

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 CHIMIE

Université Abou Bekr Belkaïd - Tlemcen



LABORATOIRE DE RECHERCHE
SUR LES MACROMOLECULES (LRM)

MEMOIRE

Pour obtenir le diplôme de

MASTER

Option: Systèmes macromoléculaires et leurs applications

Par

Mr. ZEGGAI NOUH

Sur le Thème

**Caractérisation par gonflement de systèmes réseaux
de polymères/solvant-Optimisation du procédé par la méthode
de surface de réponse**

Soutenu, publiquement, le 25 juin 2014 devant le jury composé de:

Présidente:	Pr. Lamia BEDJAOUI
Examineurs:	Dr. Kamel BOUDRAA
Encadreur:	Dr. Boumédiène DALI YOUCEF

Remerciement

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), sous la direction de Monsieur Boumédiène Dali Youcef, Maître de conférences à l'université de Tlemcen.

Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour l'aide précieuse et les conseils judicieux qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de l'élaboration de ce travail.

J'exprime mes vifs remerciements à madame Lamia Bejaoui, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, pour avoir accepté de présider le jury. Sa présence dans le jury m'honore.

Je remercie également Monsieur Boudraa Kamel, Maître de conférences à l'Université de Saïda Tahar Moulay pour avoir accepté de faire partie de ce jury, qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier tous les membres de l'équipe de laboratoire de recherche sur les macromolécules (LRM), pour leur aide et leur bonne humeur. Nous avons partagé de bons moments.

ZeggaiNouh

Sommaire

Introduction.....	1
Chapitre 1 : Etude bibliographique.....	4
I .1. Introduction.....	4
I.2. Polymères.....	4
I.2.1. Définition.....	4
I.2.2. Architecture d'une macromolécule	5
I.2.2.1. Polymères à molécules linéaires.....	5
I.2.2.2. Polymère à molécules ramifiées.....	6
I.2.2.3. Polymère à molécules réticules.....	6
I.2.3. Préparation des polymères.....	7
I.2.3.1. Polymérisation en chaîne.....	7
I.2.3.2. Polymérisation radicalaire.....	7
I.2.3.3. Polymérisation cationique.....	9
I.2.3.4. Polymérisation anionique	9
I.2.4. Polycondensation	10
I.3. Les réseaux de polymères	10
I.3.1. Réticulation	10
I.3.2. Taux de réticulation	11

I.3.3. Réseaux de polymères	11
I.4. Les gels.....	11
I.5. Les colorants	12
I.5.1. Définition d'un colorant	12
I.5.2. Classification des colorants	12
I.5.2.1. Colorants acides (anioniques)	13
I.5.2.2. Colorants basiques (cationiques)	13
I.5.2.3. Colorants réactifs	13
I.5.2.4. Colorants dispersés	13
I.5.3. Xanthènes	14
I.5.4.1. Érythrosine	14
I.5.4.2. Eosine.....	15
I.5.4.3. Rose de Bengale	16
I.6. Les amines	17
I.6.1. Définition.....	17
I.6.2. Triéthanolamine	17
I.6.3. Triéthylamine	18
Chapitre II: Synthèse de réseaux polyacryliques dans un milieu aqueux.....	21
II.1. Introduction	22

II.2. Produits chimiques utilisé	22
II.3. Les rayons ultraviolets	23
II.4. Action des UV sur la matière	23
II.5. Réticulation renforcée par irradiation UV	24
II.6. Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de l'étude	25
II.7. Synthèse de réseaux de poly(2-Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate).....	26
II.8. Etude expérimentale	29
II.9. Analyse spectroscopique Infra Rouge à transformée de Fourier (FTIR).....	29
II.10. Suivi de la cinétique de polymérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	31
II.10.1. Spectre infrarouge des produits initiaux	31
II.10.2. Suivi de la cinétique de polymérisation.....	32
II.10.2.1. Cas de système PHEMA/(0.25%HDDA).....	32
II.10.2.2. Cas de système PHEMA/(0.5%HDDA)	34
II.10.2.3. Cas de système PHEMA/(0.75%HDDA)	36
Chapitre III: Etude de gonflement des réseaux de poly(2-hydroxy-ethyl-méthacrylate) dans des solvants organiques.....	40
III.1. Introduction.....	41
III.2. Présentation du mode opératoire	41
III.3. Résultats et discussions	42

III.3.1. Mesure du taux de gonflement	42
III.3.2. Etude de l'influence de la nature du solvant sur la cinétique de gonflement	43
III.3.3. Etude de l'influence de la concentration sur la cinétique de gonflement	45
III.4. Conclusion.....	48
Chapitre IV: Optimisation du taux de gonflement des réseaux de poly(2-hydroxy-ethyl-méth-acrylate) dans des solvants isotropes.....	51
IV.1. Introduction.....	52
IV.2. Principe et terminologie.....	52
IV.2.1. Les différents types de facteurs.....	53
IV.2.2. Notion d'espace expérimental	54
IV.3. Plan factoriel complets	56
IV.3.1. Plan factoriel à deux facteurs et à deux niveaux 2^2	56
IV.3.1.1. Présentation des résultats	57
IV.3.1.2. Effet principal d'un facteur.....	58
IV.3.1.3. Interaction entre 2 facteurs.....	58
IV.3.1.4. Signification de l'effet d'un facteur.....	59
IV.3.1.5. Pratique des calculs avec la notation de Yates.....	59
IV.3.2. Application à l'étude du taux de gonflement.....	60
IV.3.2.1. Etude du système HEMA-HDDA/Solvants.....	61

Introduction générale

Introduction générale

Les réseaux de polymères sont constituées de longues chaînes moléculaires reliées les unes aux autres par l'intermédiaire d'une liaison physique ou chimique. Les réseaux de polymères gonflés dans un solvant sont appelés gels de polymères.

L'intérêt de l'étude du comportement des gels et des réseaux de polymères s'est développé intensivement pendant ces dernières décennies[1-5]. Le phénomène de gonflement et de dégonflement des gels était la première observation expérimentale faite par T.Tanaka en 1978 [6]. Ce phénomène se traduit par une forte diminution du volume du gel en réponse à une petite variation des paramètres externes (la température, le pH, le champ électrique ou magnétique, etc.). Il a été constaté que les gels de polymères peuvent, non seulement absorber et retenir un volume considérable de solvants, mais ils peuvent également être forcé à expulser le solvant absorbé d'une façon commandée (cas par exemple des muscles artificiels).

Les gels sont généralement employé comme super-absorbants. Pour cela, la capacité à absorber le maximum de solvant (ou de gonfler) est la qualité la plus exigée pour leurs choix. Cependant, il ya un certain nombre d'autres domaines d'utilisation pour des gels tant que matériaux fonctionnels comme par exemple, des supports de médicaments à libération contrôlée, des membranes avec une perméabilité réglée, des écrans d'affichages, des capteurs, des activateurs mécaniques et électriques ou des réseaux à conductivité anisotrope, etc. Pour cela, la grande aptitude de changer rapidement de volume en réponse au changement des paramètres externes est exigée. Par conséquent, en plus de la capacité de gonflement élevé, il est nécessaire d'avoir la tendance inverse, c'est-à-dire le dégonflement qui favorise la contraction du gel.

Le travail expérimental de ce mémoire a été effectué dans le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), département de physique, Faculté des sciences, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (Algérie).

L'élasticité du réseau et son incapacité à se dissoudre dans le solvant, du fait des points de réticulations liées entre les macromolécules, confèrent à ce type de système des propriétés spécifiques remarquables, tels que le gonflement et l'élasticité caoutchoutique. Il est bien connu que le taux de gonflement d'un polymère dépend fortement de plusieurs paramètres comme l'architecture du réseau, la composition des matériaux précurseurs, la température, le pH et la nature du solvant. [7]

Notre grande motivation était d'étudier l'influence de la composition du réseau de polymère acrylique, le poly(2-Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate), sa densité de réticulation et de la nature du solvant sur le taux de gonflement de ces réseaux. Cette thématique a fait l'objet d'études et de recherches intensives ces dernières décennies en raison de leurs possibilités d'applications, en particulier dans le domaine biomédical (lentilles de contact, muscles artificiels, etc..).

Plan de la thèse :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique du sujet. Nous présentons les réseaux de polymères, puis nous introduisons le concept des hydrogels et détaillons ensuite les propriétés remarquables de tels matériaux.

Le second chapitre décrit la synthèse de réseaux de polymère de type isotrope par une technique de photo-polymérisation à partir des matériaux précurseurs employés. Une attention particulière est également portée sur la conversion des monomères à l'état liquide en un réseau solide par une analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier.

Le troisième chapitre traite de la caractérisation physique par masse des réseaux de polymères isotropes élaborés. Une étude cinétique de gonflement de ces réseaux est analysée en fonction de la nature du solvant et de la composition initiale du mélange précurseur, à température ambiante.

Le quatrième chapitre est dévolu au choix d'une méthode d'optimisation qui consiste à déterminer les facteurs qui influent sur le gonflement du système de poly(2-Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate)/solvant et la réponse quand ses facteurs varient. A partir d'un minimum d'expériences, on aboutit à une surface de réponses qui couvre toute la gamme de l'étude. La méthode utilisée est le plan d'expériences factoriel 2^k .

Références bibliographique :

- [1]. P. J. Flory, in: principle of polymer chemistry, Cornell university press: NY (1953).
- [2]. P. G. de Gennes, scaling concept in polymer physics, Cornell University press: Ithaca London (1979).
- [3]. K. Dusek, responsive gels: volume transitions I, Ed. Springer-v (1993).
- [4]. M. Shibayma, T. Tanaka, volume phase transition and related phenomena of polymer gels, Ed.Springer-v (1993).
- [5]. L. A. Utracki, history of commercial polymer blends, polymer engineering and science, Mid-January, **Vol 35**, N°1, (1995).
- [6]. T. Tanaka, D. J. Fillmore, j. chem. phys.**70** 03 (1979).
- [7]. Mémoire Hamri Salah, magistère en physique, option : polymères, année 2009.

Chapitre I

Etude bibliographique

Chapitre 1

Etude bibliographique

I.1. Introduction :

Dans ce chapitre nous présentons une étude bibliographique sur le thème général des polymères, des gels chimiques et des matériaux composites. Les principales caractéristiques de ces matériaux ainsi que leurs méthodes de synthèse y seront présentées de manière générale.

Les polymères sont parmi les produits chimiques ayant le plus d'applications industrielles. Ce sont des macromolécules obtenues par la combinaison d'un grand nombre de molécules plus petites. Les polymères ont une masse molaire très importante.

Le monomère est le nom donné à la petite molécule à partir de laquelle est formée la macromolécule.

I.2 Polymères

I.2.1 Définition

Le mot polymère vient du mot grec « polus » plusieurs, et « meros » partie. Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée par la répétition d'un même motif, le monomère, reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes. Les travaux de Staudinger dans les années 1920 constituent la base de la science des polymères (Nobel en 1953) ou macromolécules. Flory énoncera plus tard les principes fondamentaux sur les polymères (Nobel en 1974).

Dans la macromolécule suivante $\dots A-A-A-A-A-A-A \dots = [-A-]_n$, l'unité constitutive est A ; elle est formée d'un groupe d'atomes qui se répète. A l'échelle moléculaire, quelques centaines de nanomètres, la plupart des macromolécules se présentent sous forme de « fils long et souple ». Par exemple, la molécule de polyéthylène est formée de l'association en chaînes du motif $-CH_2-$ provenant de l'éthylène. Le nombre de motifs peut être extrêmement élevé, jusqu'à 100 000. Ce sont donc des molécules géantes à l'échelle atomique, il n'en reste pas moins que nous sommes dans le domaine de l'infiniment petit : les plus longues mesurent quelques micromètres [1].

I.2.2. Architecture d'une macromolécule :

I.2.2.1. Polymères à molécules linéaires :

En général, les polymères sont formés de molécules dites linéaires dont le squelette principal de la chaîne est constitué par des atomes de carbone ou par d'autres groupes d'atomes, ce squelette comporte donc deux extrémités. Sur les atomes de carbone, formant le squelette de la chaîne, sont greffés soit des atomes comme le chlore, le fluor ou des groupements d'atomes (groupement phénol, ou méthyle...). Les molécules linéaires peuvent être flexibles et souples. Leur souplesse provient de la facilité avec laquelle les groupements atomiques ou les segments moléculaires peuvent effectuer des rotations autour des liaisons covalentes. L'arrangement spatial des chaînes et leur capacité d'orientation dans le sens des contraintes appliquées dépendent directement de cette souplesse.

Une macromolécule est formée de segments ou portions de molécules. D'autre part, on appelle segment élémentaire ou maillon, une portion rigide de molécule dont la taille varie de l'unité constitutive ou moins (0.1 à 1nm) jusqu'à un ensemble de plusieurs unités constitutives (1 à 10nm). Plus précisément, un segment élémentaire est un élément rigide du squelette macromoléculaire comportant une et une seule liaison covalente capable de rotation (appelée rotateur).

Dans le cas d'une chaîne carbonée souple comme le polyéthylène (PE), chaque extrémité d'un segment élémentaire correspond à un atome de carbone et la longueur de ce segment élémentaire est la distance interatomique C-C (~0.1nm) entre deux carbones voisins. Par contre, dans le cas d'un squelette peu flexible comportant des éléments rigides, le segment élémentaire constitue une « liaison rigide naturelle » du squelette, de longueur supérieure à la simple liaison C-C.

En général, les molécules linéaires (ou ramifiées) ne forment pas de réseau tridimensionnel stable; elles sont souvent enchevêtrées et forment des nœuds physiques de réticulation qui peuvent disparaître soit par élévation de la température, soit sous

contrainte mécanique. Ces molécules constituent principalement les polymères thermoplastiques [2].

I.2.2.2. Polymère à molécules ramifiées :

Le squelette d'une molécule linéaire peut comporter des branches latérales (figure I.1), c'est-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur le squelette de la chaîne principale : ce sont les ramifications. Celles-ci sont caractérisées par leur nombre et leurs tailles. Dans ce cas, la macromolécule ramifiée comporte plusieurs extrémités (>2).

I.2.2.3. Polymère à molécules réticulées :

On peut construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles (figure I.2). La jonction ou « pontage » entre chaînes principales peut se faire :

- ✓ Soit par un ou quelques atomes, S, O, C, ..., c'est le pontage chimique.
- ✓ Soit par des brins de chaînes plus ou moins longs.

Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation. Ces polymères sont dits réticulés. Ce sont en général les élastomères et les thermodurcissables [1].

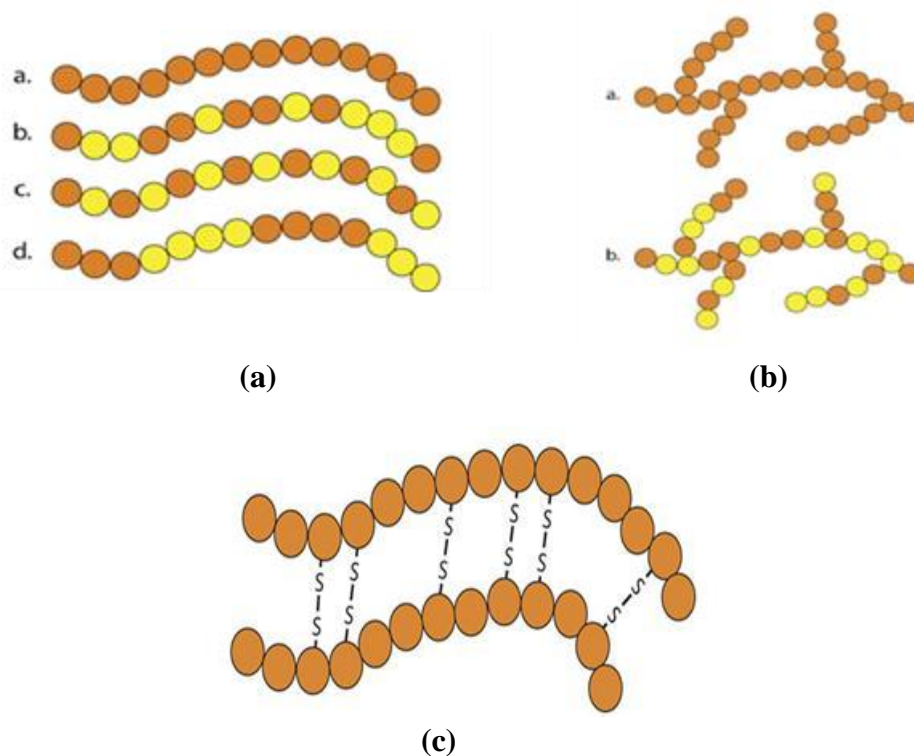


Figure I.1 : Architecture d'une macromolécule : (a) Polymères linéaires, (b) Polymères ramifiés et (c) Polymère réticulé avec ponts disulfure reliant deux chaînes.

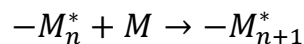
I.2.3. Préparation des polymères

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

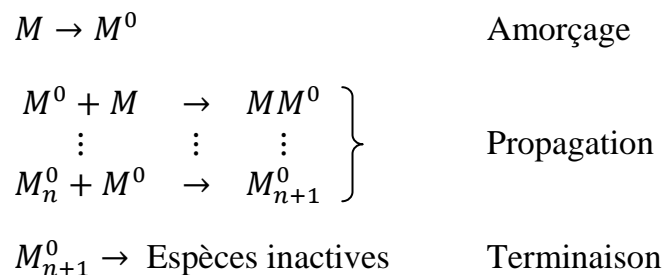
- La polymérisation en chaîne, pour produire par exemple le polyéthylène, le polystyrène, le polypropylène.
- La polycondensation (polymérisation par étapes, pour produire par exemple le PET (Polyéthylène téréphtalate) [3,4].

I.2.3.1. Polymérisation en chaîne :

Une réaction de polymérisation en chaîne, est une réaction conduisant à la formation de polymères par addition successives de monomères sur une extrémité active de la chaîne macromoléculaire (centre actif noté *) [5]. On peut la schématiser par :



La « chaîne cinétique » commence par l'élaboration du centre actif qui constitue le site d'amorçage, capable d'attaquer une première molécule de monomère. L'ensemble de ces deux événements constitue la réaction d'amorçage proprement dite. La molécule formée reste porteuse d'un centre actif de même nature et est donc capable d'attaquer une nouvelle molécule de monomère, et ainsi de suite. La chaîne cinétique se poursuit donc par un grand nombre de réactions de cette nature, dites réactions de propagations. Elle se termine par la destruction du centre actif, dite réaction de terminaison. Ces différentes étapes sont schématisées ci-dessous :



Le centre actif peut être un radical libre (Polymérisation radicalaire), un carbocation (Polymérisation cationique) ou un carbanion (Polymérisation anionique).

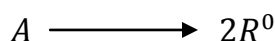
I.2.3.2. Polymérisation radicalaire

La polymérisation par voie radicalaire est une réaction qui, comme son nom l'indique, fait intervenir comme espèce réactive R* appelée radical libre. Cette technique

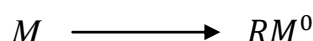
trouve son succès dans sa facilité de mise en œuvre [6], la durée de réaction est très courte et la formation des polymères de hauts poids moléculaires est aussi rapide.

a) L'AMORÇAGE : nommée également initiation, elle comprend deux réactions successives :

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



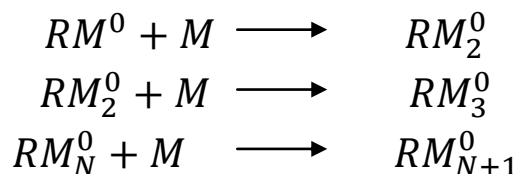
- ✓ L'addition du radical primaire sur une première unité monomère M pour former le premier maillon de la chaîne polymère en croissance.



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

- ✓ **L'amorçage chimique** est le plus souvent utilisé au niveau industriel. Son principe est que dans le milieu réactionnel, il existe des molécules capables de se composer thermiquement ou par des réactions chimiques en radicaux libres. Son avantage est la vitesse à laquelle les amorceurs se décomposent en radicaux et la possibilité de leur réaction avec les monomères [7].
- ✓ **L'amorçage thermique**, en général utilisé spécifiquement dans un certain intervalle de température, en fonction de la cinétique de décomposition des amorceurs thermiques.
- ✓ **L'amorçage photochimique** : L'activation photochimique [8] est l'une des méthodes les plus efficaces pour créer des espèces réactives et amorcer ainsi des réactions chimiques pouvant conduire à la synthèse de nouveaux matériaux bien définis. Les échantillons sont exposés à un rayonnement lumineux : le plus souvent c'est le rayonnement UV, mais aussi par radiation γ ou par bombardement par un faisceau d'électrons (EB). Elle implique en général l'utilisation de photo-amorceurs qui sont excités par le rayonnement et permettent la production de radicaux ou de carbocations, soit directement, soit indirectement par des processus de transfert d'énergie. Un des problèmes rencontrés et difficiles à résoudre est l'effet inhibiteur de l'oxygène sur les polymérisations radicalaires.

- b) LA PROPAGATION : La propagation se fait par additions successives de molécules de monomères sur la partie active de la chaîne croissante. Cette réaction se fait en une fraction de seconde et ramène à une molécule géante, avec un radical libre au bout de la chaîne. Un processus est maintenant indispensable qui va terminer la grande chaîne, la réaction de terminaison [9].



- c) LA TERMINAISON : La réaction de terminaison consiste en la destruction du centre actif qui est localisé à l'extrémité de la chaîne en croissance et peut, en principe, se faire de différentes façons (chocs sur une paroi, réaction avec des impuretés, etc.). Cette réaction peut s'effectuer suivant deux mécanismes, couplage ou dismutation.

Dans le cas d'une polymérisation, cette réaction arrête la croissance des chaînes macromoléculaires ; les macromolécules sont ainsi terminées.

I.2.3.3. Polymérisation cationique : [10] La partie est un carbocation, où un des atomes de carbone porte une charge positive, associée à un contre-ion chargé négativement.

Les monomères peuvent être :

- Des oléfines (isobutylène).
- Des éthers vinyliques $CH_2=CHOR$.
- Des carbures insaturés (styrènes, indène, benzofurane).
- Des composés hétérocycliques (oxirane, tétrahydrofurane, cyclosiloxane). Le groupe R doit être donneur d'électrons (isobutylène, éther vinylique) ou stabiliser le cation par résonance (styrène, indène).

I.2.3.4. Polymérisation anionique : [11] La partie active est un carbanion (l'un des atomes de carbone porte une charge négative) ou un oxanion (la charge négative est portée par un atome d'oxygène) associé à un contre-ion Me^+ , chargé positivement et souvent métallique.

La polymérisation peut se faire par ouverture d'une double liaison (styrène, diènes, acrylonitrile, vinylpyridine) ou d'un cycle (oxirane, lactone, lactame...).

I.2.4 Polycondensation : [5] Dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles (fonctionnalité ≥ 2). La réaction se produit dans les conditions où réagissent habituellement les fonctions organiques concernées, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur convenable. Les condensations qui, généralement, éliminent à chaque étape un tiers constituant, comme l'eau, un alcool ou un hydracide, interviennent au départ entre molécules monomères puis, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, entre les molécules polymères formées, pour conduire (théoriquement) au stade ultime de l'unique macromolécule.

3 types de réaction de polycondensation sont distingués :

- ✓ Réactions qui se font avec élimination du produit de condensation.
- ✓ Réactions sans formation de produit secondaire de réaction.
- ✓ Polymérisation par recombinaison des radicaux.

I.3. Les réseaux de polymères

I.3.1. 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 ; passage, pour une résine thermodurcissable, d'un état pâteux à un état solide. La réticulation et l'aboutissement de la polymérisation est un processus irréversible.

Dans les polymères thermodurcissables, la réticulation correspond à la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel [12].

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 [13].

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.3.2. Taux de réticulation :

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

Suivant la valeur du taux de réticulation, on obtient des polymères très différents. Ainsi dans un élastomère, le taux de réticulation correspond à environ un nœud pour quelques centaines d'atomes de carbone de la chaîne principale, tandis que pour un polymère thermodurcissable très réticulé, ce taux est 10 à 100 fois plus élevé que dans un élastomère [14].

I.3.3. Réseaux de polymères :

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

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

I.4. Les gels

Les gels sont des réseaux de polymères enchevêtrés (réticulés) gonflés avec un liquide. La souplesse, l'élasticité et la capacité d'absorber un fluide rendent ces matériaux uniques [15]. Dans un état sec, le gel est un matériau solide. Cependant, il gonfle et atteint l'équilibre de gonflement quand un solvant est ajouté. Les molécules du solvant sont emprisonnées dans le gel [16].

Les propriétés du gel, y compris son équilibre et aspects dynamiques, sont définies par l'interaction entre le polymère et le liquide. Une des propriétés très importantes pour les gels, est leur capacité de subir un changement brusque de volume [17] suivant les conditions extérieures où ils se trouvent. Ils se rétrécissent ou gonflent jusqu'à 1000 fois leur volume original, c'est le cas par exemple des gels super absorbants des couches culottes. Une autre application très importante des gels est la fabrication des muscles artificiels [18-19].

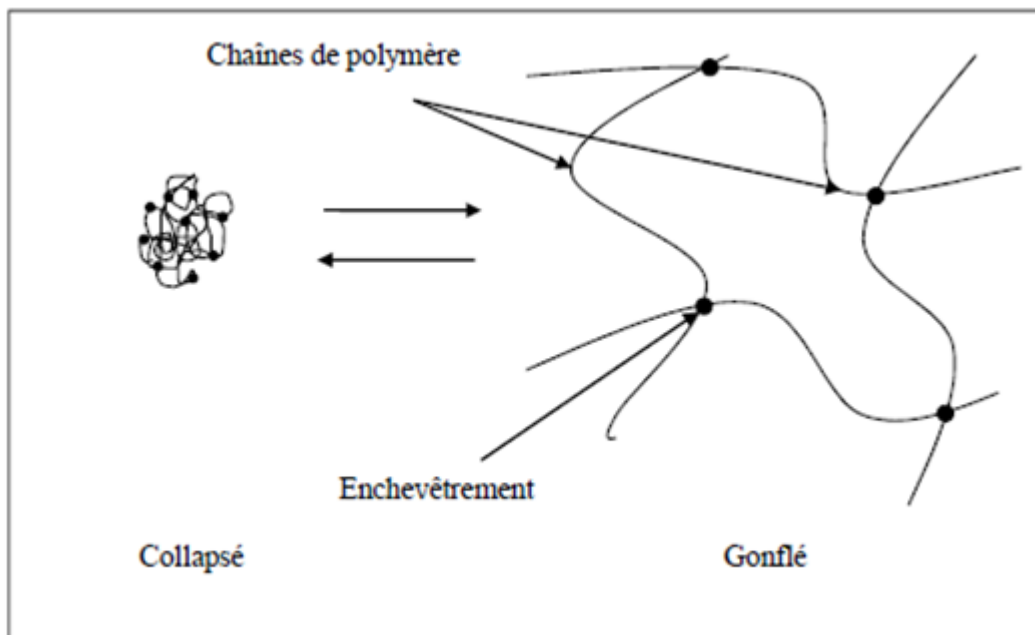


Figure I.2 : Schéma représentant les gels dans leur deux états (collapsé et gonflé)

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 substances 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 [20,21].

I.5.2. 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 [22]. Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates 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, triphénylméthanés, indigoïdes, xanthènes, anthraquinoniques[23,24].

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) [25,26].

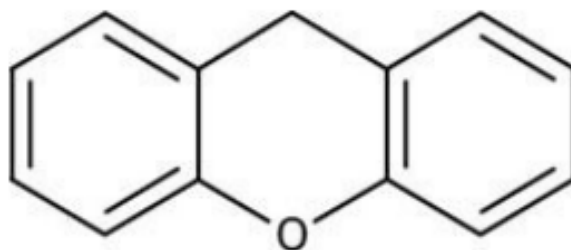


Figure I.3: Structure chimique de la famille : Xanthène

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 les 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 [27].

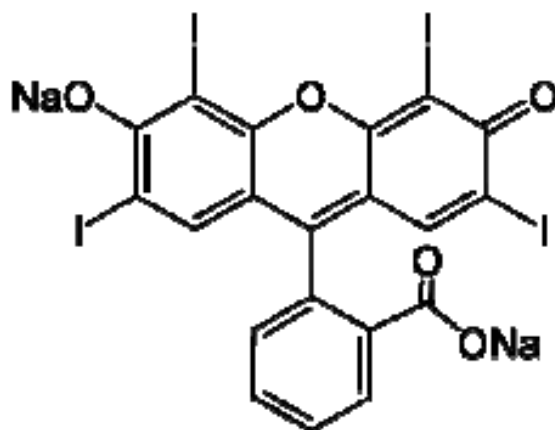


Figure I.4 : Structure chimique de l'Erythrosine

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 [28].

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 [28].

b) Utilisation en microbiologie :

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

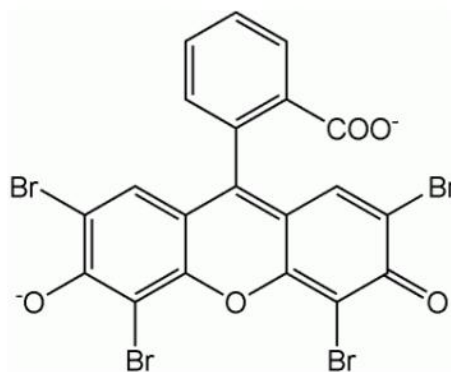


Figure I.5: Structure chimique de l'éosine

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 tâche 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 de 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.

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 [29].

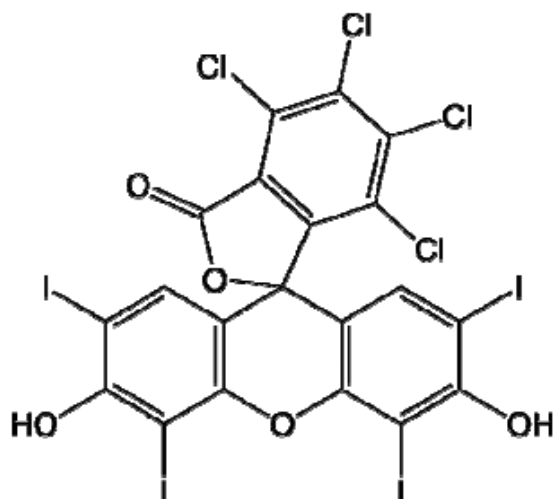


Figure I.6: Structure chimique du Rose de Bengale

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) [30].

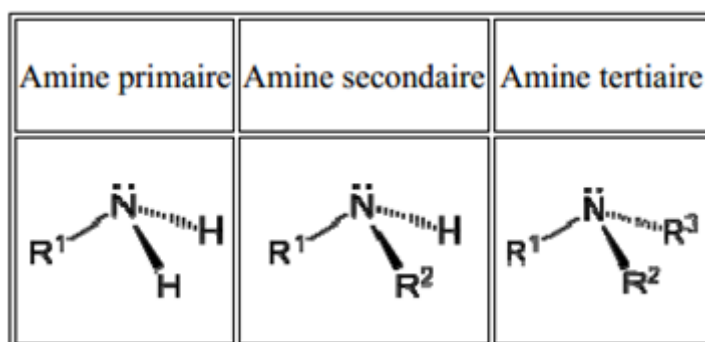


Figure I.7 : Classification des amines

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 [31].

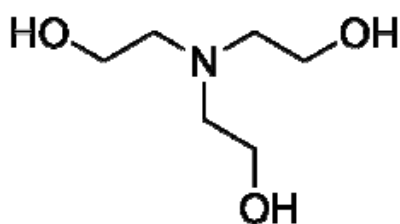


Figure I.8 : Structure chimique de la triéthanolamine

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 di-isopropyléthylamine 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 [32].

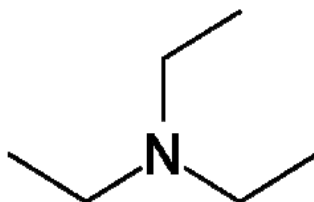


Figure I.9: Structure chimique de la triéthylamine

Références bibliographique

- [1] A. Boudet, « Voyage au cœur de la matière plastique-Les microstructures des polymères », CNRS Edition, 4 décembre 2003.
- [2] P. Combette, I. Ernoult, « Physique des polymères- structure, fabrication, emploi ». CNRS Edition, 2001.
- [3] "Polyaddition." Wikipédia, l'encyclopédie libre. (2006), <http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Polyaddition&oldid=6434897>
- [4] "polymères." Microsoft® Encarta®2006 [CD]. Microsoft Corporation (2005).
- [5] E. Maréchal; Polycondensation et polyaddition ; Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites ; A M 3 042.
- [6] G. Odian; Principle of polymerization; Wiley Interscience (1991).
- [7] N. Mohammedi, Mémoire fin d'étude ingénieur physicien; Option : Physique des Matériaux, département de physique ; UABB Tlemcen ; (juin 2005).
- [8] C. Decker; Polymérisation sous rayonnement UV ; Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites ; A M 3 044.
- [9] A. Ram; Fundamentals of polymer engineering ; Ed. Plenum Press; Chapter 2; 14-28 (1997).
- [10] J. Verdu; Polymérisation sous rayonnement principes ; Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites ; A M 3 043.
- [11] A. Guyot ; Polymérisation ; Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés ; J 5830.
- [12] http://www.futura-sciences.com/fr/definition/t/matiere-1/d/reticulation_842/.
- [13] A. Boudet, « Voyage au cœur de la matière plastique-Les microstructures des polymères », CNRS Edition, 4 décembre 2003.
- [14] P. Combette, I. Ernoult, « Physique des polymères- structure, fabrication, emploi ». CNRS Edition, 2001.
- [15] K. Dusek, «Responsive gels : volume transition I», Ed. Springer, 1993.
- [16] D.L. Brock, «Review of artificial muscle based on contractile polymer », A.I. Memo, No.1330 Novembre 1991.

- [17] M. Slibayma, T. Tanaka, «Volume phase transition and related phenomena of polymer gels», Ed. Springer-Verlag, 1993.
- [18] P. Keller, D.L. Thomsen, J. Nacir, B. Ratna, «Les cristaux liquides» Proceedings du 10ème colloque francophone, Toulouse, 18-21 septembre 2001.
- [19] K.E. Boudraa, «Elaboration et caractérisation de réseaux de polymères interpénétrés à base de monomères d'acrylate de butyle (ABU) et d'éthylhexyl-acrylate (EHA) : gonflement dans des solvants isotropes », thèse de magister, soutenu en 2006.
- [20] G. Canguilhem, « Idéologie et rationalité dans l'histoire des sciences de la vie », Librairie philosophique J. Vrin, printed in France,(2000).
- [21] R. Singh, « Synthetic dyes », first edition, (2002).
- [22] E. Thorpe, S. Thorpe, T. Edgar, « The Pearson CSAT Manual 2011 ». Copyright (2011) Dorling Kindersley (India) Pvt. Ltd
- [23] J.F. Fowler, A. Alexander, « Fisher's contact dermatitis 6 ». Rietschel, Fowler. (2008) BC Decker Inc (d1).
- [24] N. Barka, Thèse de doctorat de l'Université d'Ibn Zohr, (2008).
- [25] J.E. Coon, W.B. Sediawan, J.E. Auwaerter, E. McLaughlin, J. Solution Chem., 17(1988) 519.
- [26] R.C. Weast and J.G. Grasselli, « CRC Handbook of Data on Organic Compounds », 2nd Edition, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, (1989) 1.
- [27] fr.wikipedia.org/wiki/Érythrosine, (mot clef: l'Erythrosine).
- [28] fr.wikipedia.org/wiki/Éosine, (mot clef : l'Eosine).
- [29] en.wikipedia.org/wiki/Rose_bengal, (mot clef: le Rose de bengal).
- [30] M.E. John, « Organic Chemistry », (3rd ed.), Belmont: Wadsworth, (1992).
- [31] M. Frauenkron, J.P. Melder, G. Ruider, R. Rossbacher, H. Höke, « Ethanolamines and Propanolamines », Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (2002) WileyVCH, Weinheim.
- [32] K.L. Sorgi, « Triethylamine », Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis,

New York: John Wiley & Sons, (2001).

Chapitre II

Synthèse de réseaux poly(2-hydroxy-ethyl-méthacrylate) dans un milieu aqueux

Chapitre II

Synthèse de réseaux de poly(2-hydroxy-ethyl-méthacrylate) dans un milieu aqueux

Avant-propos : Les réseaux élaborés sont constitué du monomère monofonctionnel, le 2-Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate(HEMA) et du monomère difonctionnel, 1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA). Le système constitué de Rose de Bengale et la Triéthanolamine (TEOA) dans un milieu aqueux a été utilisé respectivement comme photo-sensibilisateur et co-initiateur. L'exposition du mélange obtenu à l'UV conduit à un réseau de polymère faiblement réticulé.

II.1. Introduction :

Les colorants de type Xanthènes, comme l'Erythrosine, le rose de Bengale et l'Eosine, en présence de donneur d'électrons tel que l'amine tertiaire, ont été décrits comme des photo-initiateurs efficaces pour la polymérisation radicalaire des monomères acryliques 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 ultraviolets (UV) ; 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 permettant d'avoir la réticulation des réseaux de polymère.

Dans ce chapitre, nous décrivons la synthèse des réseaux de polymères réticulés constitués de monomères monofonctionnels (2-Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate) (HEMA) et de monomères difonctionnels (1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate). Le système constitué par le rose de Bengale et la Triéthanolamine est utilisé en tant que photo-amorceur. Ensuite, le mélange obtenu, constitué de matériaux précurseurs, est agité mécaniquement pendant deux heures pour obtenir une solution homogène. Enfin, 1g de la solution est placé sous un rayonnement UV, afin d'obtenir un réseau de polymère réticulé.

Dans le cas de la synthèse de nos réseaux, nous avons utilisé les quantités suivantes d'agent réticulant (0.25%, 0.5% et 0.75% HDDA en masse) pour obtenir des réseaux à différents taux de réticulation.

II.2. Produits chimiques utilisé :

Le monomère monofonctionnel utilisé est l'Hydroxy-Ethyl-Meth-Acrylate (HEMA) (Aldrich). L'agent réticulant est le monomère di-fonctionnel le (1,6 Hexane-Diol-Di-Acrylate) (HDDA) (Aldrich). Pour initier la réaction de photo-polymérisation radicalaire, nous avons utilisé le colorant réactif le rose de bengale et un co-initiateur la Triéthanolamine (TEOA).

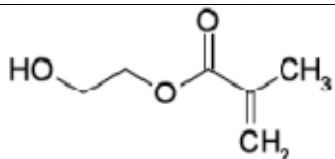
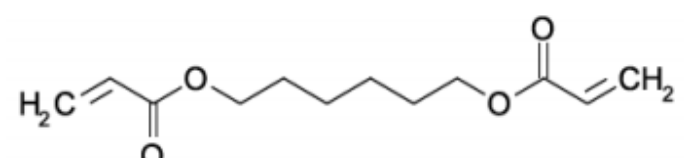
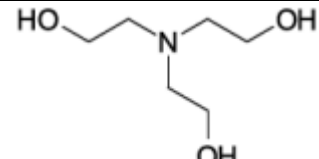
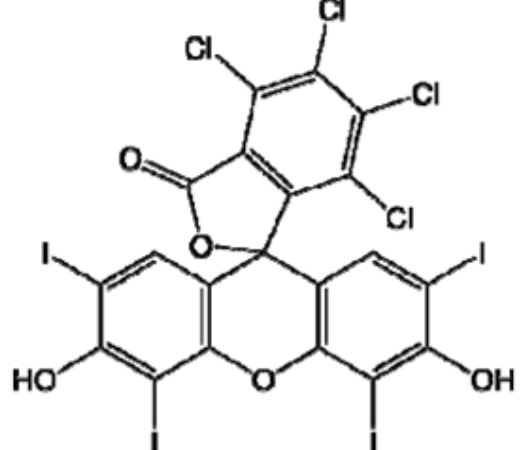
Composant	Structure chimique
l'Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate (HEMA)	
1.6-Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA)	
Triéthanolamine (TEOA)	
Rose de Bengale	

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

II.3 Les rayons ultraviolets :

C'est une radiation électromagnétique dont la longueur d'onde s'étend de 400 nm longueur d'onde de la lumière violette, à 15 nm, longueur d'onde des rayons X (le monomère, de symbole nm, équivaut à un millionième de millimètre) .

La radiation ultraviolette, dont le sigle UV est couramment utilisé pour la dénommer, est produite artificiellement par des lampes à arc électrique ou à décharge lumineuse, et elle est émise en permanence par des corps célestes tels que le soleil.

II.4 Action des UV sur la matière :

Un atome (ou une molécule) soumis à un rayonnement UV peut subir une ionisation, impliquant un effet photoélectrique, une photoconductivité ou des réactions chimiques de réduction par l'électron libéré. D'autre part, de nombreux composés à la

lumière ultraviolette ont un comportement différent lorsqu'ils sont soumis à l'action de la lumière visible. Par exemple, des minéraux, des colorants, certaines vitamines, huiles naturelles et autres composés deviennent fluorescents par exposition aux rayons ultraviolets, ils semblent émettre de la lumière. Les molécules de ces substances absorbent la lumière ultraviolette invisible, accroissent leur énergie et en restituent une partie au milieu extérieur en émettant de la lumière visible. Ce processus est à la base de deux méthodes d'analyse des matériaux :

La spectrophotométrie d'absorption UV-visible et la spectroscopie d'émission atomique.

Après avoir absorbé un photon UV, les macromolécules peuvent dissiper cette énergie sous forme d'agitation thermique, le rayonnement aura alors servi à chauffer le matériau.

Une autre possibilité est que les molécules ayant absorbé le rayonnement UV se trouvent dans un état d'énergie tel que des réactions chimiques peuvent se déclencher, on dit alors que le rayonnement UV a activé la réaction. L'exemple type de ce processus est donné par la photo-polymérisation des résines dans l'industrie microélectronique, ou en dentisterie (durcissement des prothèses dentaires par exposition aux UV).

II.5 Réticulation renforcée par irradiation UV :

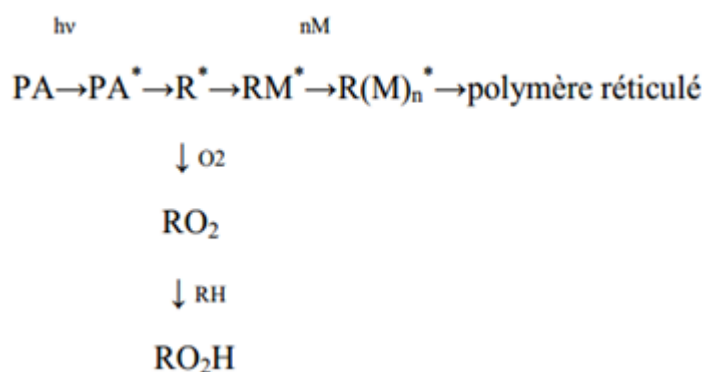
La réticulation renforcée par irradiation UV est une réaction de polymérisation initiée par du rayonnement UV, qui transforme, en une fraction de seconde, un film liquide enduit appliqué à un substrat en un matériau polymère solide tridimensionnel.

La formulation typique d'une résine photo-réticulable contient trois ingrédients de base, un photo-initiateur, un monomère et un oligomère ; les deux derniers étant pourvus de fonctions chimiques réactives. Des additifs et des pigments (colorants) sont également ajoutés pour répondre aux besoins d'imprimabilité et apporte aux produits les caractéristiques physiques souhaitées.

La réticulation par irradiation UV est basée sur un mécanisme de polymérisation radicalaire photo-induite. Exposé à un rayonnement de longueur d'onde spécifique, le photo-initiateur (PA) absorbe la lumière UV et forme des radicaux libres (R^*). Ces radicaux se combinent avec les fonctions réactives (M) de l'oligomère et du monomère pour commencer la réaction de polymérisation (RM^*) et produire un polymère à haut poids moléculaire fortement réticulé. Cependant, la réticulation par

irradiation UV est sévèrement ralentie par les molécules d'oxygène présentes dans l'air.

La réaction de polymérisation radicalaire est inhibée à cause de la forte réactivité de l'oxygène moléculaire vis-à-vis des radicaux libres (R^*). L'oxygène réagit avec les radicaux engendrés par le photo-initiateur pour produire des espèces peroxydiques (RO_2^*) et des hydro-péroxydes (RO_2H) qui ne servent pas à la polymérisation. Ces réactions secondaires conduisent à une surface faiblement réticulée voire non réticulée.



Diverses méthodes ont été employées pour remédier à l'effet néfaste de l'inhibition de la polymérisation par l'oxygène. La méthode la plus communément utilisée consiste à ajouter dans la formulation UV un excès de photo-initiateur dans le but de consommer l'oxygène présent sur la surface du substrat ou dissout dans la couche de l'enduit liquide. L'approche reste cependant limitée, car la majorité de photo-initiateurs et leurs sous-produits de réaction ont la tendance de jaunir avec le temps et de dégager des odeurs. Il convient d'augmenter considérablement l'intensité du rayonnement UV pour accroître la quantité d'espèces radicalaires destinées à capter l'oxygène de l'air. Par conséquent, la consommation énergétique devient très importante et la durée de vie des lampes est réduite.

Dans la mesure où la réticulation par irradiation UV est un procédé en continu qui se déroule dans une enceinte en communication avec l'extérieur, les réactions évoluent au contact de l'air ambiant. C'est pour cette raison, que nous considérons que la meilleure manière de conduire la polymérisation consiste à supprimer l'oxygène présent dans la zone réactionnelle et le remplacer par un gaz inerte tel l'azote.

II.6. 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 deux lampes UV de longueur d'onde 365nm (TL08 Philips) (voir figure II.2). A 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 II.3).



Figure II.2: Dispositif de photo-polymérisation UV

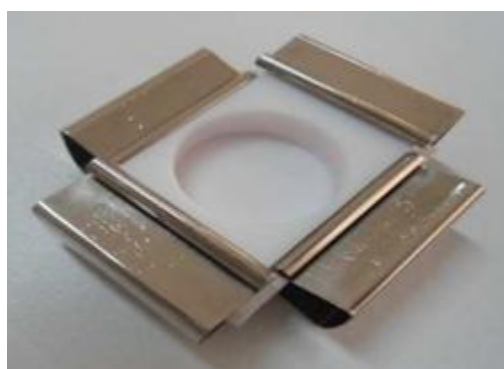


Figure II.3 : Un moule en téflon

II.7. Synthèse de réseaux de poly(2-Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate) :

Composants	Solution 1	Solution 2	Solution 3
HDDA	0.2495%	0.52396%	0.74949%
HEMA	94.882%	94.7146%	94.5319%
Eau distillée	1.5829%	1.5908%	1.5109%
TEOA	3.2837%	3.1706%	3.2075%
Rose de Bengale	0.0106 g	0.0108g	0.0102g

Tableau II.1 : Solutions initiales pour les 3 réseaux.

Pour la synthèse des réseaux isotropes, les solutions réactives sont constituées de monomère, d'agent réticulant et de photo-amorceur (le rose de Bengale + Triéthanolamine). Dans le but d'étudier l'influence de la densité du réseau de

polymère sur le taux de gonflement, nous avons utilisé des quantités variables d'agent réticulant HDDA.

La pesée des composants est faite dans une salle de très faible luminosité pour éviter le déclenchement d'une polymérisation, dû à la lumière de la salle. Les solutions ainsi obtenues sont mises dans un agitateur mécanique pour les homogénéiser. Cette opération se fait durant un temps suffisamment long (minimum 2 heures).

Après agitation, on dépose une petite quantité (1g) de la solution photo réactive dans le moule en téflon pour l'irradier sous la lampe UV, afin d'obtenir un réseau de polymère homogène.

Les rayonnements UV permettent un déclenchement des réactions radicalaires à cause de l'absorption d'un photon par le photo-amorceur, le Rose de Bengale + TEOA. Après une exposition de 30mn, on obtient dans le moule une pastille élastomère de couleur rose. (voire figure II.4).

Mécanisme réactionnelle :

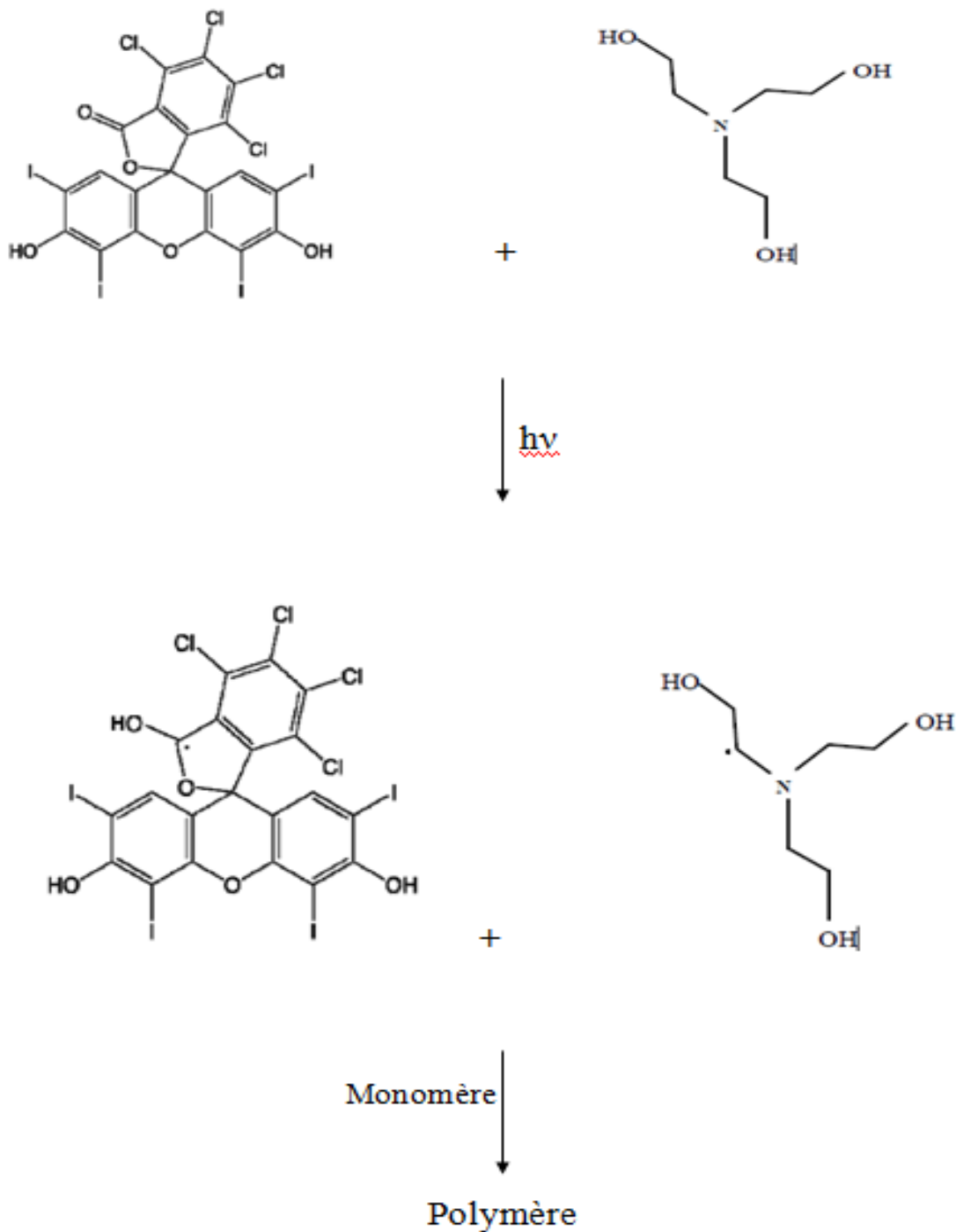


Schéma II.1 :Mécanisme réactionnelle

Pour extraire les monomères et les oligomères qui n'ont pas réagi et qui restent piégés à l'intérieur du réseau (de quantité négligeable), on gonfle ces réseaux dans le méthanol pendant 24 heures, puis on les laisse se dégonfler et sécher. Finalement, on obtient un échantillon sous forme de pastille comme nous le montre la figure II.4

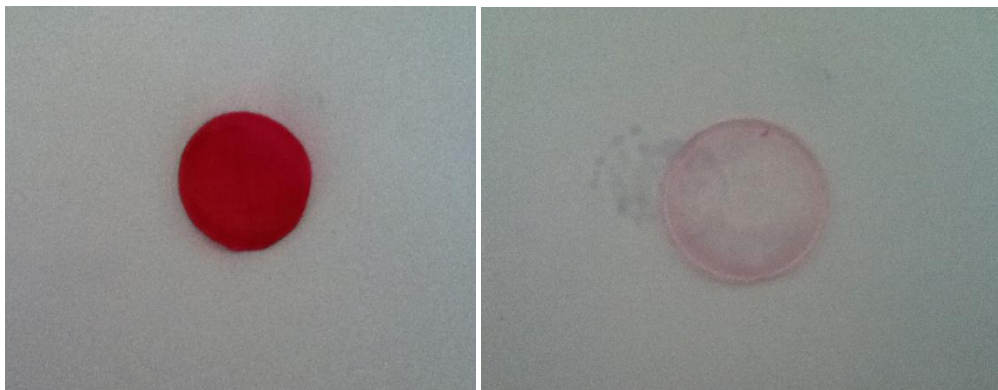


Figure II.4 : Pastille à gauche avant le lavage et à droite après lavage

II.8. Etude expérimentale :

Nous avons décrit, dans un premier temps, la méthodologie générale pour la préparation des échantillons de réseaux de poly(2-Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate) élaborés par photo-polymérisation radicalaire sous rayonnement UV. Ensuite, nous avons présenté la caractérisation par gonflement dans différents solvants, dans le but de déterminer l'équilibre thermodynamique des systèmes PHEMA/Solvant. Comme le temps alloué n'était pas suffisant pour étudier ces systèmes à différentes températures, nous nous sommes contentés de faire une étude cinétique de gonflement de nos réseaux de polymères dans trois solvants, à savoir le méthanol, le tétrahydrofurane et l'eau distillée, à température ambiante.

II.9. Analyse spectroscopique Infra Rouge à transformée de Fourier (FTIR) :

L'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge s'avère nécessaire et utile pour la caractérisation des produits initiaux et finaux. Cette technique est très utilisée pour la caractérisation des polymères. Le dispositif expérimental utilisé est le spectromètre (voir figure II.5).



Figure II.5 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)
(cary 640 FTIR Spectrometre).

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

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

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

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes :

- Informations qualitatives : les longueurs d'onde que l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques.

- Informations quantitatives : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la conversion du groupe chimique responsable de l'absorption.

II.10. Suivi de la cinétique de polymérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

II.10.1. Spectre infrarouge des produits initiaux :

Les figures II.5 et II.6 montrent le spectre des produits initiaux pour les deux monomères : Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate (HEMA) et l'Hexyl-Diol-Di-Acrylate (HDDA). Les deux bandes situées à 816 et 1637 cm^{-1} correspondent aux doubles liaisons C=C. La bande située à 1735 cm^{-1} correspondant à C=O, la bande située à 1300 cm^{-1} correspondant à C-O et la bande située à 900 cm^{-1} correspondante au C-H [29]

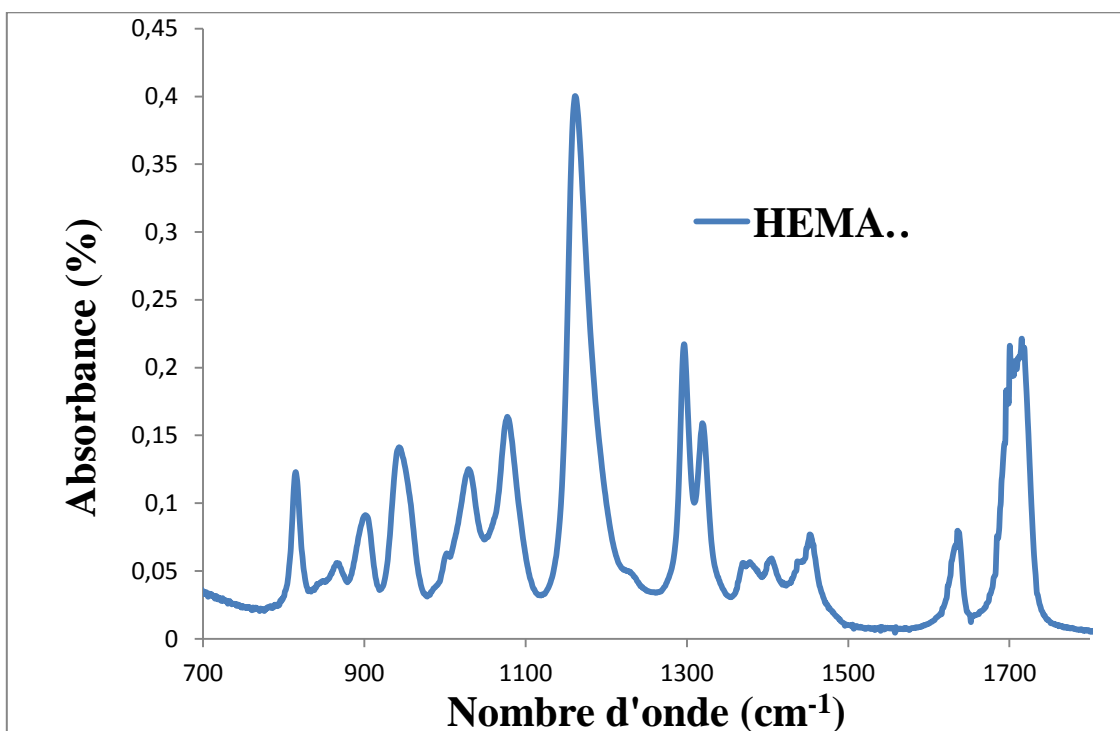


Figure II.5 : Spectre infrarouge du produit initial pour le monomère HEMA

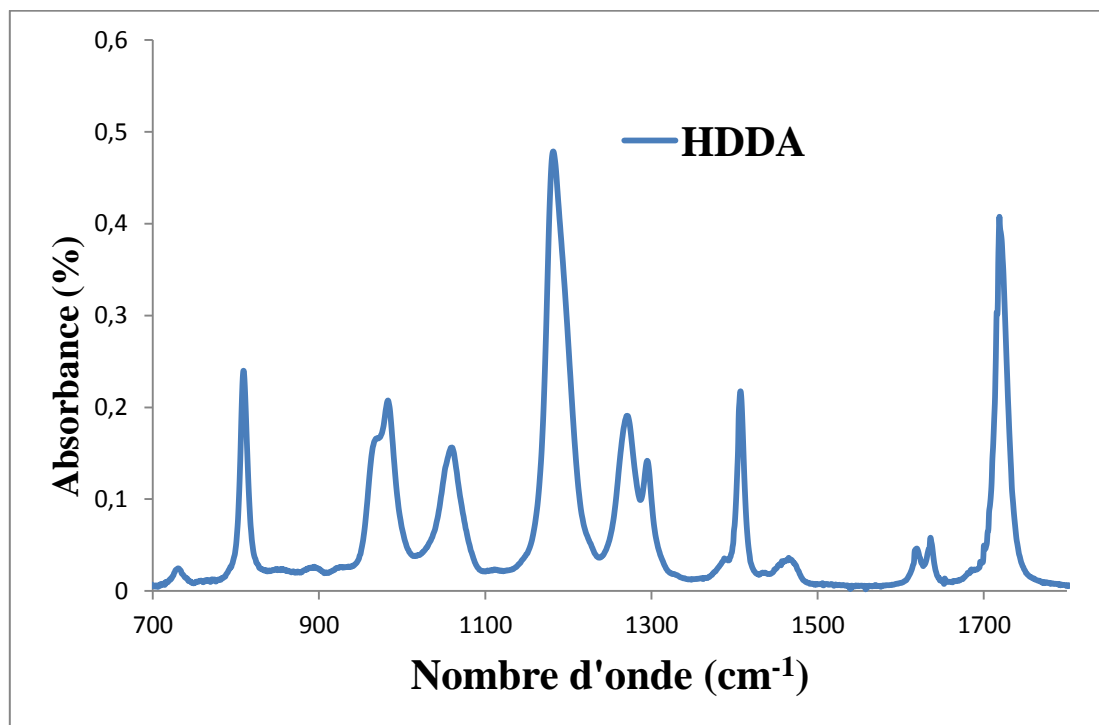


Figure II.6 : Spectre infrarouge du produit initial pour le monomère HDDA

II.10.2. Suivi de la cinétique de polymérisation :

II.10.2.1. Cas de système PHEMA/(0.25%HDDA) :

Les figures II.7 et II.8 représentent le suivi cinétique de la réaction de polymérisation du mélange PHEMA/0.25%HDDA sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV appliquée. Les spectres Infrarouge sont effectués à $t=0$ et à $t=30$ minutes. La bande d'absorption du spectromètre infrarouge est comprise entre 700 et 1800cm^{-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 et 1637cm^{-1} .

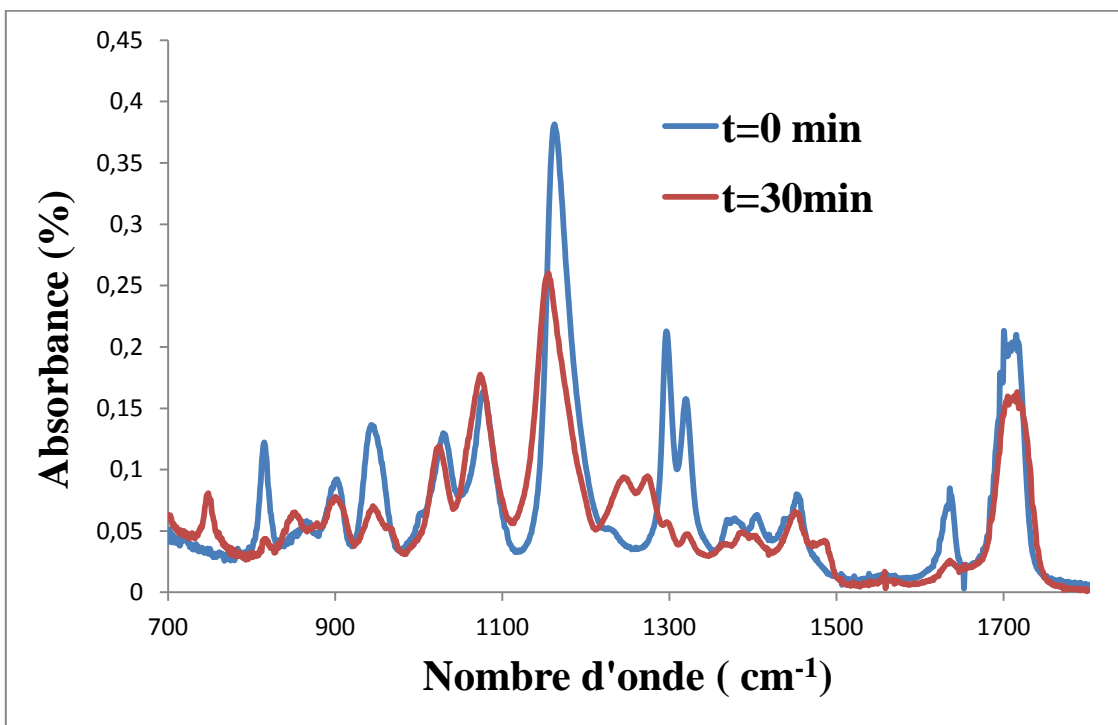


Figure II.7 : Spectres infrarouges de la cinétique de polymérisation du mélange de PHEMA/(0.25%HDDA) dans la bande 700-1800 cm^{-1} .

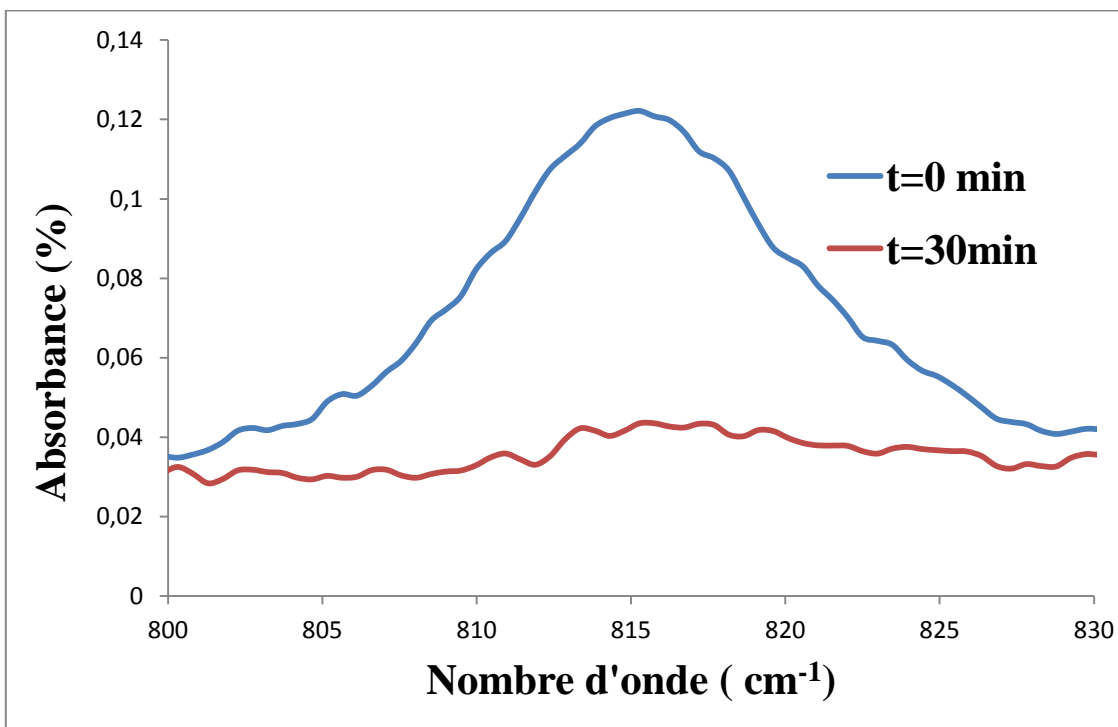


Figure II.8 : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique à 816 cm^{-1}

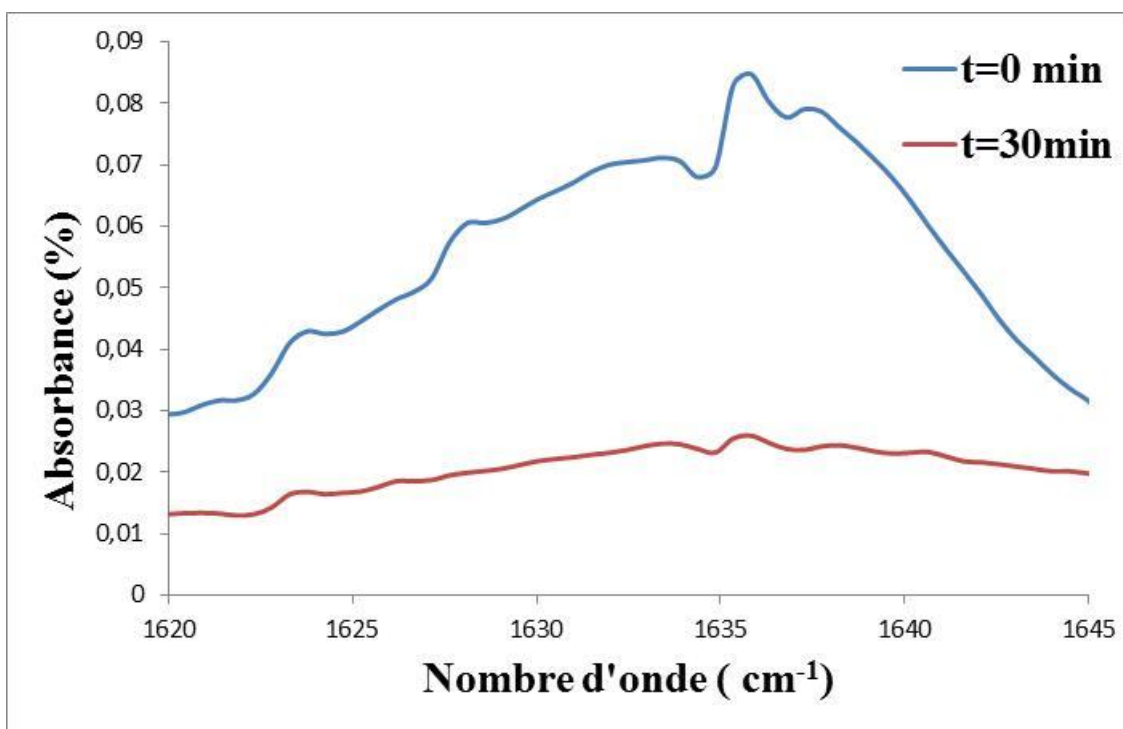


Figure II.9 : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique à 1637 cm^{-1}

II.10.2.1. Cas de système PHEMA/(0.5% HDDA) :

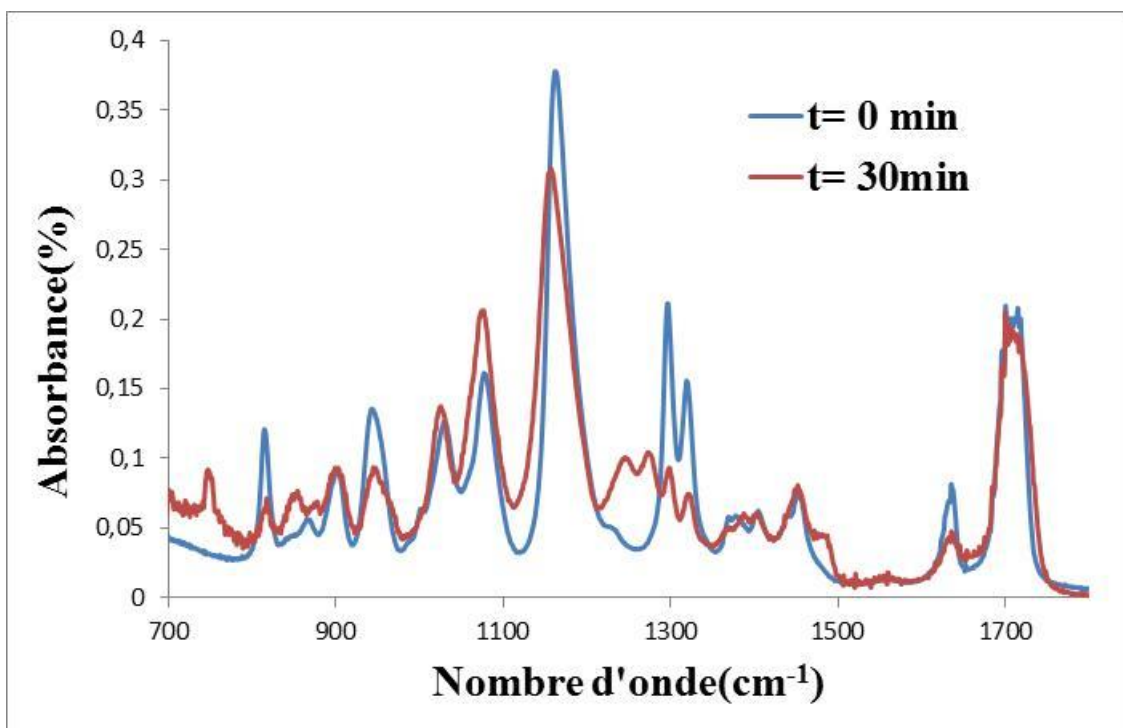


Figure II.10 : Spectres infrarouges de la cinétique de polymérisation du mélange de PHEMA/(0.5% HDDA) dans la bande $700\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$.

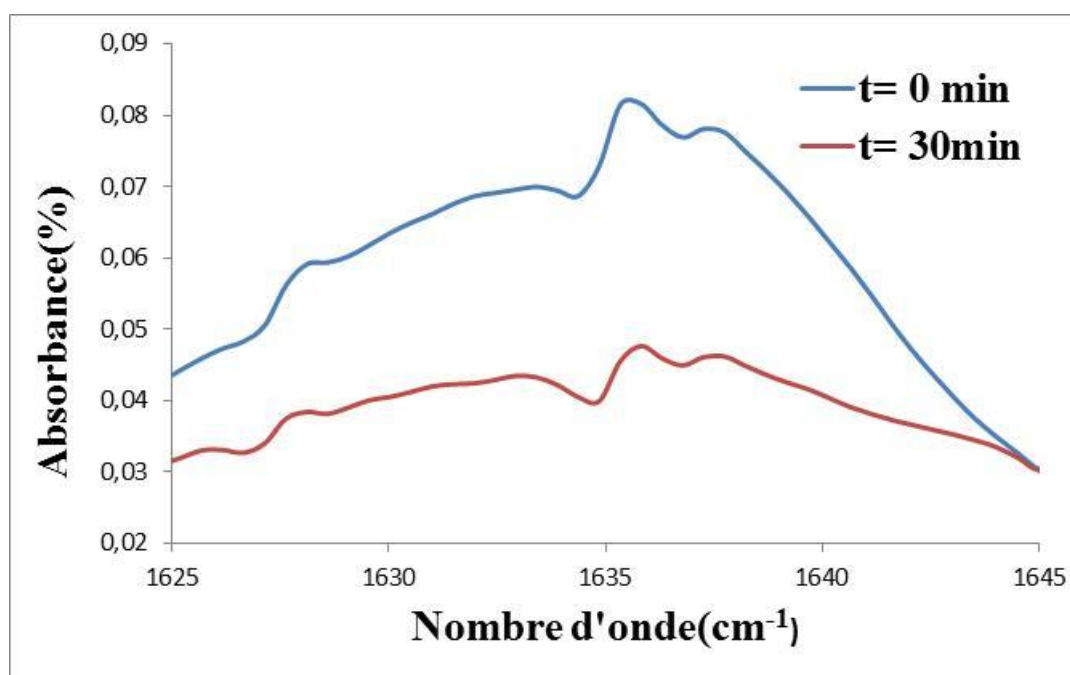
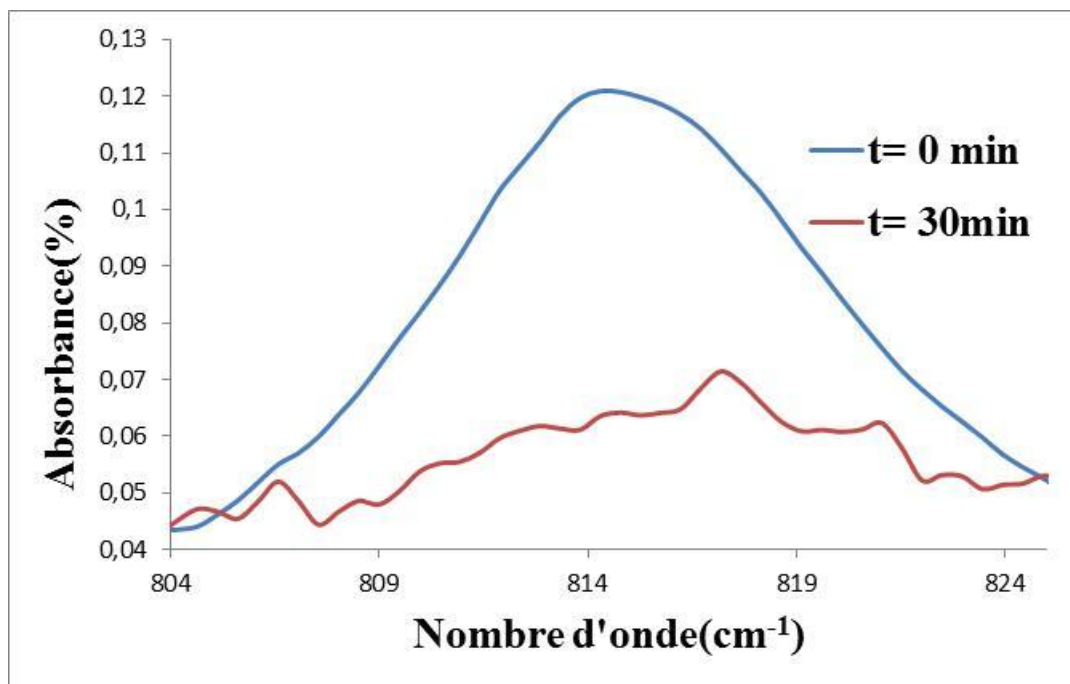


Figure II.11 : La bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique à 810 et à 1637cm⁻¹respectivement

II.10.2.3. Cas de système PHEMA/(0.75% HDDA) :

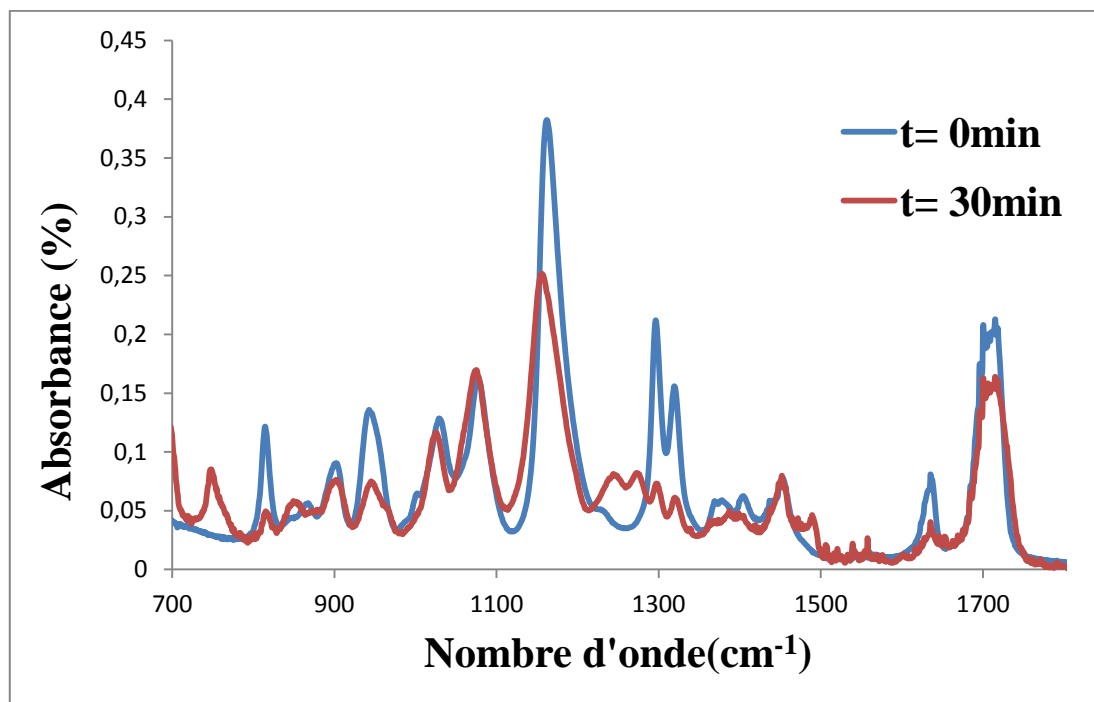


Figure II.12 : Spectres infrarouges de la cinétique de polymérisation du mélange de PHEMA/(0.75% HDDA) dans la bande $700\text{-}1800 \text{ cm}^{-1}$.

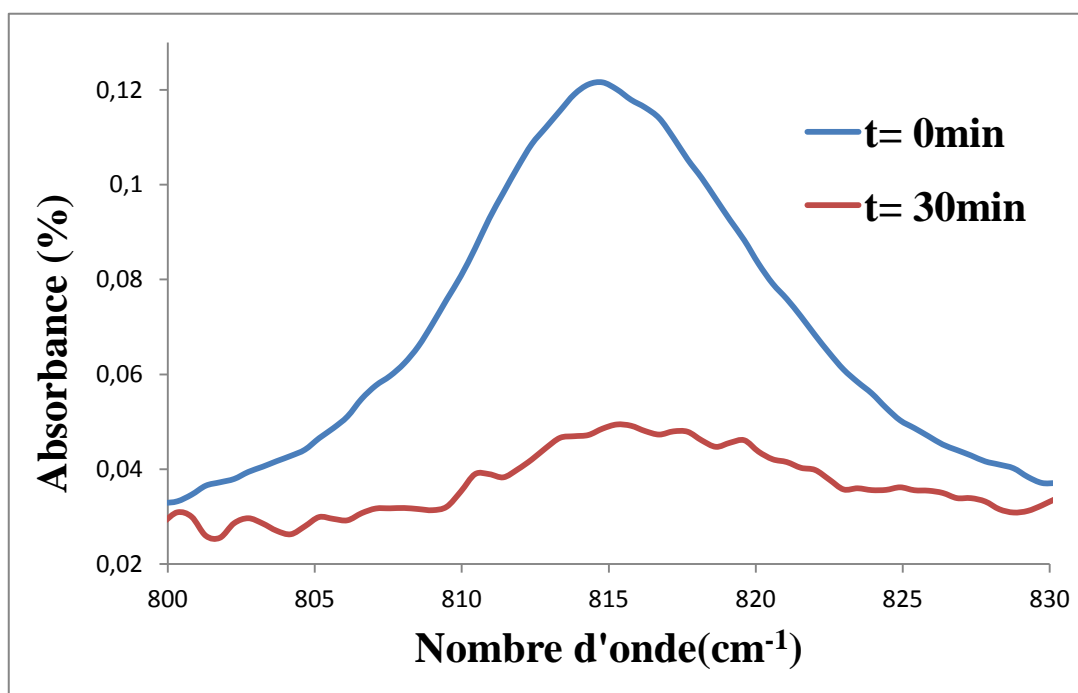


Figure II.13 : La bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique à 816 cm^{-1}

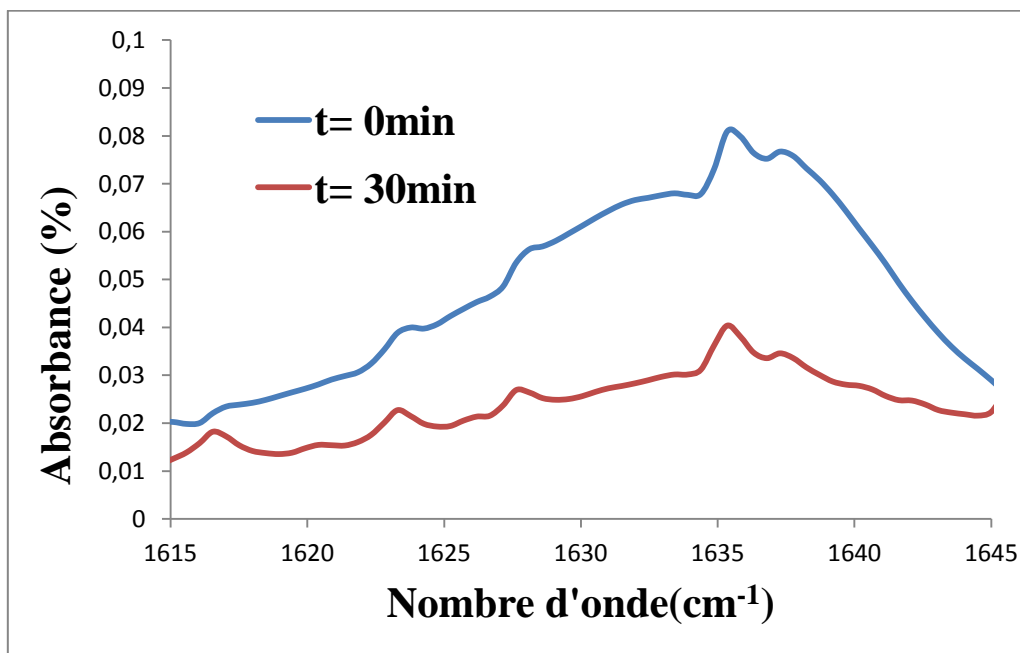


Figure II.14 : La bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique à 1637cm^{-1} .

Les figures II.12 et 13 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 et 1637 cm^{-1} respectivement. Il apparaît clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement ultraviolet, ce qui explique la progression de la phototransformation du système analysé au bout de 15 minutes. Pour Le calcul du taux de conversion nous avons utilisé la relation suivante :

$$\tau(\%) = \frac{(A_{(816\text{cm}^{-1})})_{t=0\text{min}} - (A_{(816\text{cm}^{-1})})_{t=30\text{min}}}{(A_{(816\text{cm}^{-1})})_{t=0\text{min}}} * 100$$

Le tableau suivant montre les valeurs du taux de conversion pour les bandes 816 et 1637 cm^{-1} pour différentes concentrations.

Mélange HEMA/HDDA	$\tau_{816\text{cm}^{-1}}$	$\tau_{1637\text{cm}^{-1}}$
0.25%	93%	56%
0.5%	83%	40%
0.75%	81%	70%

Tableau II.2. valeurs de l' air de pic pour différentes concentrations

Les résultats montrent des changements dans les intensités des fréquences d'étirement de la double liaison C=C avec le temps d'irradiation UV pour les deux bandes 816 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} .

Références bibliographique

- [1] D.C. Neckers, K.S. Raghuvver, O.V. Aguilera, *Polym .Mater.Sci .Eng.*,60 (1989) 6.
- [2] J.P. Fouassier, E. Chesneau, *MakromolChem.*, 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.
Etude de la synthèse de réseaux polyacryliques dans un milieu aqueux Chapitre III 80
- [20] C. Grotzinger, D. Burget, P. Jacques, J.P. Fouassier.,MacromolChem. Phys., 202 (2001)3513.
- [21] C. Grotzinger, D. Burget, P. Jacques, J.P. Fouassier, Polymer, 44 (2003)3671.
- [22] B. Wojtkowiak, M. Chabanel, « spectrochimie moléculaire», Technique & Documentation, Imprimerie Bayeusaine, France, (1977).

CHAPITRE III

Etude de gonflement des réseaux
de poly(2-hydroxy-ethyl-méthacrylate)
dans des solvants organiques

CHAPITRE III

Etude du gonflement des réseaux de poly(2-hydroxy-ethyl-méthacrylate) dans des solvants organiques

Avant-propos : Après élaboration de nos réseaux de polymères acryliques, nous procédons à leur caractérisation. Dans cette partie, on présente une étude de gonflement des réseaux de poly(HEMA) en faisant varier la nature de solvant, et la densité de réticulation pour étudier son influence sur le taux de gonflement de ces réseaux.

III.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. Donc nous allons étudier l'influence de la nature de solvant et de la densité de réticulation des réseaux de poly(HEMA) sur le taux de gonflement.

III.2. Présentation du mode opératoire :

- ✓ Dispositif utilisé : Pour l'étude de gonflement, nous disposons d'une balance de précision et de trois types de solvants différents (méthanol, tétrahydrofurane et eau distillée).



Figure III.1 : Dispositif utilisé pour l'étude du gonflement des réseaux de polymères dans différents solvants.

✓ Choix des solvants : Parmi les solvants dans lesquels les échantillons sont immergés, on choisit :

1. Un bon solvant : méthanol
2. Un solvant moyen : eau distillée
3. Un mauvais solvant : tétrahydrofurane

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. 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 pèse rapidement la pastille gonflée avec une balance de précision puis on la remet aussitôt dans le solvant pour continuer son phénomène de gonflement.

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 1g (pastilles à sec). Les pourcentages des rapports de gonflement en masse (état gonflé/état sec) sont représentés graphiquement en fonction de la nature du solvant.

III.3. Résultats et discussions :

III.3.1. Mesure du taux de gonflement :

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

$$\tau = 100 * \left(\frac{M_t - M_0}{M_0} \right) \quad \text{(III.1)}$$

Où :

τ : 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.

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

La figure III.2 représente les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement du réseau de HEMA réticulé à 0.25% HDDA, à température ambiante ($T=20^{\circ}\text{C}$), dans les solvants organiques, tels le méthanol, l'eau distillée et le tétrahydrofurane (THF).

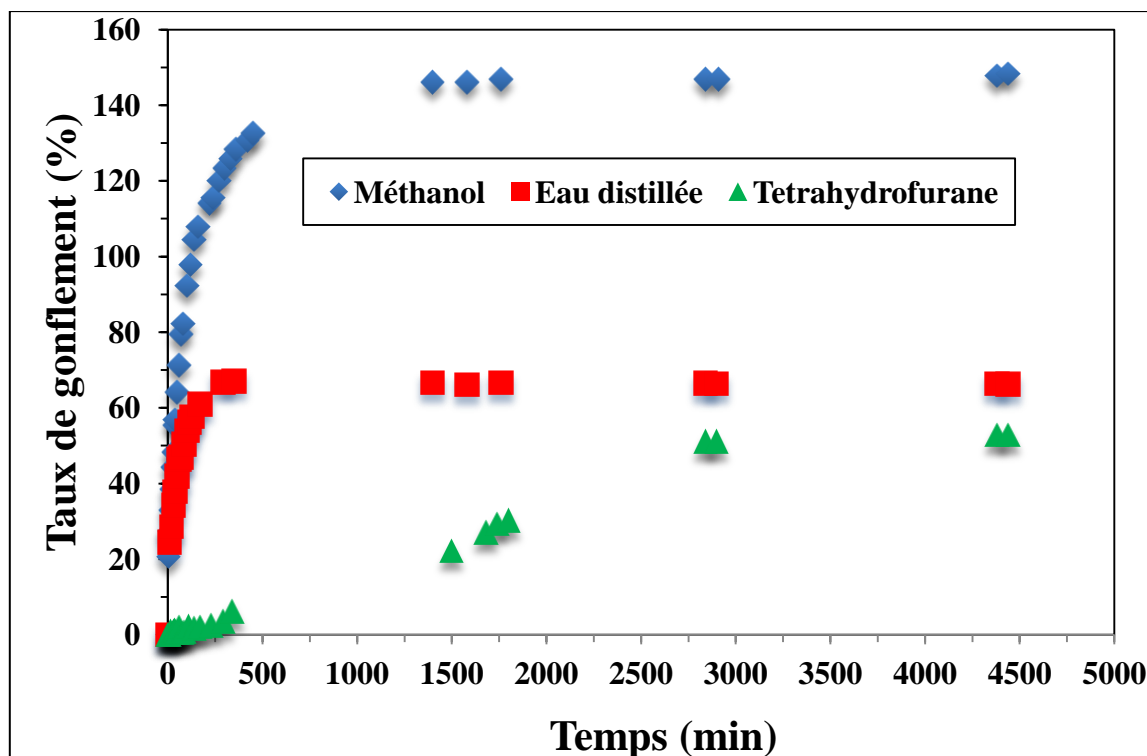


Figure III.2 : Comportement du gonflement du réseau de Poly(HEMA/0.25% HDDA) en fonction du temps, pour différents solvants (à $T=20^{\circ}\text{C}$).

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 HEMA gonflé dans le méthanol. En conséquence, ce résultat montre que le réseau de HEMA réticulé à 0.25% HDDA présente une miscibilité importante avec les molécules de méthanol. Par ailleurs, on observe une cinétique de gonflement du THF plus lente par rapport à celle des autres solvants, indiquant que ce réseau présente une faible miscibilité avec ce solvant.

Les valeurs du plateau correspondant au gonflement dans le méthanol, diffèrent respectivement de 81,58 et de 95.18% avec celles de l'eau distillée et le THF. On peut

ainsi noter que le méthanol est un bon solvant pour le réseau HEMA, tandis que le THF est un mauvais solvant pour ce dernier. L'eau distillée présente un taux de gonflement intermédiaire comparé à ceux du méthanol et du THF. On peut dire que l'eau distillée est un solvant moyen pour le réseau HEMA.

Une étude comparative a été faite en utilisant le réseau de HEMA réticulé à 0.5% HDDA, dans les mêmes conditions expérimentales que celles du réseau précédant. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.3. Le comportement du gonflement est identique à celui du premier réseau réticulé à 0.25% HDDA, c'est-à-dire le réseau le plus lâche, mais le taux de gonflement est très réduit par rapport au précédent. Le méthanol est toujours considéré comme un bon solvant pour le réseau de HEMA, tandis que le THF est un mauvais solvant pour ce dernier. L'eau distillée est un solvant moyen pour ce réseau.

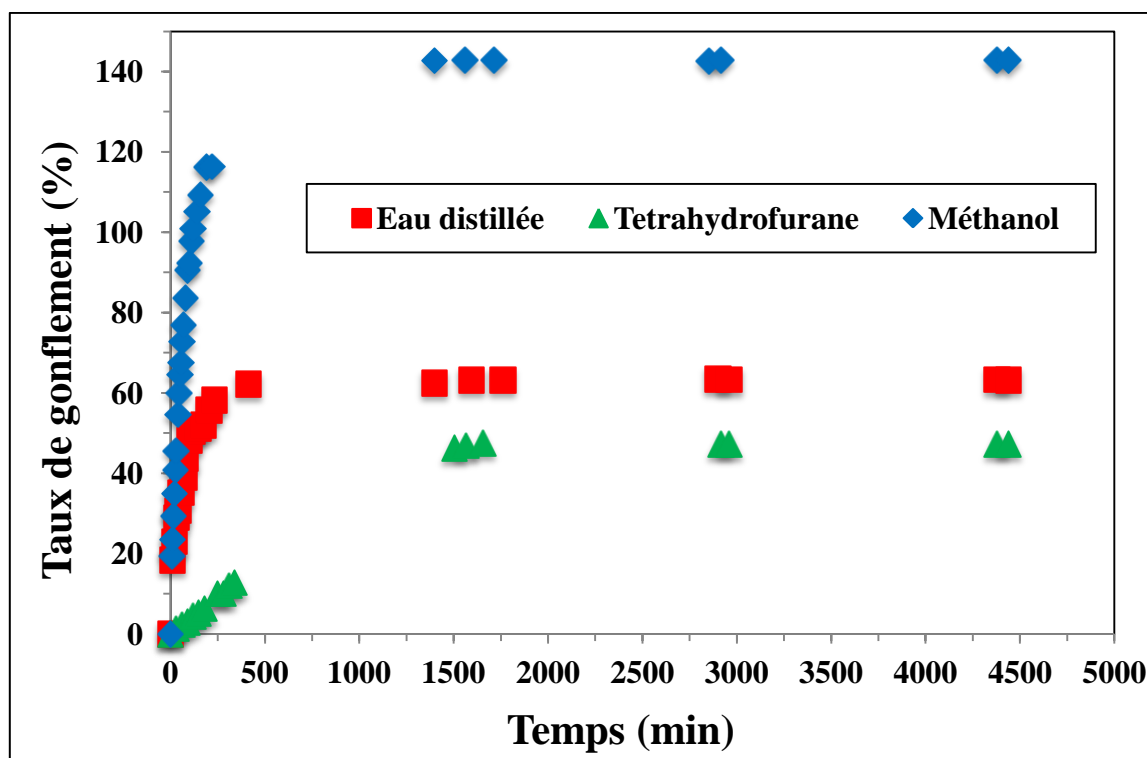


Figure III.3 : Comportement du gonflement du réseau de Poly(HEMA/0.5% HDDA) en fonction du temps, pour différents solvants (à T=20°C).

Les valeurs du plateau correspondant au gonflement dans le méthanol, diffèrent respectivement de 83,5 et de 99,18% avec celles de l'eau distillée et le THF.

Ensuite, le réseau HEMA réticulé à 0.75% HDDA a été étudié, dans les mêmes conditions. Le même phénomène a été observé avec des valeurs des plateaux légèrement inférieures à celles des autres réseaux.

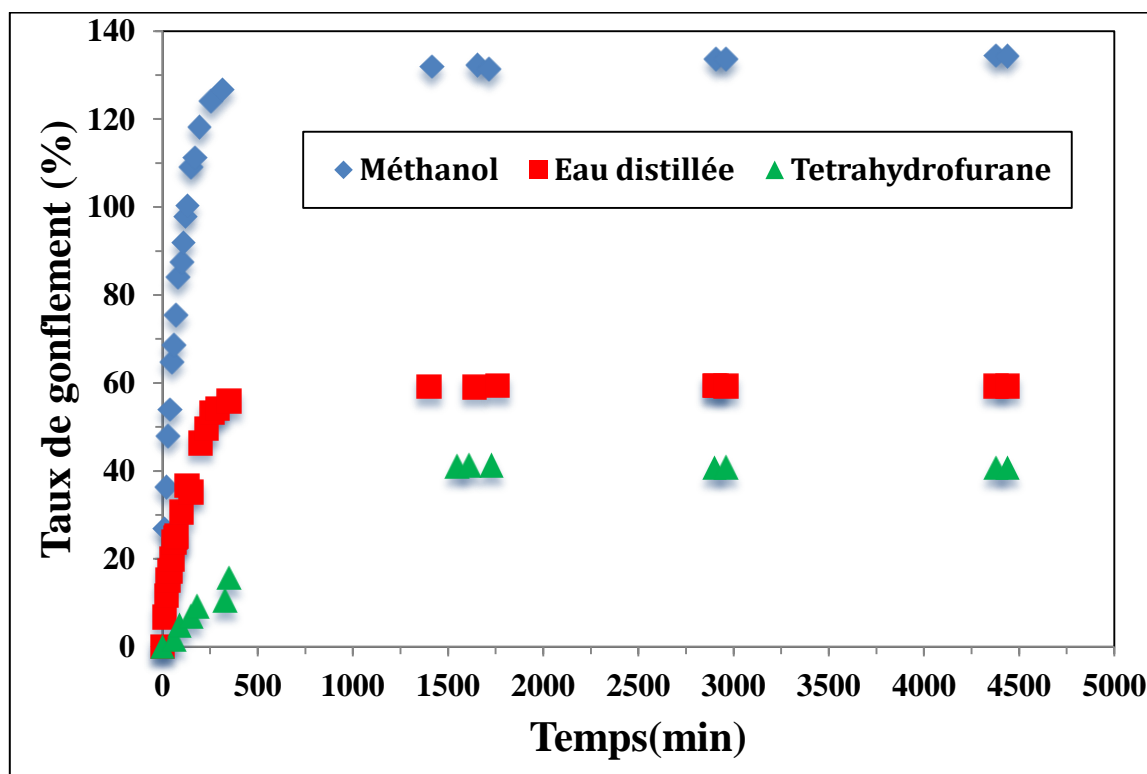


Figure III.4 : Comportement du gonflement du réseau de Poly(HEMA/0.75% HDDA) en fonction du temps, pour différents solvants (à T=20°C).

Le maximum atteint pour le méthanol est de 134.79%, alors qu'il est de 147.98% pour le réseau réticulé à 0.25% HDDA. La différence du taux de gonflement entre ces deux réseaux d'architecture différente est de 13.19%. Le taux de gonflement augmente donc avec la diminution de la densité de réticulation du réseau de polymère. En comparant ces deux résultats, on peut conclure que la concentration en agent réticulant HDDA et par suite l'architecture du réseau, joue un rôle important sur le taux de gonflement.

III.3.3. Etude de l'influence de la concentration sur la cinétique de gonflement :

La figure III.5 représente les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement du réseau de HEMA réticulé à 0.25, 0.5 et 0.75% HDDA, à température ambiante (T=20°C), dans le méthanol.

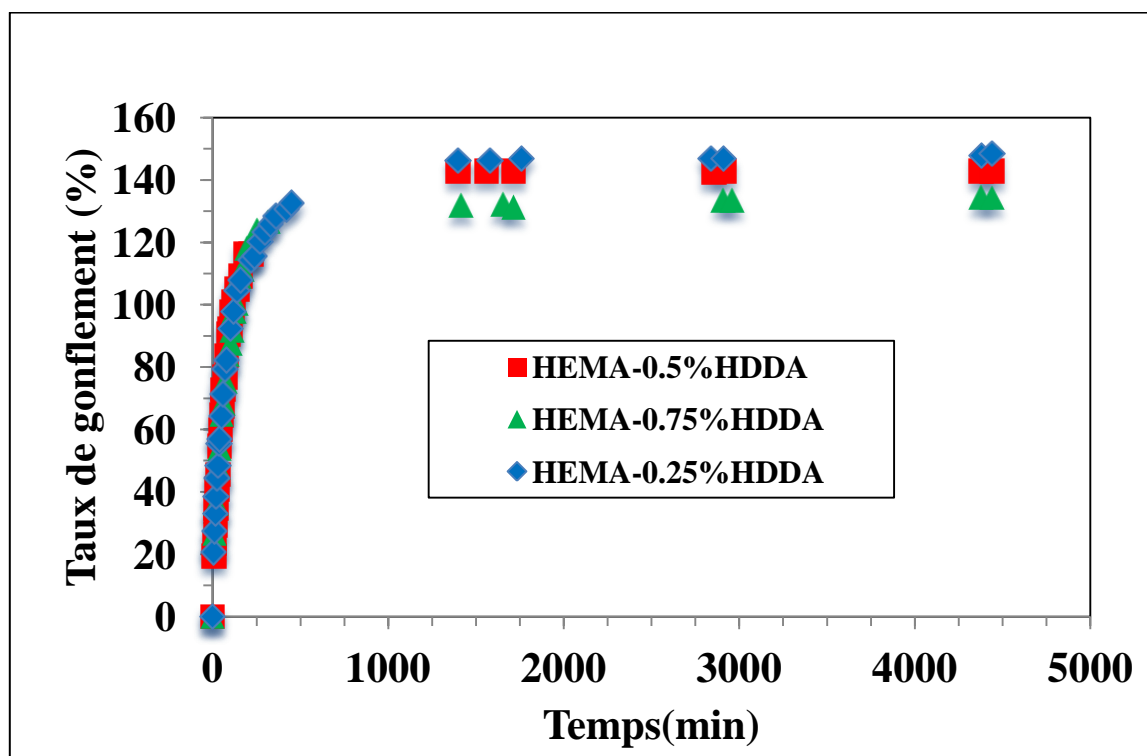


Figure III.5 : Comportement du gonflement du réseau de Poly(HEMA/HDDA) en fonction du temps, pour différents concentrations dans le méthanol (à T=20°C).

Une augmentation rapide du taux de gonflement est obtenue au début de la cinétique pour les trois courbes, suivie d'un plateau caractérisé par un taux de gonflement constant, indiquant une saturation des trois réseaux. On observe clairement un gonflement important pour les trois courbes avec une petite différence du taux de gonflement. Le réseau HEMA/0.25%HDDA présente un plateau légèrement supérieur à ceux des autres réseaux, car ce dernier contient plus de quantité de méthanol. Ceci s'explique du fait que ce réseau est plus lâche, c'est-à-dire qu'il possède un nombre réduit de nœuds de réticulations (espace entre deux nœuds de réticulation est plus important).

Par ailleurs, le réseau HEMA/0.75%HDDA possède un plateau légèrement inférieur au premier, car il possède plus de nœuds de réticulation et par conséquent, on peut dire qu'il est dense par rapport au premier. Enfin, le réseau HEMA/0.5%HDDA possède un plateau intermédiaire entre ceux des deux autres réseaux, car il possède une densité de réticulation intermédiaire entre les deux réseaux. On peut donc dire que ce dernier est moins lâche que le réseau HEMA/0.25%HDDA.

Une étude comparative a été faite en utilisant l'eau distillée, dans les mêmes conditions expérimentales que celles des réseaux précédents. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.6. Le comportement du gonflement est identique à ceux des premiers réseaux dans le méthanol. Par ailleurs, les plateaux des trois courbes indiquent un taux de gonflement inférieur de moitié par rapport à ceux du méthanol. On peut conclure que le méthanol est un bon solvant pour le réseau PHEMA que l'eau distillée.

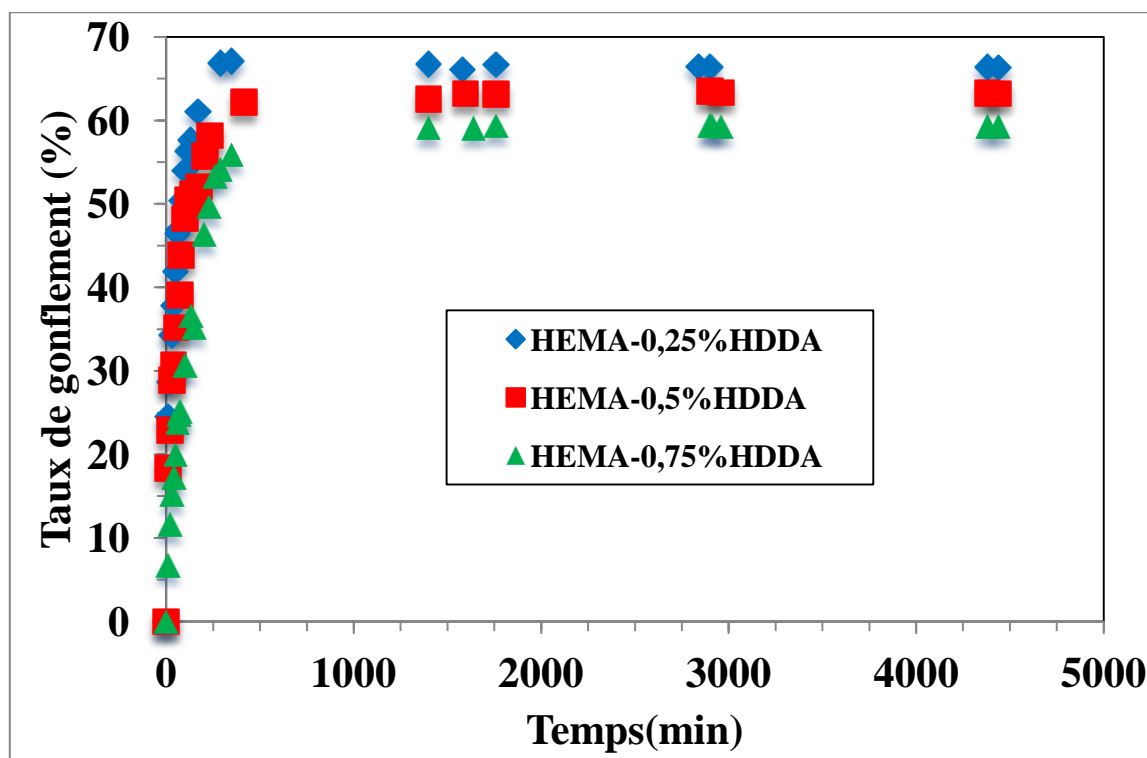


Figure III.6 : Comportement du gonflement du réseau de Poly(HEMA/HDDA) en fonction du temps, pour différentes concentrations dans l'eau distillée (à T=20°C).

Ensuite, nous avons gonflé nos réseaux de HEMA dans le THF, le même phénomène a été observé avec des valeurs des plateaux légèrement inférieures à celles dans l'eau distillée. On conclut que le THF est un mauvais solvant, le méthanol est un bon solvant, tandis que l'eau distillée est un solvant moyen pour le réseau HEMA.

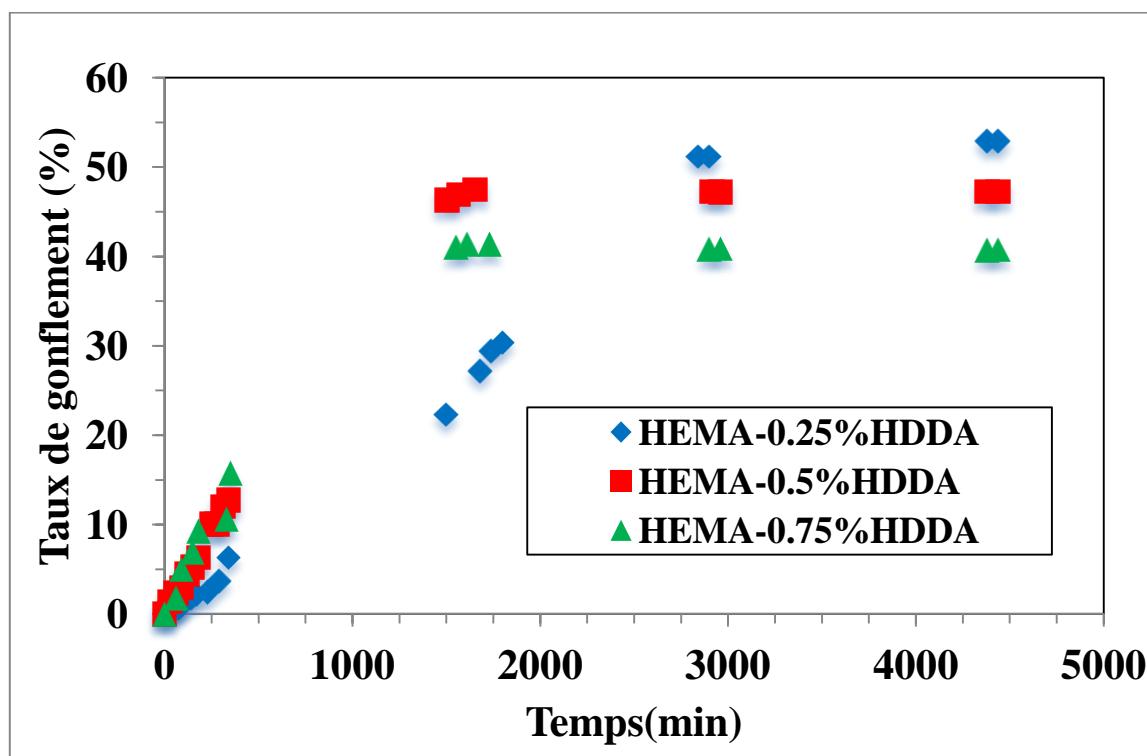


Figure III.7 : Comportement du gonflement du réseau de Poly(HEMA/HDDA) en fonction du temps, pour différents concentrations dans le tétrahydrofurane (à T=20°C).

III.4. Conclusion

L'analyse quantitative des taux de gonflement des réseaux étudiés montre que le réseau de Poly(HEMA) réticulé à différentes concentrations de 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(HEMA). D'un point de vue des interactions moléculaires, le fait que l'eau soit un solvant moyen du Poly(HEMA) 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 de Poly(HEMA) présente une miscibilité importante avec les molécules de méthanol. Le tétrahydrofurane est considéré comme le mauvais solvant pour le réseau poly(HEMA).

Une légère influence de taux de réticulation sur le taux de gonflement est enregistrée pour les trois réseaux poly(HEMA).

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. Hirasu, *J. Intell. Mater. Syst. Struct*, 4(1993) 533.
- [7] J. Kost (ed.), « Pulsed and Self-Regulated Drug Delivery», CRC Press, BocaRaton, FL, (1990).
- [8] R. Yoshida, K. Sakai, T. Okano and Y. Sakurai, *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. Res* , 27(1993) 1243.
- [12] Y.G. Takei, T. Aoki, K. Sanui, N. Ogata, T. Okano and Y. Sakurai, *Bioconj. 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. Biomater. 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. Tondu, 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. Wichterle and D. Lim., *Nature*, 185(1960)117.
- [26] M. Tollar, M. Stol, K. Kliment, *J. Biomed. Mater. Res*, 3(1969)305.

CHAPITRE IV

Optimisation du taux de gonflement
des réseaux de poly(2-hydroxy-
ethyl-méth-acrylate) dans des
solvants isotropes

CHAPITRE IV

Optimisation du taux de gonflement des réseaux de poly(2-hydroxy-ethyl-méthacrylate) dans des solvants isotropes

Avant-propos : Dans ce chapitre, nous avons optimisé le taux de gonflement du réseau de PHEMA dans des solvants organiques. Les paramètres qui agissent sur ce gonflement sont la nature du solvant et la densité de réticulation du réseau. Pour des raisons de commodité et de coût, nous utilisons la méthode de plans d'expériences [1-4] pour optimiser le choix de ces paramètres et ainsi trouver une meilleure influence de ces derniers sur le gonflement de réseaux de polymères.

IV.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. 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. 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 criblage ou « 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 suivi 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.

Comme nous avons vu dans le chapitre précédent, les paramètres qui agissent sur le gonflement des réseaux de polymères réticulés sont la nature du solvant et la densité de réticulation. Dans ce chapitre, ces paramètres sont étudiés à l'aide de la méthode des plans d'expériences (MPE) et plus particulièrement la technique de criblage.

IV.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 surfaces de réponse (MSR).

La technique de criblage 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.

IV.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 et les facteurs discrets.

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.

IV.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 IV.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 et la borne supérieure est le niveau haut [1].

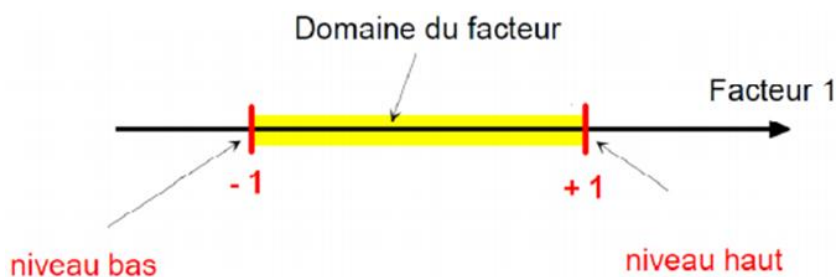


Figure IV.1 : Domaine de variation d'un facteur

Le niveau bas du facteur est noté par -1 et le niveau haut par $+1$. L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur. Le domaine de variation du facteur est constitué de toutes les valeurs comprises entre le niveau bas et le niveau haut.

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 espace expérimental (Figure IV.2).

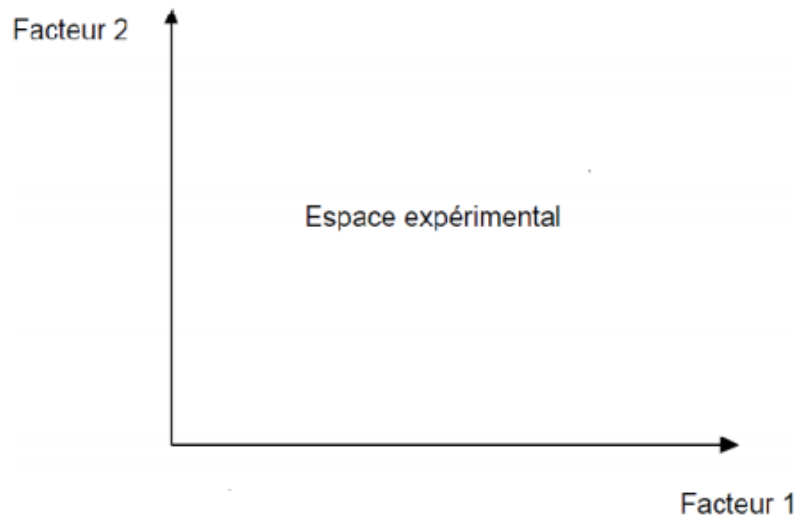


Figure IV.2 : Espace expérimental.

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 IV.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.

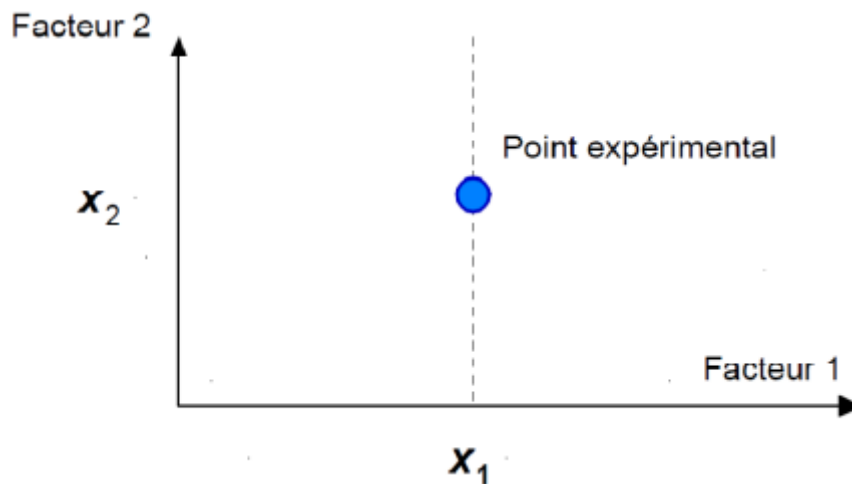


Figure IV.3 : Représentation d'un point expérimental dans un espace expérimental

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 IV.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].

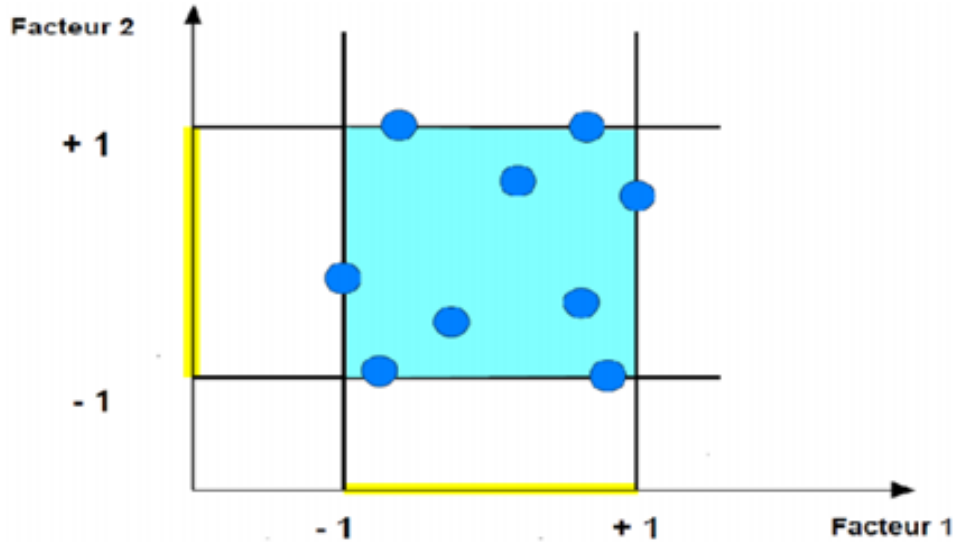


Figure IV.4 : Disposition des points expérimentaux dans le domaine d'étude

IV.3 PLANS FACTORIELS COMPLETS

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

IV.3.1 Plan factoriel à deux facteurs et à deux niveaux 2^2

Représentation d'un plan d'expériences à deux facteurs à deux niveaux.

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

Exemple : Pour le 1^{er} facteur, $k = 1$; on aura donc une alternance de $2^{1-1} = 2^0 = 1$ signe (-) pour 1 signe (+).

Pour le 2^{ème} facteur, $k = 2$; on aura une alternance de $2^{2-1} = 2^1 = 2$ signes (-) pour 2 signes (+), etc...

On obtient alors une matrice en variables codées, formée seulement des signes - et +.

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

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

IV.3.1.1 Présentation des résultats

La matrice d'expériences (Tableau IV.2) permet de rassembler les essais dans une table. Chaque ligne de cette table représente une expérimentation (ou essai) et chaque colonne est destinée à un facteur. Pour chacune des expérimentations, on associe le critère (réponse) que l'on cherche à améliorer. Il apparaît bien que l'ensemble des combinaisons des deux facteurs va être testé.

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

Tableau IV.2 : Matrice d'expériences pour un plan factoriel complet à deux facteurs

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

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

- 1 colonne pour l'interaction 12 (A.B), -1 ou +1 selon le produit des colonnes A et B.
- 1 colonne pour le calcul de la moyenne des réponses y , ne contenant que des +1.

IV.3.1.2 Effet principal d'un facteur

Effet global → il est évalué par la variation de la réponse y quand le facteur passe du niveau Bas au niveau Haut de l'autre. Un effet peut être positif (la réponse augmente) ou négatif (la réponse diminue).

Effet moyen → la différence entre la réponse y^+ quand le facteur est au niveau Haut et la moyenne générale \bar{y} des réponses. Sa valeur est égale à la moitié de l'effet global comme on peut le voir sur le schéma suivant.

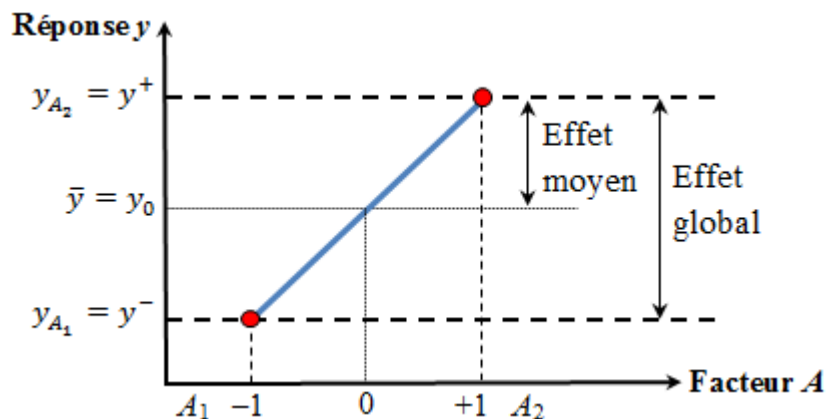


Figure IV.5: Effet d'un facteur

On distingue :

- L'effet global : $y_{A_2} - y_{A_1}$,
- L'effet moyen : $(y_{A_2} - y_{A_1})/2$.

IV.3.1.3 Interaction entre 2 facteurs

Il existe une interaction lorsque l'effet d'un facteur dépend du niveau de l'autre facteur.

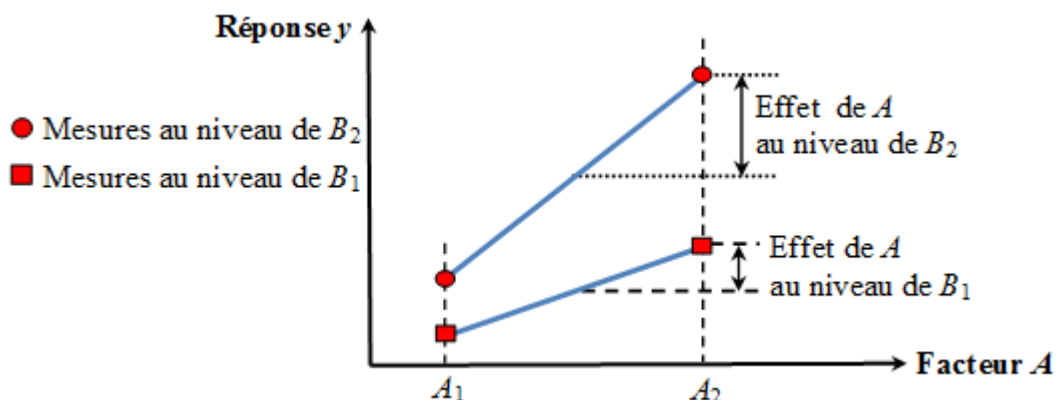


Figure IV.6: Effet d'interaction d'un facteur sur l'autre

- S'il n'y a pas d'interaction entre les deux facteurs, les deux droites sont parallèles.
- S'il y a interaction entre ces deux facteurs, les pentes des deux droites ne sont pas les mêmes. L'interaction est d'autant plus forte que les pentes sont différentes.

Le schéma précédent illustre la présence d'une interaction entre les facteurs A et B : l'effet de A au niveau B_2 n'est visiblement pas égal à l'effet de A au niveau B_1 .

Une interaction est une action mutuelle : l'effet de B dépend réciproquement du niveau de A .

IV.3.1.4 Signification de l'effet d'un facteur quand il y a interaction

Lorsqu'une interaction est présente, l'effet principal d'un facteur perd sa signification immédiate quand on le considère indépendamment de l'autre facteur puisqu'il dépend du niveau de ce dernier. Numériquement, sa valeur correspond à l'effet de ce facteur quand l'autre facteur est au niveau 0.

IV.3.1.5 Pratique des calculs avec la notation de Yates : Matrice des effets

Le modèle de régression qui servira à faire des prévisions est :

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 \quad (\text{IV.1})$$

Les quatre points d'expériences donnent quatre équations :

$$y_1 = a_0 + a_1x_{1(-1)} + a_2x_{2(-1)} + a_{12}x_{1(-1)}x_{2(-1)} + e_1 \quad (\text{IV.1.a})$$

$$y_2 = a_0 + a_1x_{1(+1)} + a_2x_{2(-1)} + a_{12}x_{1(+1)}x_{2(-1)} + e_2 \quad (\text{IV.1.b})$$

$$y_3 = a_0 + a_1x_{1(-1)} + a_2x_{2(+1)} + a_{12}x_{1(-1)}x_{2(+1)} + e_3 \quad (\text{IV.1.c})$$

$$y_4 = a_0 + a_1x_{1(+1)} + a_2x_{2(+1)} + a_{12}x_{1(+1)}x_{2(+1)} + e_4 \quad (\text{IV.1.d})$$

Ce qui revient d'écrire:

$$\begin{cases} y_1 = a_0 - a_1 - a_2 + a_{12} + e_1 \\ y_2 = a_0 + a_1 - a_2 - a_{12} + e_2 \\ y_3 = a_0 - a_1 + a_2 - a_{12} + e_3 \\ y_4 = a_0 + a_1 + a_2 + a_{12} + e_4 \end{cases}$$

La résolution de ce système donne la valeur des coefficients suivants :

Moyenne générale des réponses : $a_0 = \bar{y} = \frac{1}{4}(+y_1 + y_2 + y_3 + y_4)$ (IV.2)

Effet principal de A : $a_1 = E_A = \frac{1}{4}(-y_1 + y_2 - y_3 + y_4)$ (IV.3)

Effet de l'interaction B : $a_2 = E_B = \frac{1}{4}(-y_1 - y_2 + y_3 + y_4)$ (IV.4)

Effet de l'interaction AB : $a_{12} = E_{AB} = \frac{1}{4}(+y_1 - y_2 - y_3 + y_4)$ (IV.5)

IV.3.1.5.a Signification de 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 {IV.1} devient alors : $y = +a_0$

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

IV.3. 1.5.b Signification de a_1

Plaçons nous maintenant au niveau moyen du facteur 2, pour cela donnons la valeur zéro à x_2 . La relation {IV.1} devient : $y = a_0 + a_1x_1$

Cette relation permet de tracer l'évolution de la réponse prédite dans un plan de coupe $x_2 = 0$ (Figure IV.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 (ou A).

IV.3. 1.5.c Signification de a_{12}

La relation {IV.5} peut s'écrire : $a_{12} = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2}(y_4 - y_3) - \frac{1}{2}(y_2 - y_1) \right] = \frac{1}{2} [+ef^+ - ef^-]$

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.

IV.3.2 Application à l'étude du taux de gonflement

Le but de notre étude est de déterminer le taux de gonflement maximum d'un réseau de PHEMA dans des solvants organiques, en faisant varier deux facteurs, la nature du solvant et la concentration du monomère difonctionnel HDDA.

Le paramètre X_1 représente la densité de réticulation du réseau étudié (facteur quantitatif : %), tandis que X_2 représente la nature du solvant (facteur qualitatif : sans unité).

On définit alors les niveaux suivants :

	-1	+1
X_1	0.25	0.75
X_2	Méthanol	Eau distillée

Tableau VI.7 : Niveaux choisis pour les deux facteurs

IV.3.2.1 Etude du système HEMA-HDDA/Solvants

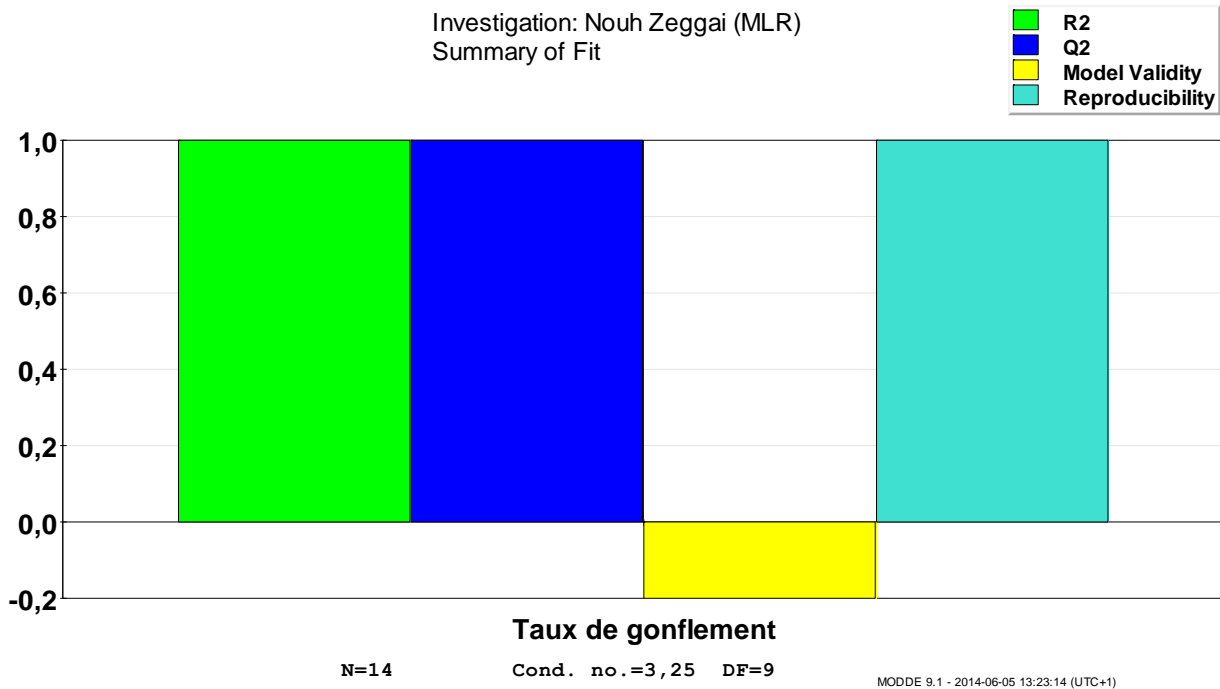
a) Cas des solvants méthanol et eau distillée

La méthode consiste à introduire dans le logiciel MODDE les deux facteurs ainsi que la réponse (noms, unités ainsi que les niveaux bas et haut). Ensuite, le logiciel propose le tableau IV.3 où l'on doit remplir la colonne de la réponse, c'est-à-dire le taux de gonflement ; bien sûr après avoir effectué les essais suivants.

	1	2	3	4	5	6	7
1	Exp No	Exp Name	Run Order	Incl/Excl	Concentration	Solvant	Taux de gonflement
2	1	N1	13	Incl	0,25	Methanol	147,98
3	2	N2	10	Incl	0,75	Methanol	134,37
4	3	N3	12	Incl	0,75	Methanol	134,35
5	4	N4	6	Incl	0,5	Methanol	146,15
6	5	N5	9	Incl	0,25	Eau Distillée	66,4
7	6	N6	2	Incl	0,25	Eau Distillée	66,39
8	7	N7	8	Incl	0,75	Eau Distillée	59,31
9	8	N8	1	Incl	0,75	Eau Distillée	59,29
10	9	N9	5	Incl	0,5	Eau Distillée	63,1
11	10	N10	3	Incl	0,5	Eau Distillée	63,12
12	11	N11	4	Incl	0,25	Methanol	147,95
13	12	N12	7	Incl	0,5	Eau Distillée	63
14	13	N13	11	Incl	0,5	Eau Distillée	63,11
15	14	N14	14	Incl	0,5	Eau Distillée	62,98

Tableau IV.3 : Plan d'expériences pour le système PHEMA /Solvants

Pour s'assurer de la compatibilité du modèle avec les résultats expérimentaux, il faut d'abord vérifier les diagrammes R2 et Q2 (Figure IV.7). Le diagramme R2 détermine la validité du modèle mathématique. Plus la valeur est proche de 1, plus le modèle est bon. Le diagramme Q2 précise si les expériences suivent bien le modèle mathématique, c'est à dire, si les valeurs déterminées expérimentalement sont proches des valeurs prédites par le modèle. Plus le diagramme est proche de 1, plus les expériences suivent bien le modèle



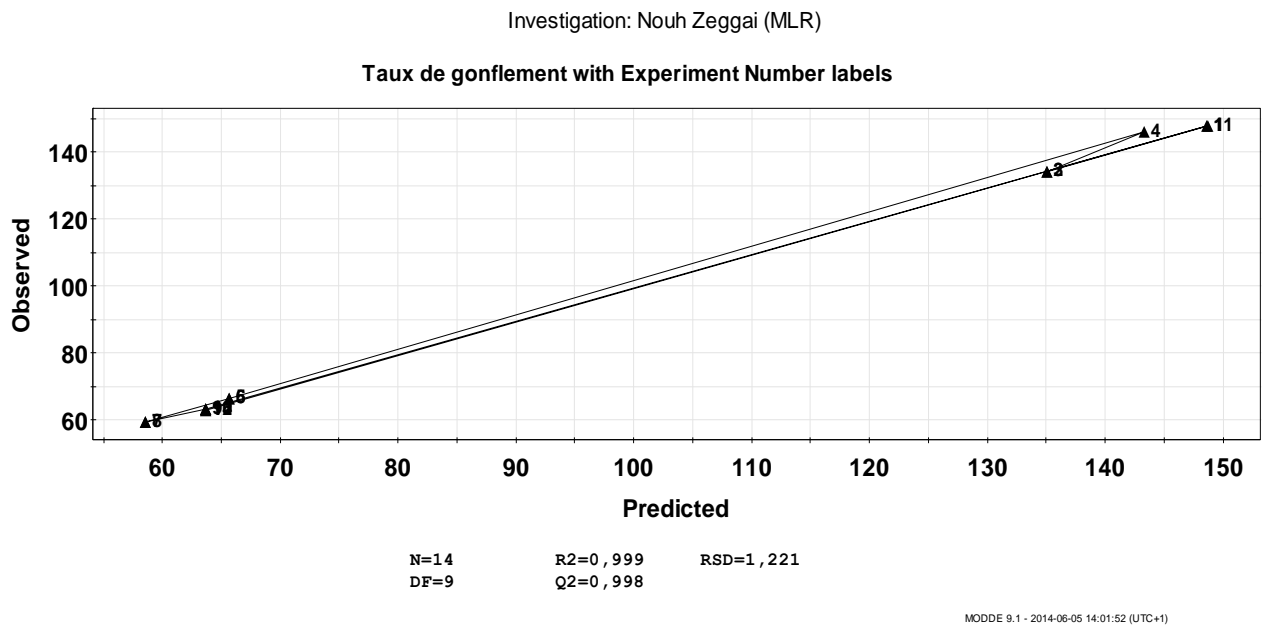
FigureIV.7:Representation en histogramme deR2 etQ2.

La validité du modèle représente la plage d’ajustement du modèle (erreur du modèle par rapport à l’erreur expérimentale). La valeur 1 représente un modèle parfait, tandis que la valeur supérieure à 0.25 indique un modèle invalide, c’est-à-dire l’erreur du modèle est nettement plus grande que l’erreur expérimentale. Lorsque la validité du modèle est inférieure à 0.25, l’erreur du modèle est dans la même plage que celle expérimentale, on a alors recours à la technique de reproductibilité.

La reproductibilité représente la variation de la réponse dans les mêmes conditions d’erreurs expérimentales, souvent au niveau des points du centre du domaine de variation des facteurs, par rapport à la variation totale de la réponse. Lorsque la reproductibilité est égale à 1, l’erreur expérimentale est égale à 0.

Le graphe suivant, représente les valeurs déterminées par l’expérience en fonction de celles prédites par le modèle.

On remarque que la fonction n’est pas linéaire, ce qui explique le fait que l’expérience ne suit pas bien le modèle mathématique. En exploitant attentivement ce graphique, on remarque que l’essai 4 (voir tableau IV.3) est invalide, c’est-à-dire qu’il n’est pas aligné avec les autres résultats.



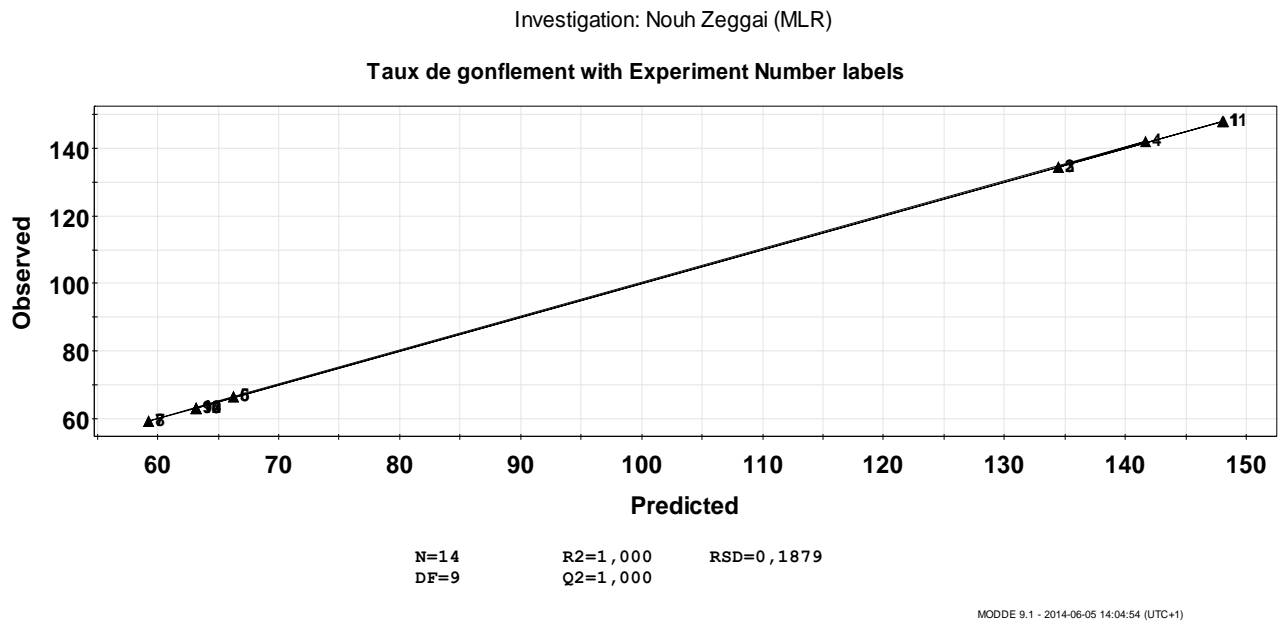
FigureIV.8 : Représentation graphique des valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites.

L'essai 4 a été refait, dans les mêmes conditions expérimentales que les précédents. Le résultat obtenu a été introduit dans le logiciel, ce qui nous a donné le tableau IV.4.

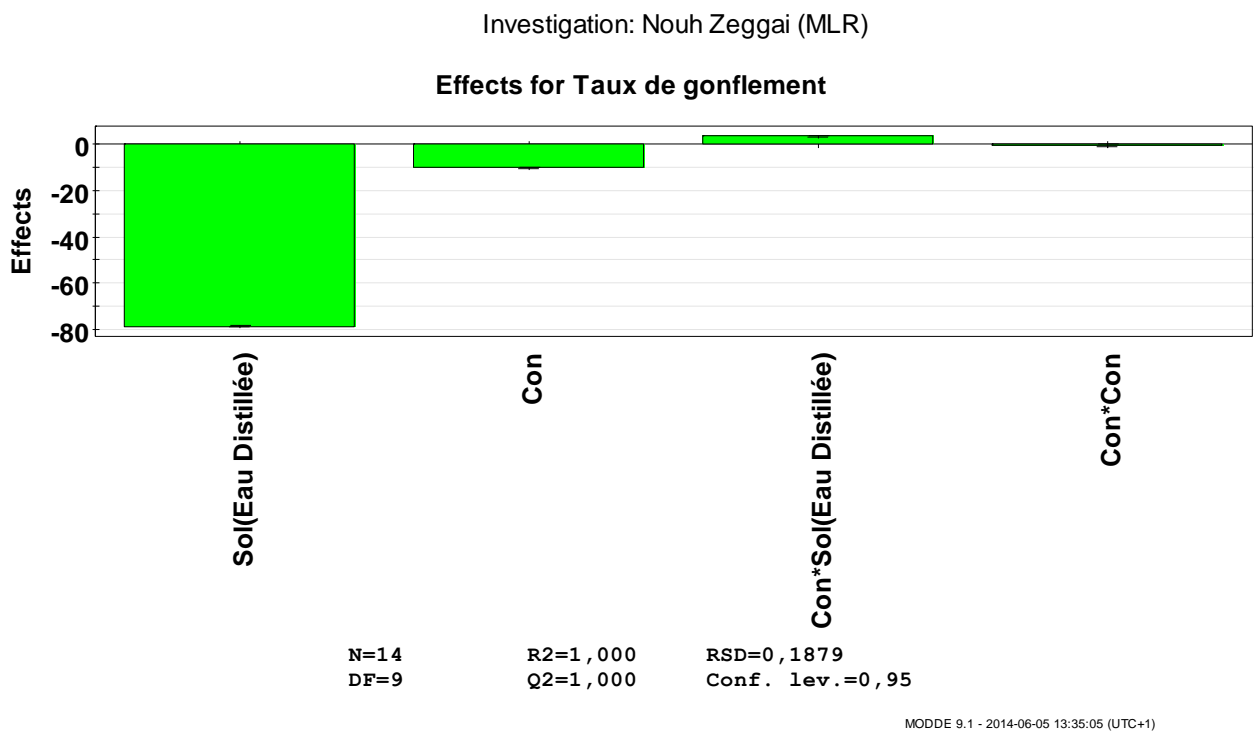
	1	2	3	4	5	6	7
1	Exp No	Exp Name	Run Order	Incl/Excl	Concentration	Solvant	Taux de gonflement
2	1	N1	13	Incl	0,25	Methanol	147,98
3	2	N2	10	Incl	0,75	Methanol	134,37
4	3	N3	12	Incl	0,75	Methanol	134,35
5	4	N4	6	Incl	0,5	Methanol	142,09
6	5	N5	9	Incl	0,25	Eau Distillée	66,4
7	6	N6	2	Incl	0,25	Eau Distillée	66,39
8	7	N7	8	Incl	0,75	Eau Distillée	59,31
9	8	N8	1	Incl	0,75	Eau Distillée	59,29
10	9	N9	5	Incl	0,5	Eau Distillée	63,1
11	10	N10	3	Incl	0,5	Eau Distillée	63,12
12	11	N11	4	Incl	0,25	Methanol	147,95
13	12	N12	7	Incl	0,5	Eau Distillée	63
14	13	N13	11	Incl	0,5	Eau Distillée	63,11
15	14	N14	14	Incl	0,5	Eau Distillée	62,98

Tableau IV.4 : Plan d'expériences pour le système PHEMA /Solvants

Après correction, nous avons obtenu le graphe ci-dessous (figure IV.9) qui représente une fonction linéaire, ce qui confirme le fait que les expériences suivent bien le modèle mathématique.



FigureIV.9 : Représentation graphique des valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites.



FigureIV.10 : Représentation en histogramme des effets et des interactions des facteurs étudiés.

Pour étudier l'influence de chaque facteur ainsi que leur interaction sur la réponse, nous avons représenté les valeurs des effets sous forme d'histogramme.

On remarque que les effets les plus importants sont ceux des deux solvants, méthanol et eau distillée. L'effet de la concentration est presque négligeable devant ceux des solvants. On peut dire que la variation de la densité de réticulation du réseau de PHEMA n'influe pas sur le gonflement de ce dernier. Ces résultats obtenus confirment bien ceux qui ont été obtenus par la méthode de la cinétique de gonflement (chapitre III).

Par ailleurs, les interactions concentration/solvant n'ont pratiquement aucun effet sur le gonflement. Pour confirmer ce résultat, nous avons représenté la figure IV.10.

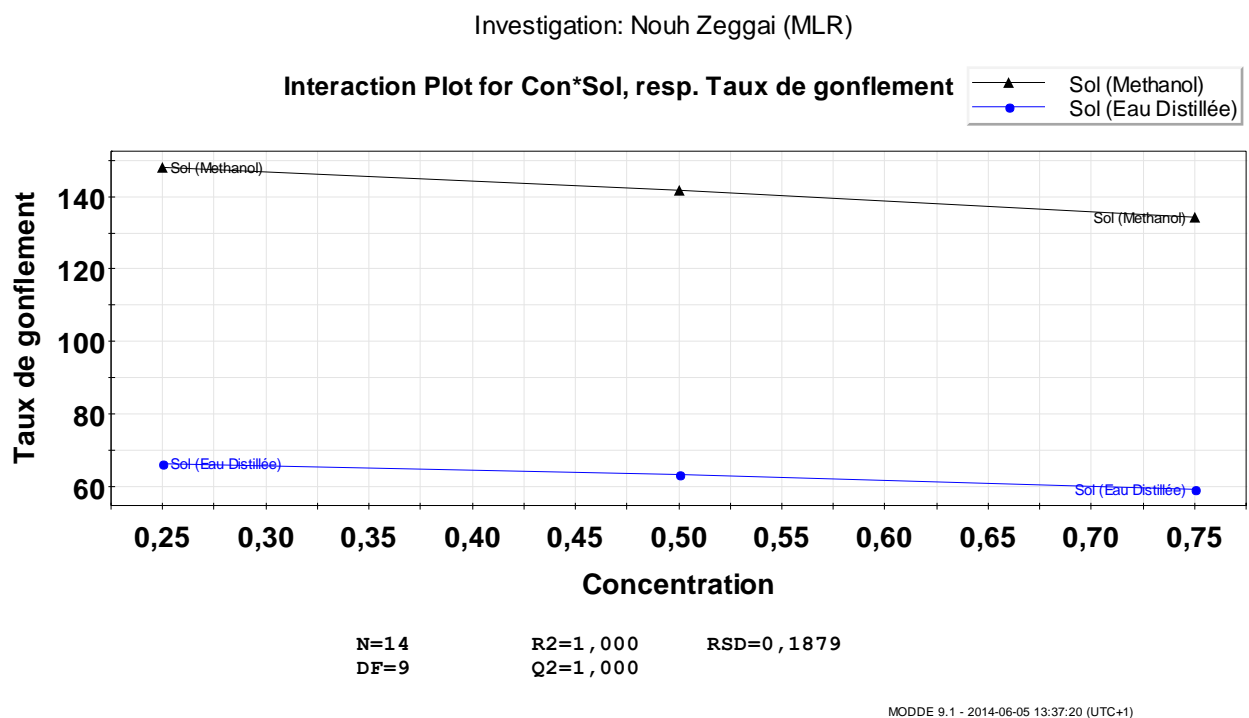
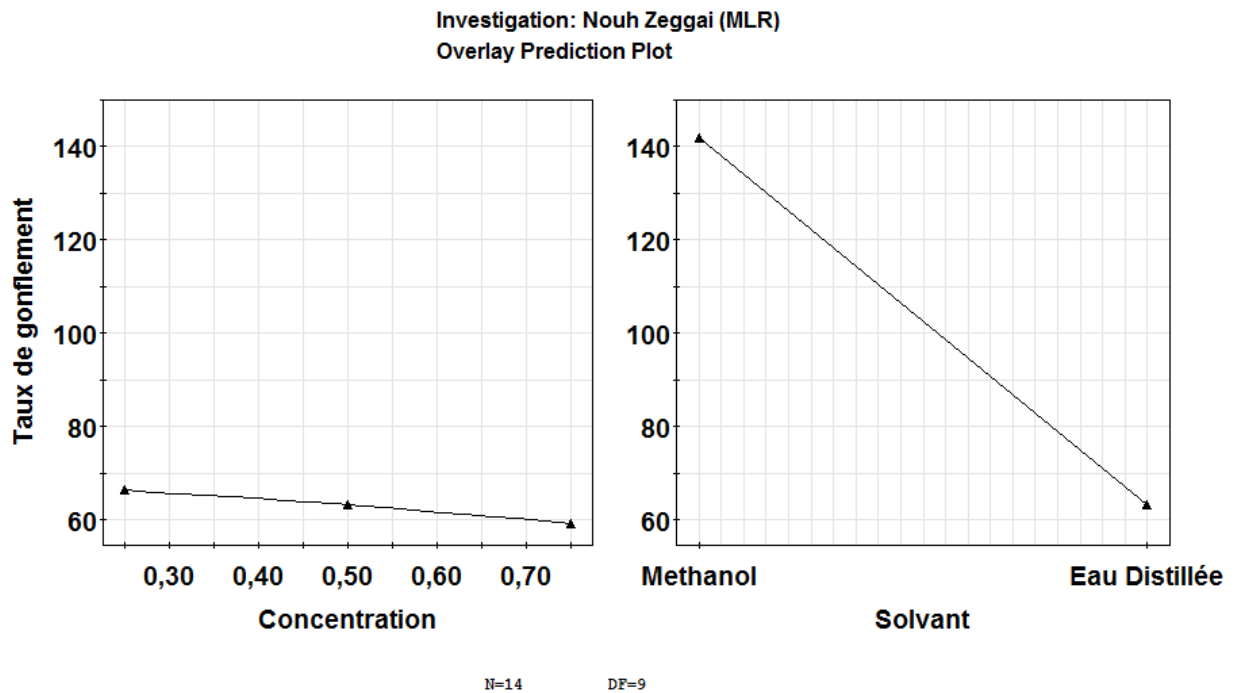


Figure IV.11 : Représentation graphique des interactions concentration/ solvants .

Les deux droites représentatives, des deux solvants, de la variation du niveau bas au niveau haut de la concentration sont parallèles, ce qui explique qu'il n'existe aucune interaction entre ces deux facteurs.

Les pentes des deux droites présente une valeur négative, cela signifie que lorsqu'on passe du niveau -1 au niveau +1, il existe une diminution de la réponse, qui est le taux de gonflement.

La figure IV.12 confirme nos résultats. Le graphe situé à gauche montre que l'effet de la concentration existe, mais très faible, tandis que celui de droite, représente une grande pente indiquant un effet important par rapport au précédent.



MODDE 9.1 - 2014-06-05 13:55:05 (UTC+1)

FigureIV.12 : Représentation graphique des effets des facteurs étudiés.

Références bibliographique :

- [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.

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire s'articule 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) 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 réticulés par gonflement dans un solvant organique en fonction de différents paramètres tels que, la nature du solvant et la structure chimique du réseau.

La troisième partie est dédiée à une étude d'optimisation du taux de gonflement par la méthode des plans d'expériences. Cette technique consiste à faire varier simultanément les niveaux de un ou plusieurs facteurs à chaque essai. Ceci permet de diminuer fortement le nombre d'expériences à réaliser tout en gardant les mêmes effets des facteurs étudiés.

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, le Rose de Bengale, considéré comme photo-sensibilisateur et d'une amine tertiaire, la Triéthanolamine utilisée comme donneur du proton.

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.

Le système Rose de Bengale/triéthanolamine utilisé s'avère un bon photo-initiateur de la photo-polymérisation sous rayonnement UV et permet d'avoir des réseaux homogènes et une bonne conversion des fonctions acryliques. L'excès du colorant qui ne participe pas dans la réaction est éliminé par un lavage dans un bon solvant.

L'analyse quantitative des taux de gonflement de ces réseaux nous a montré que le méthanol est un bon solvant, l'eau distillée est un solvant moyen, tandis que le tétrahydrofurane est un mauvais solvant pour le réseau Poly(HEMA/HDDA/Rose de Bengale).

En appliquant la méthode d'optimisation basée sur la technique du criblage sur l'étude des réseaux de PHEMA, nous avons mis en valeur les facteurs les plus influents sur le taux de gonflement de nos réseaux, les interactions entre ces facteurs et l'optimum par rapport à la réponse.

La méthode statistique du plan d'expériences a permis une simplification du problème, une réduction du coût et un gain de temps. Le taux de gonflement du réseau de PHEMA dans des solvants isotropes a donc été optimisé à l'aide du plan factoriel 2^k . 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.

Malheureusement, la méthode de surfaces de réponses n'a pas été utilisée, car dans cette dernière, les deux facteurs doivent être quantitatifs. Nous avons voulu utiliser le facteur température, mais le temps alloué à cette expérience n'était suffisant.

On espère dans un futur proche, les nouveaux étudiants de Master puissent terminer ce modeste travail tout en étudiant les diagrammes de phases de ces systèmes PHEMA/solvants ainsi que la technique d'optimisation par surfaces de réponses.

Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration et la caractérisation des réseaux réticulés de polymères à base de monomère hydrophile : 2-Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate (HEMA), dans des solvants isotropes. Le système constitué de Rose de Bengale 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).

La caractérisation des réseaux de polymères s'effectue par l'étude du gonflement en masse en fonction de différents paramètres : le type de solvant, et la structure chimique.

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, Rose de Bengale, amine tertiaire, polymère réticulé, gonflement, plan d'expériences.

Abstract

This work focuses on the elaborate and characterization of cross-linked polymer networks based on hydrophilic monomer : 2-Hydroxy-Ethyl-Meth-Acrylate (HEMA) in isotropic solvents. The system composed of Rose Bengale/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 swelling behavior of these elaborated crosslinked polymer networks was studied by varying the following parameters: different solvents, chemical structure.

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, Rose bengale, tertiary amine, cross-linked polymer, swelling, experimental design.

التلخيص

هذا العمل يركز على توصيف شبكات البوليمر المتشابكة والمتداخلة بالاعتماد على مونومرات قابلة للماء : هيدروكسي اثيل ميث اكريلات في مذيبات متماثلة الخواص. النظام المكون من (روزبنغال/تريثلنولامين) استخدم كبادئ لتفاعل البلمرة تحت الاشعة فوق البنفسجية للمونومر مع وكيل يشابك بين سلاسل البوليمر, كل هذا يجري في وسط مائي بدون استعمال غاز النيتروجين. تم فحص سلوك البوليمر بتغيير المذيب, التركيب الكيميائي

اخيرا, فان طريقة التحسين, وخطة التجارب لعامل, التي تحدد العوامل التي تؤثر على الانتفاخ والرد عندما تتغير هذه العوامل, اظهرت تجانسها الجديد مع التجربة.

كلمات مفتاحية: التبلر الضوئي, روز بنغال, امين ثلاثي, بوليمر متشابك, انتفاخ, خطة التجارب.

