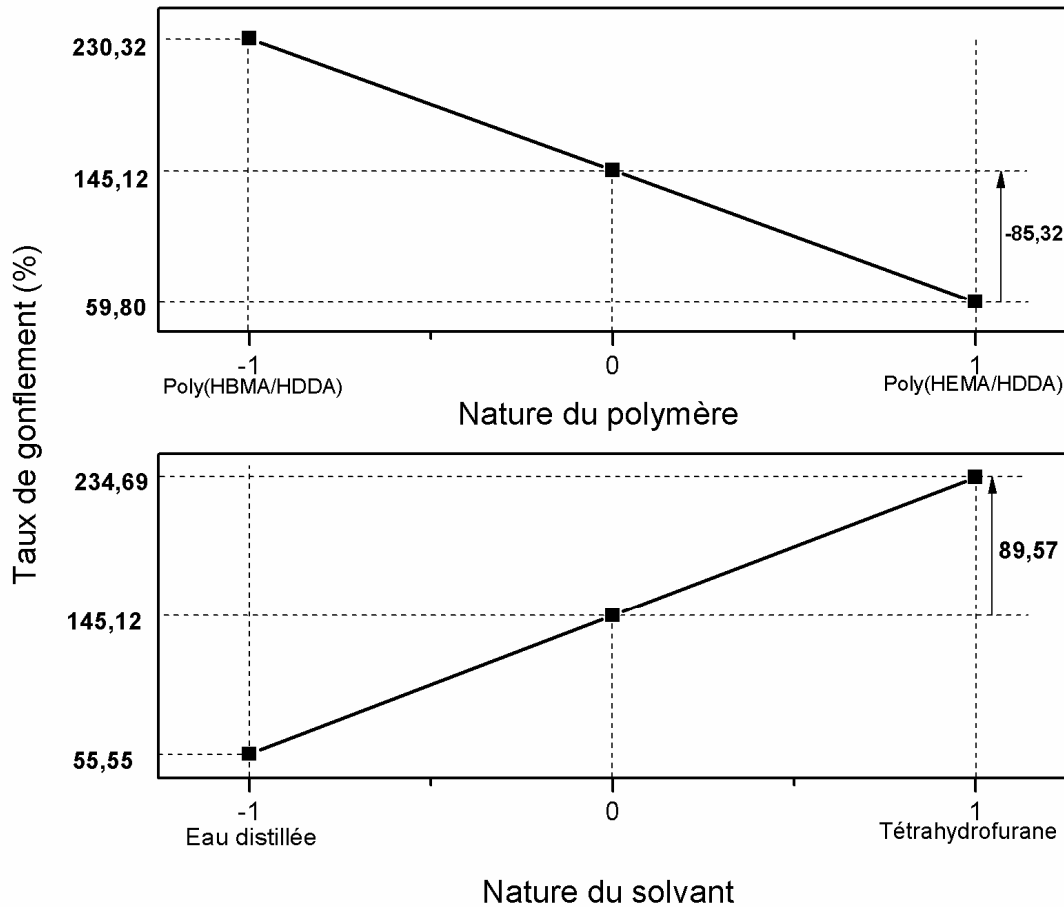


Figure VI.12 : les effets principaux des deux facteurs.

On peut conclure que les effets des deux facteurs sont inversés et que l'effet du solvant est plus grand que l'effet de la nature du polymère dans le cas étudié.

VI.5. Conclusion

La méthode des plans d'expériences et plus particulièrement la technique de 'screening' permet de déterminer, parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse. Et par conséquent une simplification du problème et réduire le coût et gagner du temps. Ça permet aussi de rechercher pourquoi la réponse varie (en fonction de quels facteurs). En plus des facteurs influents il est également possible d'identifier les interactions de facteurs qui auront une influence significative sur la réponse.

Chapitre VI

Le taux de gonflement d'un réseau de polymère dans des solvants isotropes a donc été optimisé à l'aide d'un plan d'expériences. Avec peu d'expériences, on peut obtenir des informations qui couvrent toute la gamme de l'étude. On peut donc avoir accès au taux de gonflement dans des conditions expérimentales données sans faire d'expériences.

Cette étude nous permet de prévoir le comportement de plusieurs réseaux de polymères interpénétrés qui absorbent différentes quantités de la solution réactive contenant des monomères un agent réticulant et du photo-initiateur. Avec peu d'expériences, on a pu voir que l'effet du pH sur le taux de gonflement est plus important par rapport à celui de la masse de la solution réactive à base de monomère HEMA.

Références bibliographiques

- [1]. D. B. Hibbert, *J.Chromatogr. B*, 910 (2012) 2.
- [2]. J.R. Witono, I.W. Noordergraaf, H.J. Heeres, L.P.B.M. Janssen, *Carbohydr. Polym.*, 90 (2012) 1522.
- [3]. S.M. Mirabedini, S.S. Jamali, M. Haghayegh, M. Sharifi, A.S. Mirabedini, R.H. Nasab, *Prog. Org. Coatings*, 75 (2012) 549.
- [4]. L. Mertens, E.V. Derlinden, J.F.V. Impe, *J. Food. Eng.*, 112 (2012) 119.
- [5]. W. Tinsson, « *Plans d'expériences: constructions et analyses statistiques* », BP 1155, 64013 Pau Cedex, (2010) France.
- [6]. A.B.Tsybakov, « *Introduction à l'estimation non-paramétrique* ». Applications of mathematics, Springer,(2003).
- [7]. G.Terejanu , R.R. Upadhyay, K. Miki, *Exp. Therm. Fluid Sci.*, 36 (2012)178.
- [8]. F.R. Johnson, E. Lancsar, D. Marshall, V. Kilambi, A. Muhlbacher, D.A.Regier, B.W.Bresnahan, B. Kanninen, J.F.P.Bridges, *Value Health*,16 (2013) 3.
- [9]. X. Huan, Y.M. Marzouk, *J. Comput. Phys.*, 232 (2013) 288.
- [10]. S. Lefèvre, J.H. Ferrasse, O. Boutin, M. Sergent, R. Faucherand, A. Viand, *Chem. Eng. Res. Des.*,89 (2011) 1045.
- [11]. L.K. Skartland, S.A. Mjøs, B. Grung, *J. Chromatogr. A*, 1218 (2011) 6823.
- [12]. S. Asiaban, S. Moradian, *Dyes Pigm.*, 92 (2011) 642.
- [13]. Q. Jiang, B. Liang, A. Hu, *Opt. Commun.*, 301 (2013) 141.
- [14]. Y. Chua, J. Hahn, *Comput. Chem. Eng.*, 48 (2013) 280.
- [15]. B.M.R. Donckels, D.J.W. De-Pauw, P.A. Vanrolleghem, B. De-Baets, *Chemometr. Intell. Lab.*, 110 (2012) 20.
- [16]. B. Dejaegher, Y.V. Heyden, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 56 (2011) 141.
- [17]. G.E.P. Box, and K.B. Wilson, *J.Roy. Statist. Soc. Ser. B*, 13 (1951) 1.
- [18]. J. Goupy, L. Creighton, « *Introduction aux plans d'expériences* », 3^e édition, Dunod, Paris, (2006).
- [19]. B. Dali-Youcef, Thèse de doctorat de l'Université de Tlemcen (2009).
- [20]. F. Rabier, Thèse de doctorat de l'Institut National Polytechnique, Toulouse (2007).
- [21]. S. Vivier, Thèse de doctorat de l'Ecole Centrale de Lille (2003).
- [22]. S.H. Munson-McGee, *J. Food. Eng.*, (2013) in press.

- [23]. C.M. Huang, L.C. Chen, H.C. Yang, M.H. Li, T.C. Pan, *J. Hazard. Mater.*, 241 (2012) 190.
- [24]. H. Wu, T.C. Feng, T.W. Chung, *Chem. Eng. J.*, 157 (2010) 1.
- [25]. A.L. Alberton, M. Schwaab, M.W.N. Lobao, J.C.Pinto, *Chem. Eng. Sci.*, 66 (2011) 1940.

Conclusion générale

Conclusions et perspectives

Le travail présenté dans cette thèse s'est articulé autour de trois parties :

-la première partie concerne la méthodologie de la synthèse des réseaux de polymères réticulés acryliques à base de monomères hydrophiles (HEMA et HBMA) en se basant sur un photo-initiateur réagissant à la lumière UV visible et dans un milieu aqueux (sans apport d'azote gazeux pour avoir un milieu inerte).

-la seconde partie est consacrée à la caractérisation des réseaux de polymères acrylates réticulés et interpénétrés par le gonflement dans un solvant en fonction de différents paramètres tels que : le pH, la nature du solvant, la nature du colorant et la structure chimique.

-la troisième partie consiste à confronter les modèles théoriques (modèle de diffusion de Fick, calcul de solubilité et plan d'expériences) à nos résultats expérimentaux.

La technique de photo-polymérisation radicalaire par rayonnement UV s'est avérée une méthode efficace pour la préparation des échantillons de réseaux de polymères étudiés. Le système d'initiation de la réaction de photo-polymérisation utilisé dans notre étude est composé d'un colorant réactif l'Erythrosine considéré comme photo-sensibilisateur et d'une amine tertiaire la Triéthanolamine utilisée comme donneur du proton. Le suivi de la polymérisation/réticulation des réseaux de polymères à l'aide de la spectroscopie UV-Visible nous a permis de suivre le comportement de l'érythrosine pendant la réaction de polymérisation. L'analyse spectroscopique infrarouge des réseaux élaborés nous a permis de vérifier la conversion quasi-totale des monomères en un réseau de polymère réticulé isotrope et transparent.

Le système érythrosine/triéthanolamine utilisé s'avère un bon photo-initiateur de la photo-polymérisation sous rayonnement UV et permet d'avoir de réseaux homogènes et une bonne conversion des fonctions acryliques. Les monomères d'HEMA présentent une bonne réactivité par rapport aux monomères d'HBMA. L'excès du colorant qui ne participe pas dans la réaction est éliminé par un bon solvant.

L'analyse quantitative des taux de gonflement de ces réseaux nous a suggéré que le méthanol est un bon solvant, le tétrahydrofurane et l'eau distillée sont des solvants

moyens, tandis que le butanol et le cyclohexane sont des mauvais solvants pour le réseau Poly(HEMA/HDDA/Erythrosine). Pour le réseau Poly(HBMA/HDDA/Erythrosine), le tétrahydrofurane est un bon solvant, le méthanol et le butanol sont des solvants moyens, tandis que l'eau distillée et le cyclohexane sont des mauvais solvants.

Une légère influence de type de colorant : l'Erythrosine, le rose de Bengale et l'Eosine, sur le taux de gonflement est enregistrée pour les deux systèmes étudiés Poly(HEMA) et Poly(HBMA).

Nous avons étudié le comportement de chaque réseau dans des solutions réactives à base de monomère : HEMA et HBMA, la solution réactive à base de monomère de HEMA est considérée comme un bon solvant pour le réseau Poly(HBMA), par contre la solution réactive à base de monomère HBMA est un mauvais solvant pour le réseau Poly(HEMA). Cette étude nous a permis de synthétiser des réseaux de polymères interpénétrés (IPNs). Le taux de gonflement est inversement proportionnel au pH pour le réseau d'IPN(1).

L'exploitation théorique des résultats de la cinétique de gonflement dans les solvants isotropes avec le modèle de diffusion de Fick montre un bon accord avec les résultats expérimentaux. Le calcul de la solubilité de chaque réseau dans le solvant considéré permet de prédire dans certains cas le comportement de réseau de polymère dans un solvant et d'affirmer parfois la nature de chaque solvant qu'il soit bon ou mauvais pour chaque réseau considéré.

La méthode statistique du plan d'expériences et plus particulièrement la technique de « screening » abordé permet de déterminer, parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse. Et par conséquent une simplification du problème et réduire le coût et gagner du temps. Ça permet aussi de rechercher pourquoi la réponse varie (en fonction de quels facteurs). En plus des facteurs influents il est également possible d'identifier les interactions de facteurs ayant une influence significative sur la réponse. Le taux de gonflement d'un réseau de polymère dans des solvants isotropes a donc été optimisé à l'aide d'un plan d'expériences. Avec peu d'expériences, on peut obtenir des informations qui couvrent toute la gamme de l'étude. On peut donc avoir accès au taux de gonflement dans des conditions expérimentales données sans faire

d'expériences. Cette méthode nous a permis de prévoir le comportement de plusieurs réseaux de polymères interpénétrés qui absorbent différentes quantités de la solution réactive contenant des monomères, un agent réticulant et du photo-initiateur. Avec peu d'expériences, on a pu voir que l'effet du pH sur le taux de gonflement est plus important par rapport à celui de la masse de la solution réactive à base de monomère HEMA.

Le travail de thèse présenté dans ce manuscrit représente une petite contribution à l'élaboration de nouveaux matériaux polymériques et de leur caractérisation par la technique de gonflement et corrélés les résultats avec des méthodes de calculs théoriques (loi de Fick et plan d'expériences).

Comme perspectives, il y'a plusieurs axes de recherche pour élargir et compléter ce travail de thèse tels que l'élaboration des hydrogels à base de poly(méthacrylate de 2-hydroxyéthyle) (PolyHEMA) réticulé en utilisant d'autres systèmes photoinitiateur tels que : la fluorescéine, le dibromofluorescéine-mercure, le 4,5-dibromofluorescéine, le Safranine T, et un autre donneur du proton tels que : la triéthylamine, le N-phenylglycine. Il est intéressant d'étendre cette étude pour des réseaux hydrophobes basés sur les monomères ABu et EHA à l'air libre sans qu'il y'ait inhibition de polymérisation par l'oxygène. L'utilisation éventuelle de monomère coloré est très intéressante aussi. De même, il est intéressant d'étudier ces réseaux dans des solvants anisotropes : les cristaux liquides, et de faire une étude thermophysique en déterminant les diagrammes de phases expérimentaux et théoriques.

Publications internationaux

- Salah Hamri, Kamel Boudraa, Tewfik Bouchaour and Ulrich Maschke, "The Influence of pH on the Swelling Ratio of Acrylic Polymers Networks", *Journal of Materials Science and Engineering A* 2 (7) (2012) 525-529.
- Salah Hamri, Tewfik Bouchaour and Ulrich Maschke, "Erythrosine/Triethanolamine System to Elaborate Crosslinked Poly (2-Hydroxyethyl methacrylate): UV-Photopolymerization and Swelling Studies" (MS-Nr: masy.201300018.R1) *Macromolecular Symposia*. Editor: Leonid Bulavin

Communications internationaux

- Salah Hamri, Tewfik Bouchaour and Ulrich Maschke, "pH-sensitive polymer networks poly(Abu) and poly(EHA)" in Second International Workshop On Soft Condensed Matter Physics and Biological Systems : 28-30 April (2010) Fez, Morocco.
- Salah Hamri, Tewfik Bouchaour and Ulrich Maschke, "Synthesis and studies of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) networks" in 9th International IUPAC Conference on Polymer-Solvent Complexes and Intercalates (POLYSOLVAT-9) : 11-14 September, (2012), Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine.

Macromolecular Symposia in press (2013)

Erythrosine/Triethanolamine System to Elaborate Crosslinked Poly (2-Hydroxyethyl methacrylate): UV-Photopolymerization and Swelling Studies

*Salah Hamri,¹ Tewfik Bouchaour,¹ Ulrich Maschke*²*

¹Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Faculté des Sciences, Université Abou BekrBelkaïd, BP 119, 13000 Tlemcen, Algeria. E-mail :salah_hamri@yahoo.fr

²Unité Matériaux et Transformations (UMET), UMR 8207 (CNRS), Université de Lille 1-Sciences et Technologies, Bâtiment C6, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France. E-mail: ulrich.maschke@univ-lille1.fr

Summary: The system composed of Erythrosine/Triethanolamine (Ery/TEOA) is used as photo-initiator for the UV-photopolymerization of 2-Hydroxyethylmethacrylate (HEMA) with a crosslinking agent 1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA), in aqueous medium. The analysis of UV-visible and infrared spectra, which were taken at different times during the polymerization, makes it possible to obtain useful information on the reaction mechanism. The swelling behavior of these elaborated crosslinked polymer networks in different solvents is examined. It was found that the disappearance of the Erythrosine molecule depends on the nature of the solvent. The theoretical results obtained with the Fick diffusion model show a good correlation with the swelling experimental results.

Keywords: polymerization; Erythrosine; tertiary amine; swelling kinetics; Fick diffusion model.

Introduction

Among various kinds of polymeric systems, hydrophilic polymers based on 2-Hydroxyethyl methacrylate have been widely studied because of their ability to simulate biological tissues, which leads to many applications.^[1-4] Such materials are often prepared via a photopolymerization mechanism. Xanthene dyes like Erythrosine, Rose Bengal and Eosin, in the presence of electron donors such as tertiary amine, have been described as efficient photoinitiators for the free radical polymerization of acrylate monomers in aqueous solutions.^[5,7] The tertiary amine is used as oxidizing species where the dye acts as reducing agent^[8]. M.V. Encinas et al,^[9] studied the Xanthene dyes/amine as photoinitiators of radical polymerization, they compared the efficiency of several xanthenes dyes as

photoinitiators of the polymerization of acrylamide in aqueous solution under visible radiation, because the xanthenes dyes are convenient visible photoinitiators due to their high absorption in the region 500-580nm. Triethanolamine (TEOA) was used as co-initiator. They found that the active radicals are the amine radicals formed in the interaction of the xanthane triplet state with the amine.

The incorporation of a difunctional crosslinking agent provides the polymer network structure with ability to swell in different solvents. Many researchers have reported the swelling behavior of polymers networks. Bouchaour et al.^[10,11] reports on swelling and deswelling of photochemically crosslinked polymer networks made up of poly(*n*-butylacrylate), allowing to evaluate the polymer-solvent interaction parameter according to the temperature. In a previous paper,^[12]we studied the influence of pH on the swelling ratio of acrylic polymer networks and it was found that the influence of pH is inversely proportional to the swelling kinetics.

In this work, we elaborate crosslinked polymer networks made up of poly(2-Hydroxyethyl methacrylate) (polyHEMA). The system composed of Erythrosine and Triethanolamine was used as photoinitiator. Because erythrosine molecule also absorbs in the region 250-300nm, the exposition of UV radiation on a mono-functional monomer (HEMA) leads generally only to linear chains, the addition of a small quantity of 1,6-Hexanediol diacrylate (i.e., 0.5wt-%), allows to obtain a loosely, crosslinked polymer network. The UV-visible and infrared spectra were taken at different times during the polymerization allowing to obtain useful information on the mechanism of this reaction. The swelling kinetics of these polymer networks in different solvents was also examined. The theoretical results based on the Fick diffusion model will be presented.

Experimental Part

Materials

The monomer chosen for this study was 2-Hydroxyethyl metacrylate (97%) (from Sigma-Aldrich). The cross-linking agent is 1,6-Hexanediol diacrylate(98%), supplied by Cray Valley (France). Erythrosine and Triethanolamine were purchased from Prolabo Paris, Dimethyl Sulfoxide (DMSO) and Methanol from Sigma-Aldrich, and Tetrahydrofuran (THF) from Biochem Chemopharma. All products were used as received.

Sample preparation

The photocurable formulation was prepared as follows: (95.93 %wt:2-hydroxyethyl metacrylate), (0.5 %wt:1,6-hexanediol diacrylate), (0.01%wt: erythrosine powder), (3.05 %wt : triethanolamine), (0.51% of distilled water), the solution was stirred for 15 minutes, at T=20°C.

For the study of swelling behavior of polymer network, we put under UV radiation, air atmosphere and (T=20°C), the photocurable formulation in a Teflon mold, after 30minutes, we obtained polymer networks in the form of a pellet which is washed by the swell in distilled water.

Real-time infrared spectroscopy

Uniform samples were prepared by casting the photocurable formulation between a NaCl plate and a Polyethylene Terephthalate (PETP) film, possessing a thickness of 0.013mm. The samples, which were analyzed in the compartment of the infrared spectrometer, were simultaneously exposed to UV light using a static Philips TL08 source ($\lambda=365\text{nm}$ with intensity $I_0=0.6\text{mW/cm}^2$) at T=20°C. The distance sample-source UV was 6.7cm. The spectrophotometer was provided with a Fourier transformed algorithm.^[13] The following equation was used to calculate the conversion of acrylic double bonds:

$$\text{Conv. (\%)} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100 \quad (1)$$

where A_0 is the initial absorbance and A_t the absorbance value at irradiation time t .

Ultraviolet/visible spectroscopy

The absorption spectra of all solutions were obtained from a Varian Cary 100 UV-visible double-beam spectrophotometer, equipped with a Peltier accessory for precise temperature control ($\pm 0.1^\circ\text{C}$). The measurements were made in Hellma quartz cells (100-QS) of 10 mm thickness.

Swelling measurements

The swelling kinetics of the polymer network in different solvents were measured. The pre-weight dried samples are immersed in an appropriate solvent at room temperature to reach the equilibrium state. At fixed time intervals, the samples are weighted after removing the excess solvent by filter paper^[14]. The swelling ratio can thus be calculated by the following equation:

$$\text{Swelling ratio (\%)} = \left(\frac{W_s - W_d}{W_d} \right) \times 100 \quad (2)$$

where W_d was the weight of the dried sample, and W_s was the weight of the swollen sample at different swelling times.

Results and Discussion

Photopolymerization studies

The absorption spectra of Erythrosine in water is shown in Figure 1. It should be noted that there is an important absorption around 527nm due to the chromophore of the dye. The UV-photopolymerization of the formulation consisting of the system (Erythrosine/Triethanolamine, and 2-Hydroxyethylmethacrylate), in the presence of a cross-linking agent (1,6-Hexanedioldiacrylate), was studied by means of a UV-Visible spectrophotometer. The decrease of the absorption peak of the Erythrosine molecule with irradiation time (see Figure 2), due to the photo-induced electron transfer from the dye to the amine, leads to the formation of a radical produced from the carbonyl compound (ketyl

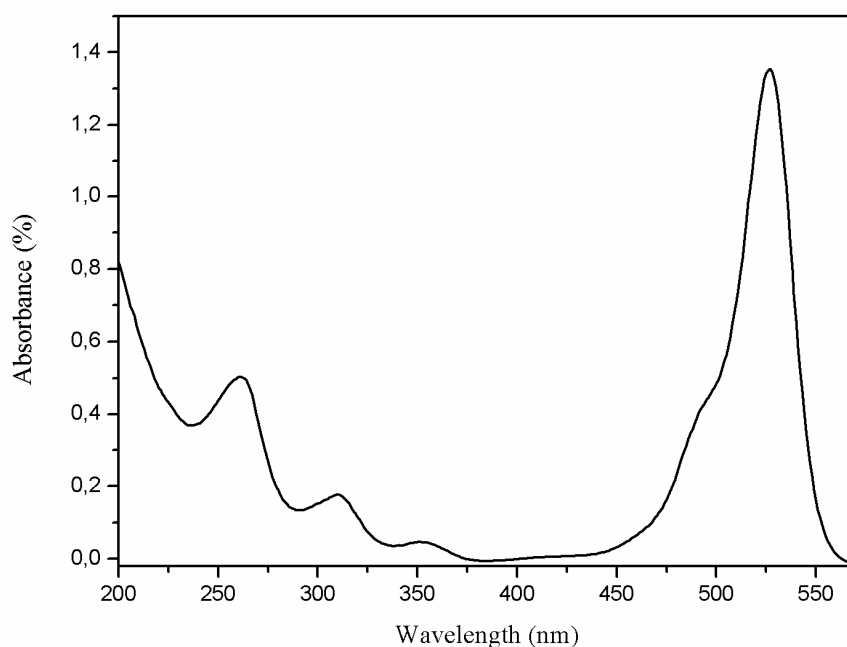


Figure1. UV-visible absorption spectra of Erythrosine dye in water (0.16 mg/mL) at temperature 20°C.

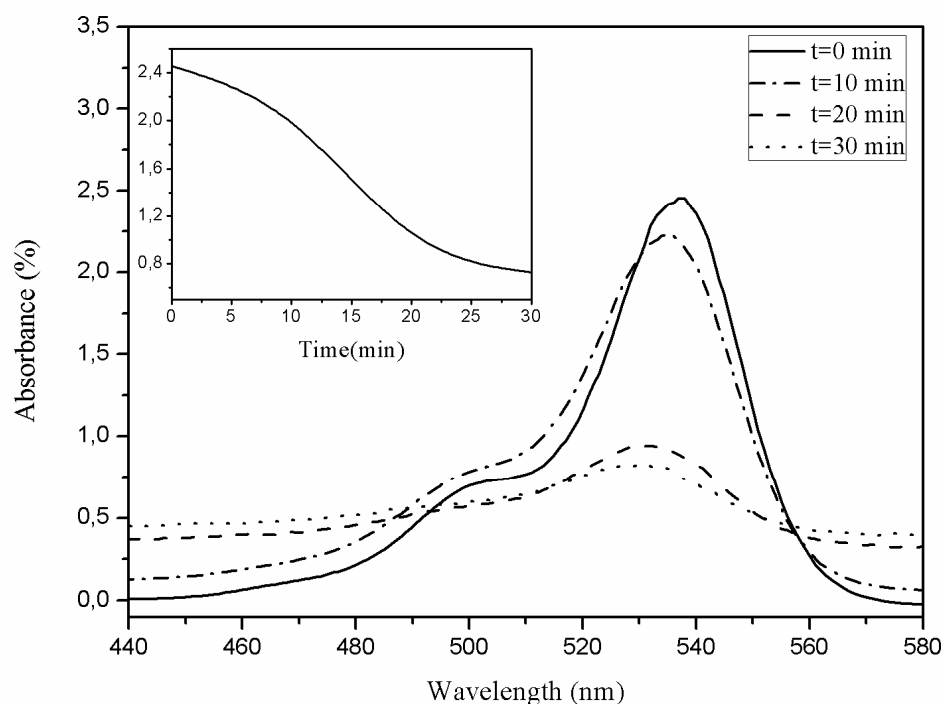


Figure 2. Spectral changes of Erythrosine dye (0.01%wt) in the mixture: 95.93%wt (HEMA), 0.5%wt (HDDA), 3.05%wt (TEOA); water medium, irradiation at $\lambda=365\text{nm}$ under air atmosphere at $T=20^\circ\text{C}$.

type radical) and another radical derived from the hydrogen donor. Figure 3 represents the corresponding reaction scheme. The photopolymerization of vinyl monomers is usually initiated by the radical produced from the hydrogen donor. The ketyl radicals are usually not reactive toward vinyl monomers due to their sterical hindrance, but they could react as terminating agents of the growing macromolecular chains. The Triethanolamine, besides its ability for hydrogen donation, can react with oxygen, thereby influencing on the effect of oxygen on the polymerization.

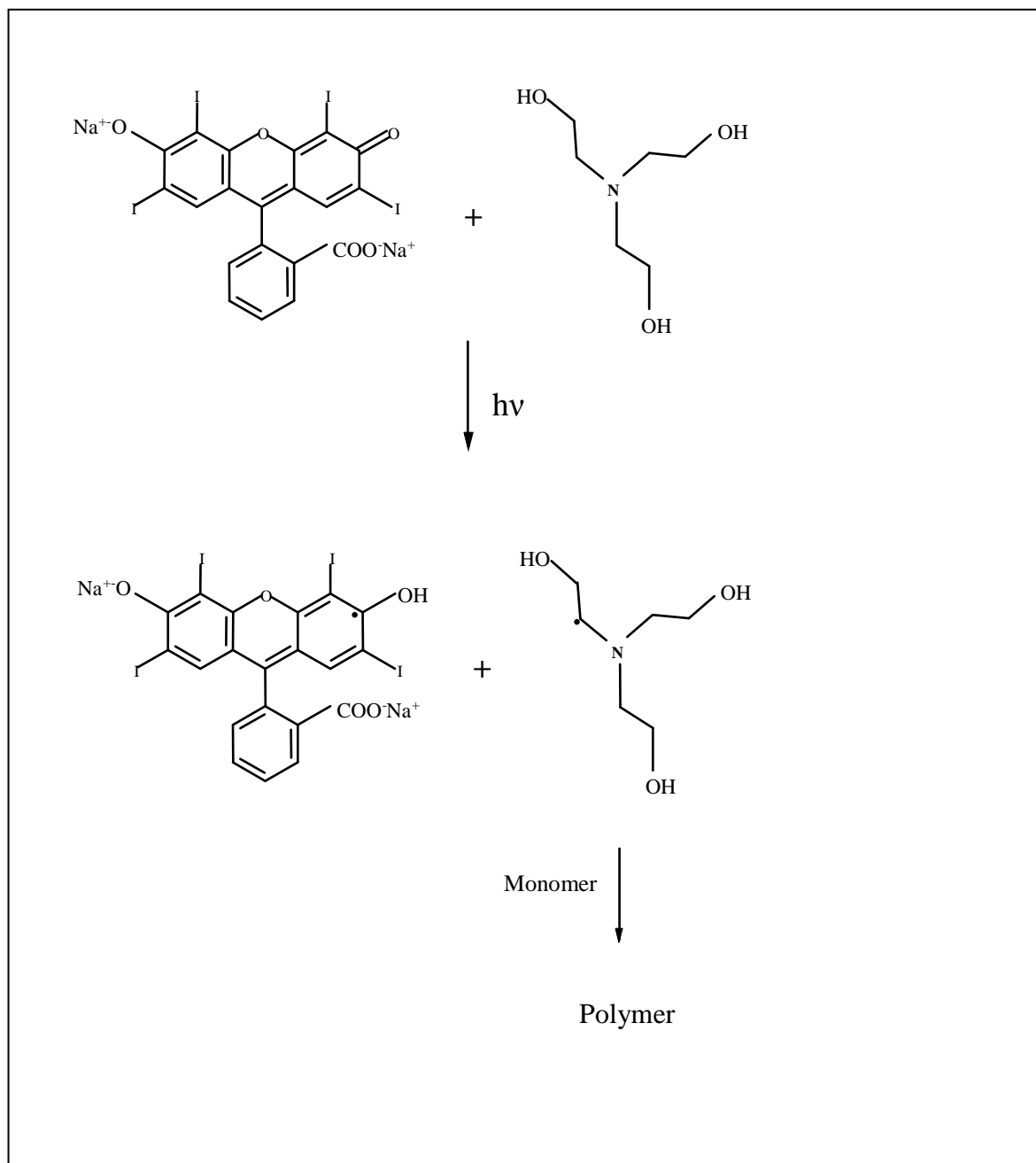


Figure 3. Reaction scheme of the photoinitiated free radical polymerization by Erythrosine dye.

Figure 4 represents the polymerization kinetics of the same mixture as discussed above, obtained by FTIR analysis. Changes could be observed in the intensities of the stretching frequencies of the C=C double bond by exposing the sample to UV light. Conversion rates

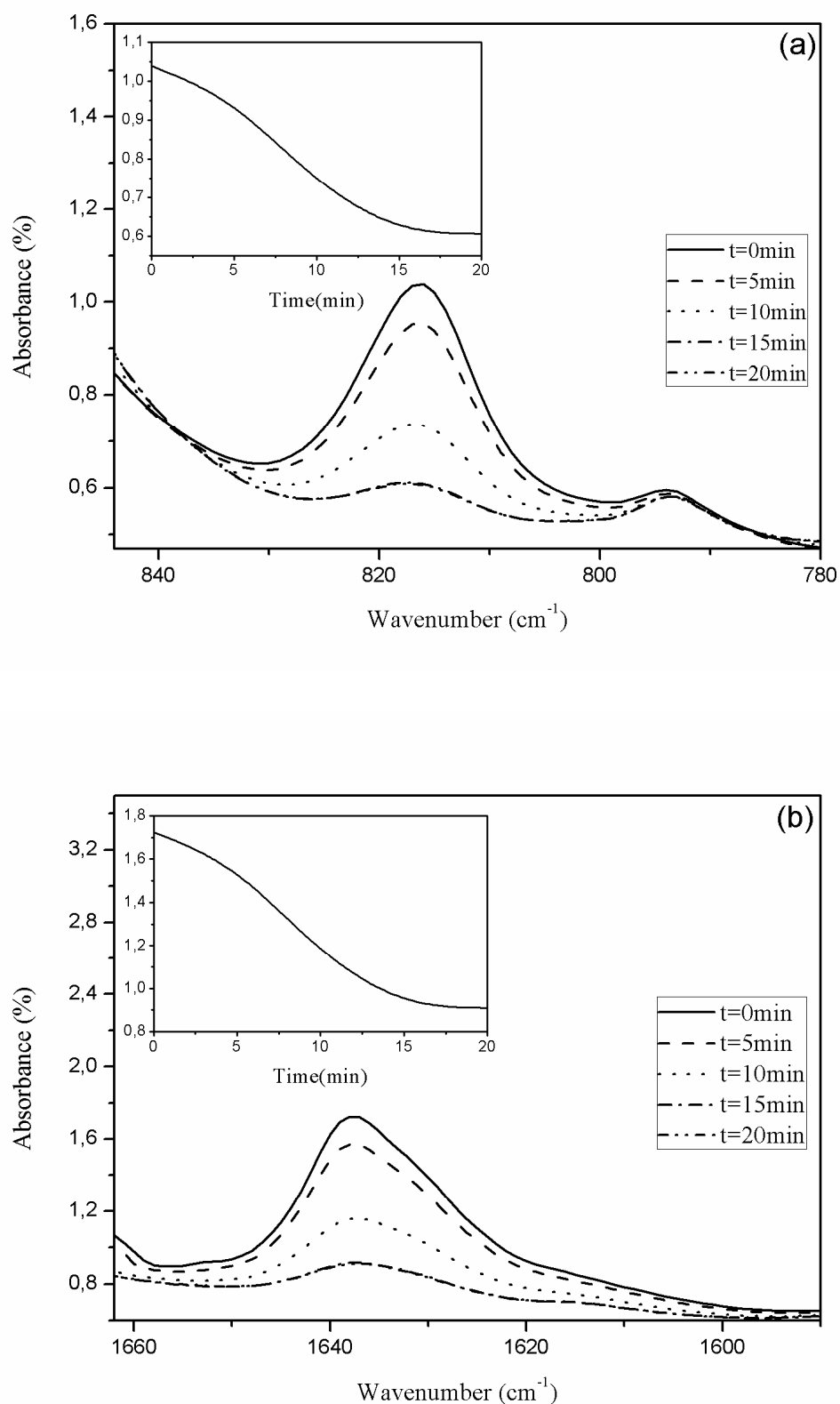


Figure 4. Infrared spectra changes of the C=C double bond absorptions for: a) 816 cm⁻¹, b) 1637 cm⁻¹ at a temperature of 20°C. Sample composition: 95.93 % wt (HEMA), 0.5 % wt

(HDDA), 3.05 %wt (TEOA), water medium, irradiation at $\lambda=365$ nm under air atmosphere.

of 88% and 82% were obtained corresponding to the bands at: a) 816cm^{-1} and b) 1637cm^{-1} , respectively. The low amplitude of the peak observed corresponds to $t=20\text{min}$. Only trace amounts of remaining monomers and oligomers were observed at an irradiation time of 20min.

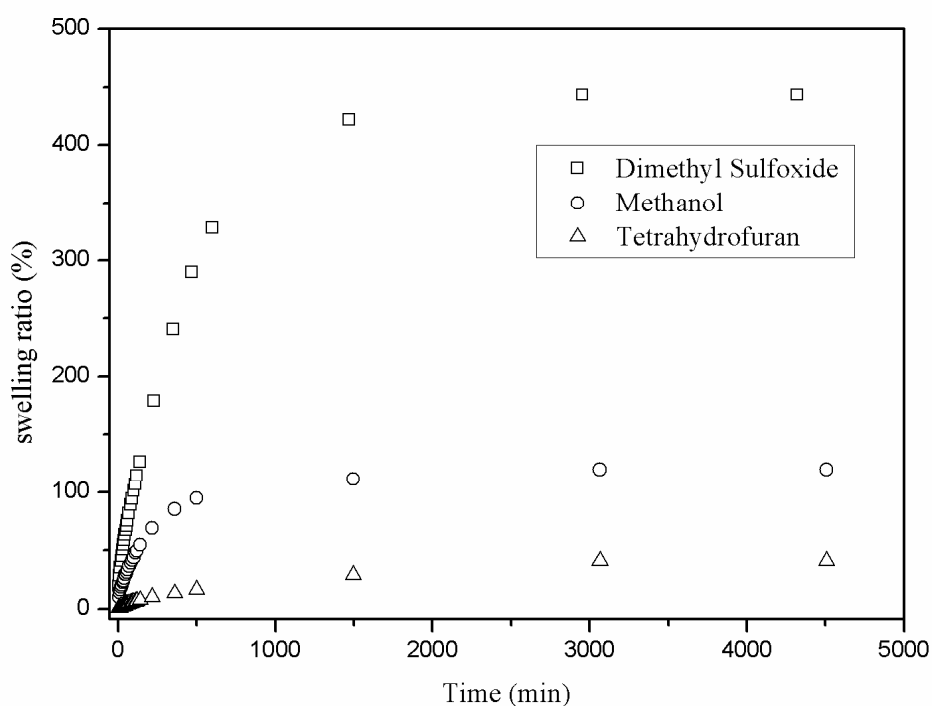


Figure 5. Swelling kinetics of PHEMA/0.5% wt-HDDA in different solvents at $T=20^{\circ}\text{C}$.

Swelling studies

Figure 5 shows the swelling kinetics of poly (HEMA) /0.5% wt-.HDDA in DMSO, Methanol and THF, at $T=20^{\circ}\text{C}$. In each case, the swelling of polymer networks presents two steps: first, one observes a rapid increase of the swelling ratio at the beginning caused by the rapid diffusion of solvent into the polymer networks. The second step is characterized by a constant level of the swelling ratios which were obtained after approximately 16 hours of immersion of the sample in the solvent, indicating that the system reached an equilibrium state: The number of solvent molecules diffusing into and out of these networks is identical. For DMSO a more important swelling effect was recorded, compared to that for Methanol and THF. Indeed, a swelling ratio of about 120%

and 41% was reached after 50 hours of immersion in Methanol and THF, respectively, whereas a plateau value of approximately 440% was found for DMSO. It can be concluded that the swelling ratio at equilibrium varies with the chemical nature of the solvent. DMSO can be considered as good solvent, Methanol as an intermediate solvent, and THF as a bad solvent.

Theoretical analysis of the experimental swelling results

The swelling kinetics can be rationalized by using the Fick diffusion model. Calculations of the swelling curves were carried out by using the following equation^[15]

$$\left(\frac{M_t}{M_f}\right) = k_1 \times t^n \quad (3)$$

where M_t is the mass of solvent absorbed at time t , M_f is the mass of solvent absorbed at equilibrium, k_1 is a characteristic constant of the network, and n is a characteristic exponent describing the mode of the transport mechanism. The constants n and k_1 were calculated from the slopes and intercepts of $\ln(M_t/M_f)$ versus $\ln(t)$, and the corresponding values are gathered in Table 1.

Previously discussed models fail to give an accurate analysis for $(M_t/M_f) > 0.60$. To obtain a better description, we made the hypothesis that for long swelling periods, the sorption of solvent was mainly dominated by the relaxation of the polymer network and that the sorption process of the polymer by relaxation was of first order. Therefore, the Berens-Hopfenberg^[16] differential equation for relaxation processes could be written as follows:

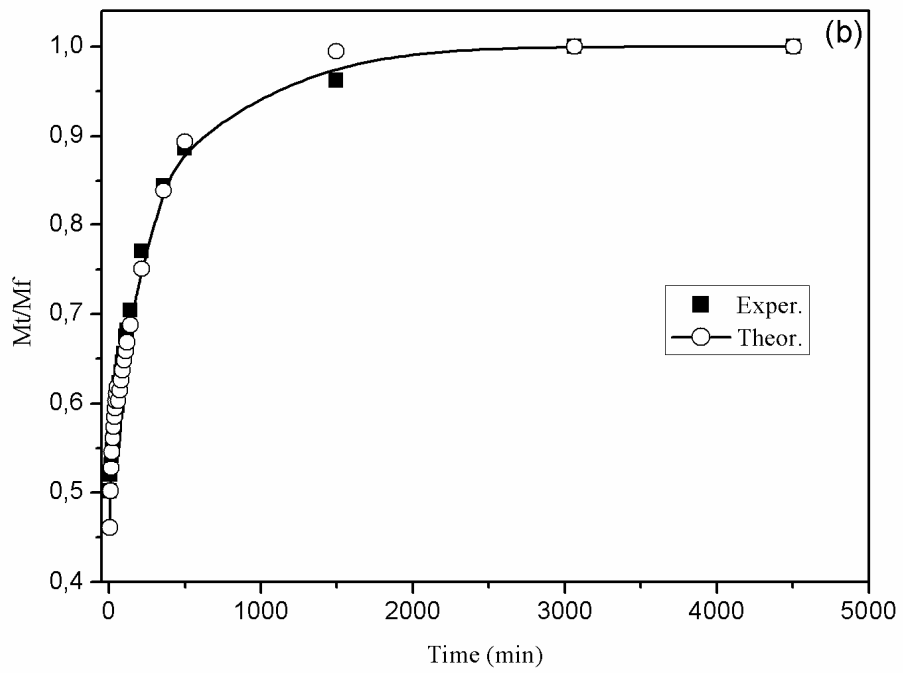
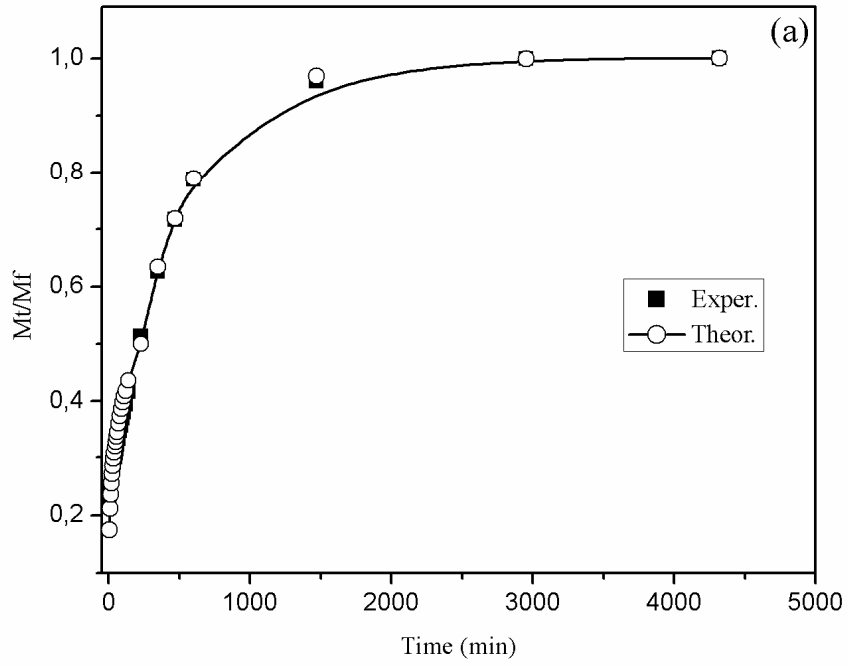
$$\left(\frac{dM_t}{dt}\right) = k_2(M_f - M_t) \quad (4)$$

where k_2 is the relaxation rate constant. The integration of this equation leads to:

$$\left(\frac{M_t}{M_f}\right) = 1 - A \exp(-k_2 t) \quad (5)$$

Where A is a constant. In this study, the constants A and k_2 are calculated from the slopes and intercepts of the plots of $\ln(1-(M_t/M_f))$ versus time t at times beyond those corresponding to $(M_t/M_f)=0.60$. The results are given in Table 1.

Figure 6 shows a superposition of the theoretical curves obtained with the Fick model using experimental data for swollen poly (HEMA) systems. A good correlation was observed for the three cases DMSO (a), Methanol (b) and THF (c).



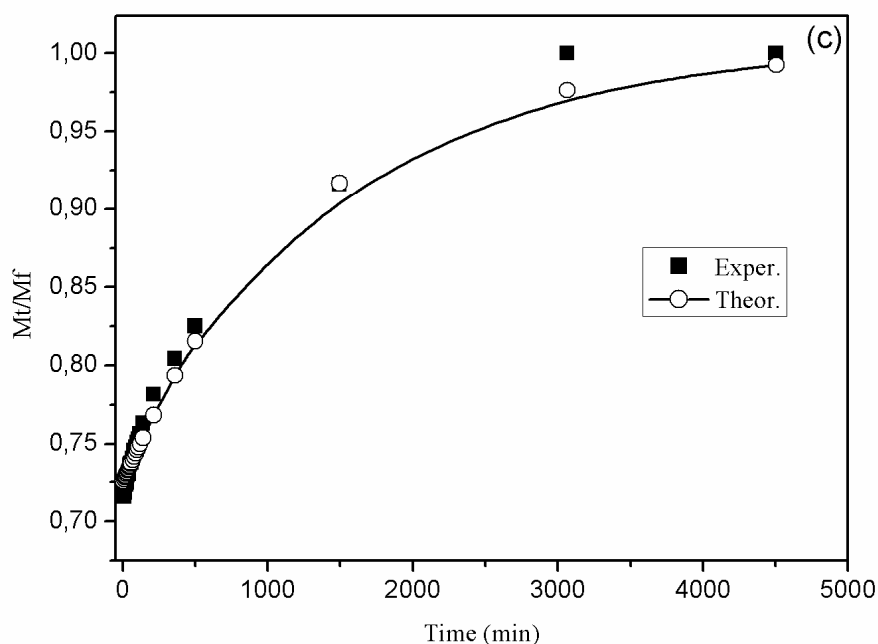


Figure 6. Experimental and theoretical swelling curves of PHEMA/HDDA in: a) Dimethyl Sulfoxide, b) Methanol, c) Tetrahydrofuran.

Table 1. Parameters k_1 , n , k_2 and A for PHEMA in different solvents.

Component	k_1	n	k_2	A
Dimethyl Sulfoxide	0.1125	0.2743	0.0022	0.7896
Methanol	0.3778	0.123	0.003	0.4752
Tetrahydrofuran	0.6028	0.0539	0.0008	0.2752

Conclusions

The system composed of (Erythrosine/Triethanolamine) was used as an efficient photo-initiator to elaborate crosslinked polymer networks. The study of the polymerization and the swelling behavior enable to conclude that the molecule of Erythrosine participated in

the processes of polymerization/crosslinking.

The poly(HEMA)/0,5% wt.-HDDA network can be easily swollen in DMSO yielding high swelling ratios, so that this solvent can be considered as a relatively good solvent, while Methanol and THF can be considered as an intermediate and a bad solvent, respectively. The theoretical results obtained within the Fick diffusion model show a good correlation with the experimental results of all systems studied.

- [1] O. Wichterle, D. Lim, *Nature* **1960**, 185,117.
- [2] M. Tollar, M. Stol, K. Kliment, *J. Biomed. Mater. Res.***1969**, 3, 305.
- [3] A. Sheena, B. Sean, I. Kazuhiko, G.E. Anthony, *Biomaterials***2005**, 26, 4767.
- [4] K. Stephanie, H. Karl-Anton, S. Gianrico, J. Anahid, S. Gottfried, S. Helmut, *Biomaterials***2012**, 33, 5177.
- [5] M.A. Gerasimova, A.G. Sizykh, E.A. Slyusareva, *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology***2009**, 97, 117.
- [6] R. Popielarz, O. Vogt, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.***2008**, 46, 3519.
- [7] D. Kim, A.B. Scranton, J.W. Stansbury, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.***2009**, 47, 1429.
- [8] J.P. Fouassier, X. Allonas, D. Burget, *Prog. Org. Coatings.***2003**, 47, 16.
- [9] M. V. Encinas, A. M. Rufs, S. G. Bertolotti, C. M. Previtali, *Polymer***2009**, 50, 2762.
- [10] T. Bouchaour, F. Benmouna, L. Leclercq, B. Ewen, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *Liquid Crystals***2000**, 27, 413.
- [11] T. Bouchaour, F. Benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, *J. Appl. Polym. Sci.***2004**, 91, 1.
- [12] S. Hamri, K. Boudraa, T. Bouchaour, U. Maschke, *Journal of Mater.Sci. and Eng. A* **2012**, 7, 525.
- [13] D. K. Balta, F. Karasu, M. Aydin, N. Arsu, *Progress in Organic Coatings* **2007**, 59, 274.
- [14] B. Dali Youcef, T. Bouchaour, U. Maschke, *Macromol. Symp.***2008**, 273, 66.
- [15] P. L. Ritger, N. A. Peppas, *J. Controlled Release* **1987**, 5, 37.
- [16] A. R. Berens, H. B. Hopfenberg, *Polymer***1978**, 19, 489.

It is my pleasure to accept your manuscript entitled "Erythrosine/Triethanolamine System to Elaborate Crosslinked Poly (2-Hydroxyethyl methacrylate): UV-Photopolymerization and Swelling Studies" (MS-Nr: masy.201300018.R1) in its current form for publication in Macromolecular Symposia. Editor: Leonid Bulavin

The Influence of pH on the Swelling Ratio of Acrylic Polymers Networks

Salah Hamri¹, Kamel Boudraa^{1,2}, Tewfik Bouchaour¹ and Ulrich Maschke³

1. *Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules, Faculté des Sciences, Université Abou BakrBelkaïd, BP119, 13000 Tlemcen, Algérie*

2. *Département de Biologie, Faculté des Sciences et de la Technologie, Université Dr Tahar Moulay, Saïda, Algérie*

3. *Laboratoire de Chimie Macromoléculaire (UMR CNRS N8 8009), Bâtiment C6, Université des Sciences et Technologies de Lille, 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France*

Received: June 13, 2011 / Accepted: July 01, 2011 / Published: July 10, 2012.

Abstract: The aim of the work is the study of the influence of pH medium on the swelling ratio for poly (n-ButylAcrylate) polymer network. Three samples are prepared by sequential UV-curing of the monomers in the presence of a cross-linking agent and a photo-initiator. The solutions with different pH were prepared by the dilution of the acetic acid. Effect of composition is evaluated by measuring the mass of dry and swollen samples. Sample modeling is used to rationalize the experimental results obtained. Good correlation between theoretical and experimental results is mentioned.

Key words: PH, polymer network, acid, cross-linking density, swelling, fick model.

1. Introduction

Polymer network change their volume in response to external stimuli such as changes in solvent composition [1], pH [2-4], temperature [5], electric field [6, 7], and light irradiation [8], they have many potential uses in various fields of biotechnology [9], medicine [10, 11], robotics [12], and pharmaceutical applications, including controlled drug delivery [13], and their practical applications will be further extended if their microscopic structures can be controlled. An acrylate polymer belongs to a group of polymers, also commonly known as acrylics or polyacrylates, which could be referred to generally as plastics. They are noted for their transparency and resistance to breakage and elasticity. The kinetics of swelling of the polymer networks determines also their potential applications. Many researchers have reported the swelling behavior of polymers, Bouchaour et al. [14-16] reports on

swelling and deswelling of poly(ABu) networks in different isotropic and anisotropic solvents, allowing to extract the polymer-solvent interaction parameter according to the temperature. Recently [17, 18], a fundamental study was presented on the swelling properties of different polymers networks in isotropic solvents (methanol, toluene and cyclohexane), it was found that the swelling of the polymer networks depends not only on the nature of the solvent but also on the concentration of the cross-linking agent in the network. In this work, we examine the influence of pH on the swelling ratio of the cross-linked polymer networks made up of poly (n-butylacrylate) designed poly(ABu). Since UV exposure of n-ABu as monofunctional monomers leads only to linear chains, Three different quantities of HDDA, i.e., 0.5, 1.25, and 2.5 wt%, allow to obtain either a loosely cross-linked network with more efficient swelling in good solvents (0.5 wt.% HDDA) or more dense networks with limited swelling properties (1.25% and 2.5% wt. HDDA). The

Corresponding author: Salah Hamri, magister, research field: polymer physics. E-mail: salah_hamri@yahoo.fr.

amount of the photo-initiator was not changed with respect to the monomers (ABu and HDDA). The preparation of well defined polymer networks enables one to avoid difficulties related to the complex polymer network structure often obtained by the cross-linking polymerization of monomer.

2. Experiments

2.1 Materials

The monofunctional monomer was n-ABu obtained from Sigma Aldrich, the difunctional cross-linking agent was HDDA supplied by Cray Valley (France), and the photo-initiator was 2-hydroxy-2-methyl p 1-phenylpropane-1 known as Darocur 1,173 from Ciba-Geigy. The solvents selected for this study are acetic acid with pH = -0.83 and other solutions prepared by diluting acetic acid as described in Table 1.

2.2 Sample Preparations

Mixtures of ABu/HDDA/Darocur 1173 were prepared in different weight fractions by varying the quantity of ABu and HDDA and keeping the amount of Darocur 1173 constant (ABu/HDDA/Darocur 1173 = 99/0.5/0.5, 98.25/1.25/0.5, and 97/2.5/0.5 wt.%). The initial mixtures were stirred mechanically from some hours before they were cast in small flat sample holders. The samples were exposed to UV radiation under nitrogen atmosphere, using Philips TL08 UV lamps with a wavelength $\lambda = 365$ nm and an intensity $I_0 = 1.5$ mW/cm². The exposure time was fixed to 15 min to achieve a complete conversion of monomers.

2.3 Swelling Measurements

Once the polymerized and unmoulded sample, it is immersed in a container filled with a solvent. One systematically weight the pastille unmoulded while following kinetics of swelling which will tend towards a plate. One has as follows:

$$\text{Swelling ratio} = \left(\frac{W_s - W_i}{W_i} \right) \times 100 \quad (1)$$

where W_s is the weight of the swollen network and W_i

is the weight of initially dried network.

3. Results and Discussion

3.1 Experimental Results

The Fig. 1 shows the swelling kinetics of poly(ABu)/0.5%wt-HDDA in different pH of medium at T = 20 °C. We noticed a rapid increase in the swelling ratio at the beginning of the kinetics study, between time interval: (t = 0 h and t = 4 h), followed by a plate characterized by a constant level of the swelling ratio between (t = 4 h and t = 50 h), indicating saturation of the network. There is clearly a large swelling to the curve corresponding to the acidic medium when pH = -0.83 equivalent to a swelling ratio about 419.72%. For a pH of medium equal to -0.47 we recorded a swelling ratio about 158.64% after dilution, it is clear that this change affect the swelling ratio that is less important compared to the first case. In the third solution where the pH of medium is equal to 0.05, the swelling ratio decrease about 56.64% at equilibrium. For the fourth solution while pH is equal to 0.47, the maximum swelling ratio is obtained approximately at 32.22%.

Table 1 Solutions used for characterization of the polymer networks.

Solvents	pH
Acetic acid	-0.83
Acetic acid/3.57%water	-0.47
Acetic acid/14.28%water	0.05
Acetic acid/25%water	0.47

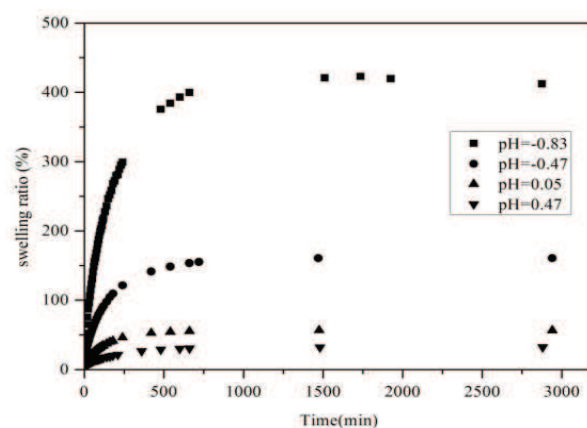


Fig. 1 Swelling kinetics of poly(ABu)/0.5%wt-HDDA in different pH of medium at T = 20 °C.

Figs. 2 and 3 displays the Swelling kinetics of poly(ABu)/1.25%wt-HDDA and poly(ABu)/2.5%wt-HDDA, respectively, in different pH of medium at $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. We always notice that the maximum swelling ratio correspond to very acidic pH. However, in very acidic medium ($\text{pH} = -0.83$), we recorded a swelling ratio about: 275.82% and 228.10% corresponding to the polymers networks poly(ABu)/1.25%wt-HDDA and poly(ABu)/2.5%wt-HDDA respectively, and after dilution ($\text{pH} = 0.47$) we recorded a swelling ratio about: 30.98% and 32.29%, corresponding respectively to the same polymer networks as previously. So we can say that the swelling of polymer networks in acidic medium present two steps: in first, a rapid increase in the swelling ratio at the beginning of the kinetics study caused by the rapid diffusion of acetic acid in polymer networks. The second step is characterized by a constant level of the swelling ratio, indicating that the solvent cannot diffuse in this network that reaches saturation because chains of polymer networks were in the relaxation state. Even with other networks of different degree of cross-linking the influence of increased pH is inversely proportional to the kinetic of swelling. There is an increase in pH of -0.83 to 0.47 results in a decrease in the transition to a high pH leads to slowdown of the phenomenon swelling.

To illustrate further the effect of the cross-linking density, we reproduce in the Fig. 4 the swelling kinetics of poly(ABu) with the three different density of the HDDA in acid acetic with $\text{pH} = -0.83$ at $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. We can see clearly significant swelling of the system composed with poly(ABu)/0.5%wt-HDDA. So it is a weak network with a small density of cross-linking in HDDA, which present a maximum swelling ratio (about 419.75%). The poly(ABu)/1.25%wt-HDDA network is compact and rigid compared to the last discussed one, and his swelling is reduced. It has a swelling ratio of approximately 275.82%, while the third network composed of poly(ABu)/2.5%wt-HDDA, has the lower swelling

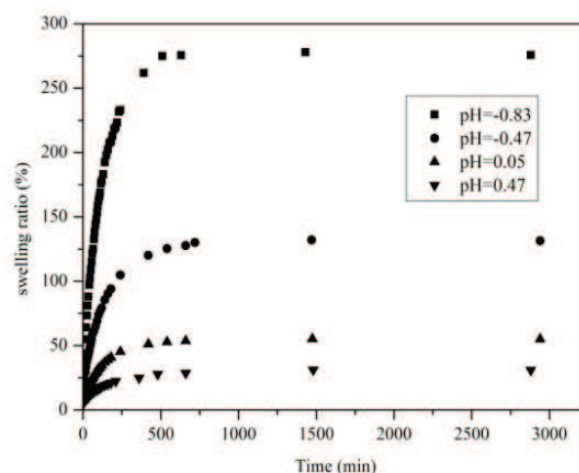


Fig. 2 Swelling kinetics of poly(ABu)/1.25%wt-HDDA in different pH of medium at $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

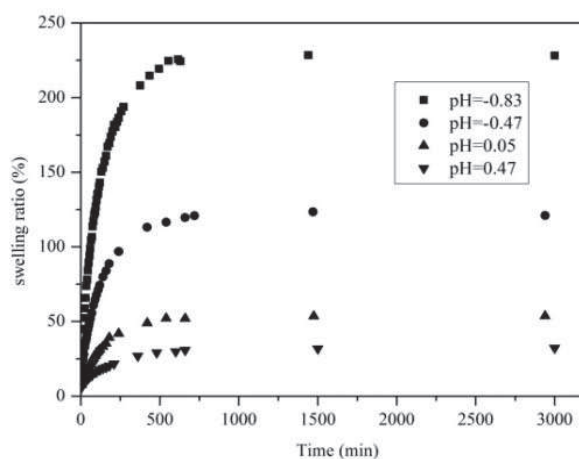


Fig. 3 Swelling kinetics of poly(ABu)/2.5%wt-HDDA in different pH of medium at $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

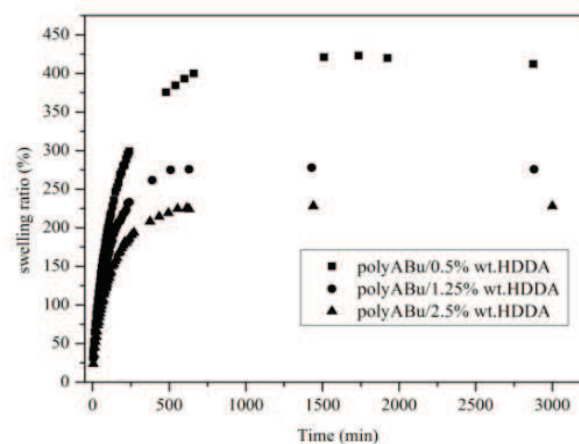


Fig. 4 Swelling kinetics of poly(ABu)/HDDA networks in acetic acid for several concentrations of HDDA at $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. We can say that increasing the amount of the cross-linker agent

(HDDA). generate decreasing of the swelling ratio, this is due to the mobility of polymer chains, a high concentration impedes mobility of polymer chains leading to low swelling.

3.2 Theoretical Exploitation of the Experimental Results

The swelling kinetics can be rationalized by using the Fick model. The portion of the curve of absorption of the solvent is given by [19]:

$$\left(\frac{M_t}{M_i}\right) = k_1 t^n \quad (2)$$

where M_t is the mass of solvent absorbed at time t , M_i is the mass of solvent absorbed in equilibrium, k_1 is a characteristic constant of the network and n is characteristic exponent describing the mode of the penetrate transport mechanism. The constant n and k_1 are calculated from the slopes and intercepts of $\ln(M_t/M_i)$ versus $\ln(t)$ from the experimental data. Values of k_1 and n are given in Table 2.

Previously discussed model, fails to give an accurate analysis for $(M_t/M_i) = 0.60$. To obtain a better model describing this behavior, we supposed that for the long periods, the sorption of solvent was mainly dominated by the relaxation of the polymer network and that the sorption process of the polymer by relaxation was first order. Therefore, the Berens-Hopfenberg [20] differential equation for the relaxation processes could be written as follows:

$$\frac{dM_t}{dt} = k_2 (M_\infty - M_t) \quad (3)$$

where k_2 is the relaxation rate constant. The integration of this equation leads to:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - A \exp(-k_2 t) \quad (4)$$

where A is a constant. In this study, the constants A and k_2 are calculated from the slopes and intercepts of the plots of $\ln(1 - M_t/M_i)$ versus time t at times later than those corresponding to $(M_t/M_i) = 0.60$ and are given in Table 3.

The Figs. 5-7 show a superposition of the theoretical

curves obtained with the Fick model with experimental curves for systems (ABu). A good correlation is observed for the three cases.

Table 2 Parameters k_1 and n of Eq. (2) for the polymer network in acetic acid.

	k_1	n
poly(ABu)/0.5%wt-HDDA	0.035	0.560
poly(ABu)/1.25%wt-HDDA	0.044	0.557
poly(ABu)/2.5%wt-HDDA	0.060	0.470

Table 3 Parameters k_2 and A of Eq. (4) for the polymer network in acetic acid.

	k_2	A
poly(ABu)/0.5%wt-HDDA	0.005	0.878
poly(ABu)/1.25%wt-HDDA	0.007	0.863
poly(ABu)/2.5%wt-HDDA	0.006	0.853

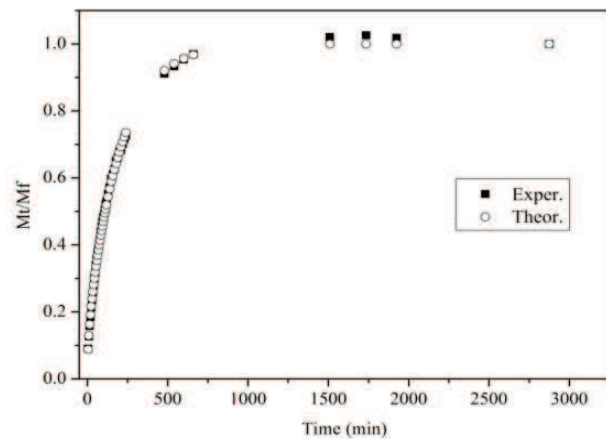


Fig. 5 Experimental and theoretical swelling curves for system poly(ABu)/0.5%wt-HDDA in acetic acid.

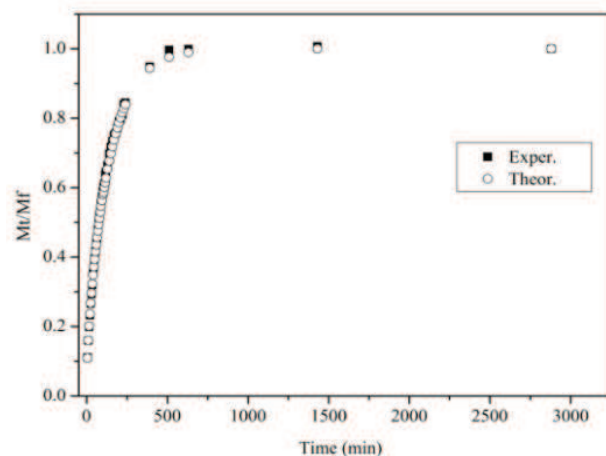


Fig. 6 Experimental and theoretical swelling curves for system poly(ABu)/1.25%wt-HDDA in acetic acid.

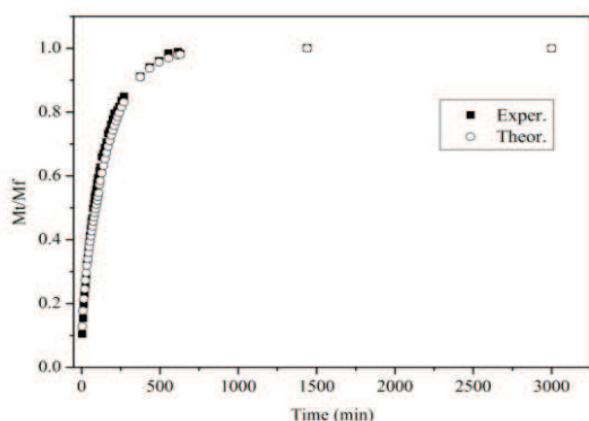


Fig. 7 Experimental and theoretical swelling curves for system poly(ABu)/2.5%wt-HDDA in acetic acid.

5. Conclusions

The swelling behavior of the cross-linked acrylic network Poly(ABu) with three different densities was studied as a function of two parameters, the pH of the medium and the cross-linking ratio. According to the obtained curves, the influence of pH is inversely proportional to the kinetics of swelling. So acetic acid is a fairly good solvent while other solutions are bad solvents. Regarding the cross-linking, the results clearly show that altering the amount of HDDA cross-linking agent in the initial mixtures (photo-reactive solutions) strongly influences the swelling behavior of the network, this result for a mobility of the polymer chains leading to low swelling, in short, the swelling ratio varies inversely with the level of cross-linking of the network studied. Finally, the superposition of the theoretical results obtained with the Fick model with experimental results for systems (ABu) shows a good correlation.

References

- [1] Y. Hirokawa, T. Tanaka, Volume phase transition in a nonionic gel, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 6379.
- [2] A.R. Khare, N.A. Peppas, Swelling/deswelling of anionic of anionic copolymer gels, *Biomaterials* 16 (1995) 559.
- [3] T. Tanaka, D. Fillmore, S.T. Sun, I. Nishio, G. Swislow, A. Shah, Phase transitions in ionic gels, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 1636.
- [4] C.L. Bell, N.A. Peppas, Poly(methacrylic acid-g-ethylene glycol) hydrogels as pH responsive materials, in: *Biomaterials for Drug and Cell Delivery*, Materials Research Society: Pittsburgh, PA, 1994, pp. 199-204.
- [5] A.S. Hoffman, Application of thermally reversible polymers and hydrogels in therapeutics and diagnostics, *J. Controlled Release* 6 (1987) 297.
- [6] T. Tanaka, I. Nishio, S.T. Sun, S.U. Nishio, Collapse of gels in an electric field, *Science* 218 (1982) 467.
- [7] Y. Osada, H. Okuzaki, H. Hori, A polymer gel with electrically driven motility, *Nature* 355 (1992) 242.
- [8] A. Suzuki, T. Tanaka, Phase transition in polymer gels induced by visible light, *Nature* 346 (1990) 345.
- [9] T. Okano, N. Yamada, H. Sakai, Y. Sakurai, A novel recovery system for cultured cells using plasma-treated polystyrene dishes grafted with poly(N-iso-propyl-acrylamide), *J. Biomed. Mater. Res.* 27 (1993) 1243.
- [10] N.A. Peppas, R. Langer, New challenges in biomaterials, *Science* 263 (1994) 1715.
- [11] B. Jeong, Y.H. Bae, D.S. Lee, S.W. Kim, Biodegradable block copolymers as injectable drug-delivery systems, *Nature* 388 (1997) 860.
- [12] B. Tondu, R. Emirkhanian, S. Mathé, A. Ricard, A pH activated artificial muscle using the McKibben – type braided structure, *Sensors and Actuators A* 150 124 (2009) 130.
- [13] Y.Y. Liu, X.D. Fan, B.R. Wei, Q.F. Si, W.X. Chen, L. Sun, pH-responsive amphiphilic hydrogel networks with IPN structure: A strategy for controlled drug release, *International Journal of Pharmaceutics* 308 (2006) 205-209.
- [14] T. Bouchaour, F. Benmouna, L. Leclercq, B. Ewen, X. Coqueret, M. Benmouna, et al., Phase equilibrium of poly(n-butylacrylate) and nematic liquid crystals, *Liquid Crystals* 27 (2000) 413-420.
- [15] T. Bouchaour, M. Benmouna, X. Coqueret, U. Maschke, Swelling and deswelling of poly(n-ButylAcrylate) networks in isotropic and anisotropic solvents, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 411 (2004) 545.
- [16] T. Bouchaour, F. Benmouna, X. Coqueret, M. Benmouna, U. Maschke, Swelling of crosslinked poly acrylates in isotropic and anisotropic solvents, *J. Appl. Polym. Sci.* 91 (2004) 1-9.
- [17] K. Boudraa, T. Bouchaour, U. Maschke, Swelling of poly(acrylates) interpenetrating polymer networks in isotropic solvents, *International Review of Physics* 1 (5) (2007) 345-349.
- [18] B.D. Youcef, T. Bouchaour, U. Maschke, Swelling behaviour of isotropic poly(n-butyl acrylate) networks in isotropic and anisotropic solvents, *Macromol. Symp.* 273 (2008) 66-72.
- [19] P.L. Ritger, N.A. Peppas, A simple equation for description of solute release. II. Fickian and anomalous release from swellable devices, *J. Controlled Release* 5 (1987) 37.
- [20] A.R. Berens, H.B. Hopfenberg, Diffusion and relaxation in glassy polymer powders: Part 2. Separation of diffusion and relaxation parameters, *Polymer* 19 (1978) 489.

ملخص

هذا العمل يركز على تركيب وتوصيف شبكات البولمر المتشابكة والمتداخلة بالاعتماد على مونومرات قابلة للماء: هيدروكسي اثيل ميث أكريلات (ه.أ.م.أ)، و هيدروكسي بوتيل ميث أكريلات (ه.ب.م.أ)، في مذيبات المتماثلة الخواص. النظام المتكون من (ايريتروزين/ تريتانولامين) استخدم ككبدئ لتفاعل البلمرة تحت الأشعة فوق البنفسجية للمونومر مع وكيل يشابك بين سلاسل البولمر، وكل هذا يجري في وسط مائي، تحت الأكسجين بدون استعمال غاز النتروجين. تحليل أطيف الأشعة فوق البنفسجية والأشعة تحت الحمراء التي أخذت في أوقات مختلفة خلال البلمرة، تجعل من الممكن الحصول على معلومات مفيدة عن آلية التفاعل. تم فحص سلوك البولمر بتغيير المذيب، التركيب الكيميائي، الحرارة، و درجة حموضة الوسط. من جهة أخرى، النتائج التجريبية المحصل عليها تم مطابقتها مع نموذج نظري يسمى نموذج "فيك"، النموذج النظري للنشر يتفق مع النتائج التجريبية لحركية الانتفاخ للانظمة المدروسة. أخيراً، فإن طريقة التحسين، وخطة التجارب لعامل 2^k ، التي تعتمد على تحديد العوامل التي تؤثر على الانتفاخ والرد عندما تتغير هذه العوامل، أظهرت تجانسها الجيد مع التجربة.

كلمات مفتاحية: التبلر الضوئي، ايريتروزين، أمين ثلاثي، بوليمر متشابك، انتفاخ، نموذج نظري "فيك"، خطة التجارب.

Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation des réseaux réticulés et interpénétrés de polymères à base des monomères hydrophiles : 2-Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate (HEMA), et 6-Hydroxy-Butyl-Méth-Acrylate (HBMA) dans des solvants isotropes.

Le système constitué de l'Erythrosine et la Triéthanolamine (TEOA) dans un milieu aqueux est utilisé comme photo-initiateur pour l'UV-photo-polymérisation des monomères en présence d'un agent réticulant : 1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA), sous une atmosphère d'air (pas d'azote). Des informations utiles sur le mécanisme de photo-polymérisation sont obtenues par l'analyse spectrale de l'ultraviolet-visible et de l'infrarouge pris à différents moments au cours de la photo-polymérisation.

La caractérisation des réseaux de polymères s'effectue par l'étude du gonflement en masse en fonction de différents paramètres : le type de solvant, la température, la structure chimique, le type de photo-initiateur et le pH de milieu.

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

Mots-clés: photo-polymérisation, Erythrosine, amine tertiaire, polymère réticulé, gonflement, modèle de Fick, plan d'expériences.

Abstract

This work focuses on the elaborate and characterization of cross-linked and interpenetrating polymer networks based on hydrophilic monomers: 2-Hydroxy-Ethyl-Meth-Acrylate (HEMA), and 6-Hydroxy-Butyl-Meth-Acrylate (HBMA) in isotropic solvents.

The system composed of Erythrosine/Triethanolamine (TEOA) is used as photo-initiator for the UV-photo-polymerization of monomers with a cross-linking agent 1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA), in aqueous medium, under an air atmosphere (without nitrogen). The analysis of UV-visible and infrared spectra, which were taken at different times during the polymerization, makes it possible to obtain useful information on the reaction mechanism. The swelling behavior of these elaborated cross-linked polymer networks was studied by varying the following parameters: different solvents, chemical structure, temperature, type of photo-initiator and pH of medium.

The theoretical model of Fick diffusion well agrees with our experimental results of swelling kinetics of the systems under consideration. Finally, the optimization method, the experimental plan factorial 2^k , which consists to determine the factors influencing the swelling and the answer when these factors are varied, showed a good agreement with our experimental results.

Keywords: Photo-polymerization, Erythrosine, tertiary amine, cross-linked polymer, swelling, Fick model, experimental design.