



**HAL**  
open science

# Structure multi-échelle et propriétés physico-chimiques des gels de polymères thermosensibles

Mohand Chalal

► **To cite this version:**

Mohand Chalal. Structure multi-échelle et propriétés physico-chimiques des gels de polymères thermosensibles. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENY047 . tel-00680076

**HAL Id: tel-00680076**

**<https://theses.hal.science/tel-00680076>**

Submitted on 17 Mar 2012

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ DE GRENOBLE



## THESE

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE GRENOBLE**

Spécialité

**Physique de la Matière Condensée et du Rayonnement**

Préparée dans le cadre d'une cotutelle entre  
L'UNIVERSITE DE GRENOBLE ET L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA  
TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE-ALGER

Arrêtés ministériels : 6 janvier 2005 - 7 août 2006

Présentée et soutenue publiquement par

**CHALAL Mohand**

le 06 octobre 2011

---

### **Structure Multi-échelle et Propriétés Physico-chimiques des Gels de Polymères Thermosensibles**

---

Thèse dirigée par :

**M. CASALEGNO Roger**

Professeur, UJF-  
Grenoble

**M. ZIANE Omar**

Professeur, USTHB -  
Alger

codirigée par :

**Mme. EHRBURGER-  
DOLLE Françoise**

Directrice de Recherche,  
CNRS-UJF - Grenoble

## JURY

**M. BOUE François**

Directeur de Recherche, LLB-CEA  
Saclay, CNRS - Paris

Rapporteur

**M. KECHOUANE Mohamed**

Professeur, USTHB - Alger

Examineur

**M. KELLOU Abdelhamid**

Professeur, USTHB - Alger

Président

**M. MELIKECHI Noureddine**

Professeur, Delaware State University -  
USA

Rapporteur

**M. VIAL Jean-Claude**

Directeur de Recherche, CNRS-UJF -  
Grenoble

Examineur

Thèse préparée au sein du « **Laboratoire Interdisciplinaire de Physique -  
Grenoble** », de « **l'Ecole Doctorale de Physique - Grenoble** » et du **Laboratoire  
d'Electronique Quantique –USTHB- Alger**



*A ma Mère ..., à mon Père...,*

*A toute ma famille...,*





***Win ibɣan iɣnadi amek ; win yugin iqqar : « Ulamek ! ».***

*Celui qui désire vraiment quelque chose cherche à savoir comment le faire ;  
celui qui s'y refuse dit : « Pas moyen ! ».*

*- Proverbe kabyle -*



# Remerciements

---

*Ce travail a été réalisé dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LIPhy) (ex- Spectrométrie Physique) de Grenoble (France) et le Laboratoire d'Electronique Quantique (LEQ) d'Alger (Algérie).*

*Le sujet de cette thèse m'a été proposé par Roger CASALEGNO (Professeur à l'UJF de Grenoble), Françoise EHRBUGER-DOLLE (Directrice de Recherche au CNRS de Grenoble) et Omar ZIANE (Professeur à l'USTHB d'Alger). Je tiens à leur exprimer ma profonde reconnaissance pour les conseils qu'ils m'ont prodigués, leur enthousiasme ainsi que la qualité de leur suivi tout au long de ces années, ce qui m'a permis de mener à bien ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à Abdelhamid KELLOU, Professeur à l'USTHB d'Alger, qui a accepté d'être membre et de présider le jury de ma soutenance de thèse. Je le remercie tout particulièrement pour sa disponibilité au sein du Laboratoire d'Electronique Quantique. Ses encouragements et conseils m'ont été précieux.*

*Je remercie François BOUE, Directeur de Recherche au LLB-CEA- CNRS de Paris, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail et de participer au jury de ma soutenance de thèse. Les discussions avec lui ont été très enrichissantes et particulièrement précieuses pour la suite de ce travail.*

*Je remercie également Nouredine MELIKECHI, Professeur à Delaware State University – USA, d'avoir accepté d'être rapporteur de ce travail. Sa participation au projet « Curiosity » de la NASA pour la conquête de la planète MARS ne lui a, hélas, pas laissé le temps de participer au jury de ma soutenance. L'importance qu'il a donnée à mon travail et ses appréciations au travers de son rapport ne font que m'encourager pour continuer mes travaux.*

*Mes sincères remerciements vont aussi à Jean-Claude VIAL, Directeur de Recherche au CNRS de Grenoble, pour avoir accepté d'examiner ce travail et avoir fait partie du jury de ma soutenance. Je le remercie pour son aide, les encouragements qu'il m'a prodigués durant mon séjour à Grenoble et la confiance qu'il m'a accordée en me laissant utiliser librement son dispositif expérimental d'imagerie biphotonique.*

*Je remercie aussi Mohamed KECHOUANE, Professeur à l'USTHB d'Alger, d'avoir accepté d'examiner ce travail et de faire partie du jury de ma soutenance.*

*J'exprime ma profonde reconnaissance à Maria Rosa AGUILAR de l'Institut des Sciences et de la Technologie des Polymères de Madrid (Espagne), pour la synthèse de tous les échantillons (gels et cryogels). Je la remercie pour son entière collaboration dans les descriptions chimiques et les méthodes de synthèses des matériaux étudiés dans cette thèse.*

*Je ne peux oublier Marie PLAZANET (Chargée de Recherche au CNRS de Grenoble) pour son aide précieuse dans les mesures expérimentales par la technique des réseaux transitoires. Je la remercie pour son efficace collaboration et pour son encadrement au Laboratoire Européen de Spectroscopie Non-linéaire (LENS à Florence, Italie). Je ne peux oublier de remercier aussi toute l'équipe de Chercheurs du LENS : Iacopo MALFANTI, Andrea TASCHIN, Paolo BARTOLINI et à leur tête le Professeur Renato TORRE.*

*J'exprime aussi mes remerciements à Isabelle MORFIN, Françoise BLEY et Frédéric LIVET pour leur collaboration pour les mesures expérimentales par diffusion de rayons X aux petits et grands angles (SAXS et WAXS) que nous avons réalisées au Synchrotron Européen de Grenoble (ESRF) sur la ligne CRG française D2AM.*

*Je tiens aussi à remercier Isabelle GRILLO de l'Institut Laue-Langevin (ILL) de Grenoble de nous avoir accueillis dans son laboratoire pour des mesures de DSC.*

*Je remercie Abdellatif MOUSSAID (Chercheur invité au laboratoire LIPhy de Grenoble) pour son aide dans la mise en œuvre d'un dispositif de diffusion multiple de la lumière. Sa collaboration nous permettra de donner suite à notre travail.*

*Je remercie aussi Nedjma BENDIAB (Maître de Conférences à l'UJF et Chercheur à l'Institut Néel de Grenoble) et Manuel LOPES (Post Doctorant à l'Institut Néel) pour leur collaboration et leur aide dans les mesures par spectroscopie Raman.*

*Mes remerciements s'adressent aussi à Sylvie SPAGNOLI, Maître de Conférences à l'UJF de Grenoble pour son aide dans les moments difficiles et pour les discussions fructueuses que nous avons eues.*

*Je remercie également Michel BOURIAU (Ingénieur au laboratoire LIPhy-Grenoble) et Christophe RAMBAUD (Maître de Conférences à l'UJF de Grenoble) pour leur soutien et pour tous les sympathiques moments que nous avons passés ensemble.*

*Je remercie mes amis Davy COTTET (Doctorant) et Hartmut WEGE (Post Doctorant) du Laboratoire LIPhy de Grenoble pour tous les moments extraordinaires que nous avons vécus ensemble. Je les remercie pour leur accompagnement et leur soutien moral tout au long de mes séjours à Grenoble.*

*Je tiens aussi à rendre un grand hommage à Dominique BLOCK (Chercheur au Laboratoire LIPhy de Grenoble) qui nous a quittés le 23 avril 2009. Il était un chercheur éminent, très méticuleux, et un homme extraordinaire avec qui les discussions furent toujours agréables et pleines de bon sens.*

*Enfin, je tiens à remercier tous les membres du Laboratoire LIPhy de Grenoble et ceux du Laboratoire LEQ d'Alger (chercheurs et personnels administratifs et techniques) qui m'ont aidé et soutenu pendant ma thèse.*

# TABLE DES MATIÈRES

---

<b>INTRODUCTION GENERALE</b>	<b>1</b>
------------------------------	----------

---

## **CHAPITRE I**

---

### **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

---

<b>1 RAPPEL SUR LES GELS DE POLYMÈRE</b>	<b>7</b>
1.1 Conformation et structure d'une chaîne polymère	7
1.1.1 Modèle de la chaîne idéale et énergie libre d'une chaîne de polymère	8
1.1.2 Chaîne réelle et effet d'interaction chaîne-solvant	9
1.2 Gel de polymère	10
1.3 Structure des gels - notions de 'longueur de corrélation' et de 'blob'	11
1.3.1 Longueur de corrélation : Longueur de la maille	12
1.3.2 Notion de blob	13
<b>2 GELS THERMOSENSIBLES (GELS "INTELLIGENTS")</b>	<b>14</b>
2.1 Introduction	14
2.2 Gels thermosensibles : Cas des gels de pNIPA et leurs applications	14
2.3 Thermodynamique de la transition de phase dans les gels thermosensibles : Modèle de Flory-Huggins	15
2.4 Cinétique de gonflement/dégonflement des gels thermosensibles	16
2.5 Techniques de synthèse de gels thermosensibles ayant une réponse rapide à la variation de température	17
2.6 Microgels et gels macroporeux	18
<b>3 GELS DE POLYMÈRE MACROPOREUX</b>	<b>19</b>
3.1 Cryopolymérisation et cryogels	20
3.1.1 Principe de la méthode de cryopolymérisation et applications	20
3.1.2 Cryogels à base de pNIPA	21
<b>4 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES DE CARACTÉRISATION DES GELS THERMOSENSIBLES ET DES GELS MACROPOREUX</b>	<b>23</b>
4.1 Variation de volume dans les gels thermosensibles et détermination de la température de transition de volume	23

4.2	Diffusion de rayonnements aux petits angles (lumière, rayons-X et neutrons)	23
4.3	Caractérisation de la porosité des gels de polymère macroporeux	24
4.4	Propriétés mécaniques des gels	26
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		29

## CHAPITRE II

### PREPARATION ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DES GELS ET CRYOGELS ETUDIES

1	PRÉPARATION DES GELS ET CRYOGELS	38
1.1	Cryogels de pNIPA	38
1.2	Cryogels de copolymères pNIPA-co-HEMA-LLA-D	39
1.3	Gel de pNIPA	40
2	ANALYSE MACROSCOPIQUE DE LA VARIATION DE VOLUME DES GELS ET DES CRYOGELS EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE	40
2.1	Mesure du taux de gonflement des gels et cryogels en fonction de la température	40
2.2	Fraction volumique de polymère	41
2.3	Résultats et discussion	41
2.3.1	Gel de pNIPA	41
2.3.2	Cryogel de pNIPA	46
2.3.3	Cas des copolymères	49
3	ETUDE DE LA TRANSITION DE VOLUME PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFÉRENTIELLE (DSC)	50
3.1	Principe de la DSC et dispositif expérimental	50
3.2	Résultats et discussion	51
RÉSUMÉ ET CONCLUSION		55
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES		56

## CHAPITRE III

### ETUDE DE LA STRUCTURE MACROSCOPIQUE DES GELS DE POLYMERE MACROPOREUX PAR MICROSCOPIE BIPHOTONIQUE

1	INTRODUCTION	60
1.1	Microscopie optique des systèmes turbides	60
1.2	Microscopie et imagerie biphotonique	63
1.2.1	Absorption à deux photons	63
1.2.2	Principe de la microscopie biphotonique	64
1.2.3	Résolution spatiale de la microscopie biphotonique	66
1.2.4	Avantages de la microscopie biphotonique	67
1.2.5	Vitesse d'acquisition	68
2	DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET TRAITEMENT DES DONNÉES	68
2.1	Dispositif de mesure	68
2.2	Choix du colorant	70
2.3	Analyse d'image	73
3	RÉSULTATS ET DISCUSSION	76
3.1	Evolution de la structure macroporeuse du cryogel pNIPA en fonction de la température	76
3.2	Structure macroporeuse des cryogels de polymère pHEMA-LLA-D et des copolymères coNIPA-60/40, coNIPA-40/60	80
	RÉSUMÉ ET CONCLUSION	85
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	87

## CHAPITRE IV

### STRUCTURE MESO ET NANOSCOPIQUE DES CRYOGELS A BASE DE PNIPA : ETUDE PAR LA DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ET AUX GRANDS ANGLES (SAXS ET WAXS)

1	INTRODUCTION	91
1.1	Principes théoriques de la diffusion des rayonnements	91
1.2	Diffusion des rayons X aux petits angles	93
1.2.1	Absence de corrélations entre particules identiques : particules isolées	95
1.2.2	Présence de corrélations entre particules : particules non isolées	96
1.2.3	Cas des gels de polymère	97



2	DISPOSITIF DE MESURE ET TRAITEMENT DES DONNÉES	99
2.1	Dispositif expérimental	99
2.2	Protocole de mesure	100
2.3	ANALYSE DES DONNEES: Détermination des courbes $I(q)$	100
2.3.1	Détermination de l'intensité diffusée	100
2.3.2	Détermination du vecteur d'onde de diffusion $q$	101
3	RÉSULTATS ET DISCUSSION	102
3.1	Evolution de la structure du cryogel de pNIPA en fonction de la température	102
3.1.1	Ajustement des courbes $I(q)$	103
3.1.2	Analyse de la variation des paramètres obtenus par l'ajustement en fonction de la température	109
	a) Paramètres de l'équation d'Ornstein-Zernike	109
	b) Paramètres de l'équation de Voigt	112
	c) Origine du point d'iso-intensité	115
	d) Paramètres de l'équation de Guinier	115
	e) Domaine de Porod	116
3.2	Cryogels de copolymère p(NIPA-co-HEMA-LLA-D)	117
3.2.1	Comparaison des courbes obtenues à la température ambiante pour les différents échantillons	117
3.2.2	Influence de la température sur la structure des copolymères	118
	RÉSUMÉ ET CONCLUSION	122
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	124

---

## CHAPITRE V

---

### ETUDE DE LA TRANSITION DE VOLUME DU GEL DE pNIPA PAR LA TECHNIQUE DES RESEAUX TRANSITOIRES AVEC DETECTION HETERODYNE (HD-TG)

---

1	INTRODUCTION	128
1.1	Rappels théoriques	130
1.2	Mécanismes de génération des phonons hyperfréquence par la méthode des réseaux transitoires	130

---

1.2.1	Mécanisme d'absorption thermique (ISTS)	131
1.2.2	Mécanisme de diffusion Brillouin stimulée (ISBS)	132
1.3	Approche hydrodynamique dans l'expérience des réseaux transitoires	133
1.4	Détection et processus de diffraction dans l'expérience des réseaux transitoires	134
1.5	Détection hétérodyne (HD) et nature du signal mesuré	134
2	DISPOSITIF DE MESURE ET TRAITEMENT DES DONNEES	136
2.1	Description du dispositif expérimental	136
2.2	Protocole de mesure	140
2.3	Traitement des données	142
3	RESULTATS ET DISCUSSION	143
3.1	Analyse des courbes expérimentales	143
3.2	Vitesse du son	147
3.3	Atténuation acoustique	149
3.4	Atténuation thermique	151
3.5	Application de la méthode HD-TG à l'étude des propriétés mécaniques du gel de pNIPA	152
	RÉSUMÉ ET CONCLUSION	156
	RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	158
<hr/> <b>CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES</b>		161
<hr/> <b>ANNEXE</b>		165



---

# INTRODUCTION GENERALE

---

Un gel de polymère est constitué par un réseau tridimensionnel de chaînes de polymère réticulées dans un solvant. Lorsque le solvant est l'eau, les gels sont souvent appelés "hydrogels". En raison de leur biocompatibilité, les hydrogels sont des matériaux très utilisés dans le domaine de la biotechnologie. En fait, beaucoup d'objets biologiques sont des gels tels que la cornée et l'humeur vitreuse qui remplit l'intérieur de l'œil. On les trouve aussi en milieu naturel par exemple les gels de cellulose (sous forme de fibres). Certains de ces gels ont une réponse "intelligente" à une excitation extérieure (température, pH, pression, contrainte, etc...). Ils présentent ainsi un caractère exceptionnel qui fait d'eux des matériaux très fréquemment utilisés comme biomatériaux [Hentze 2002 ; Burg 2000 ; Liu 2004]. Les applications des gels obtenus à partir des polymères naturels ou synthétiques, concernent plusieurs domaines tels les nouvelles techniques d'administration de médicaments, les pansements, les organes synthétiques, la nourriture, les matériaux d'affichage, les cristaux-liquides dispersés dans des polymères (PDLC) et les matériaux à cristaux-photoniques.

Le gel de poly-(N-isopropylacrylamide) (pNIPA) est un exemple type de gel thermosensible. Il montre une transition de phase qui se manifeste sous la forme d'un changement de volume dans l'eau à une température critique  $T_C$  autour de  $34^\circ\text{C}$ . Au-dessous de  $T_C$ , l'hydrogel de pNIPA est gonflé, hydraté, et hydrophile. Au dessus de  $T_C$ , le gel rétrécit ou se contracte en raison du changement de l'équilibre dans la balance de la nature hydrophile/hydrophobe dans la structure du réseau. Ce phénomène, mis en évidence par Tanaka [Tanaka 1979] il y a plus de 30 ans, a fait l'objet de très nombreux travaux sans que, pourtant, toutes les questions qu'il soulève aient obtenu des réponses complètes.

La vitesse de réaction au changement de température de ce type d'hydrogel est d'autant plus faible (processus lent) que la taille ou le volume de l'échantillon est grand. En d'autres termes, le temps de gonflement ou de dégonflement (temps de relaxation) du gel dépend de la taille du matériau. On montre que ce temps est proportionnel au carré de l'épaisseur du matériau [Tanaka 1979]. Pour mieux exploiter les gels intelligents et développer leur applicabilité, il est nécessaire d'augmenter leur vitesse de réaction. La synthèse de gels ayant une structure macroporeuse (gels macroporeux) [Hentze 2002] a pu répondre à cette attente. Ces matériaux, constitués de parois fines et de macropores interconnectés qui servent à canaliser l'eau éjectée, sont d'un grand intérêt dans le domaine de la biologie, biotechnologie et pharmacie [Chen 1995 ; Peppas 2000 ; Hentze 2002].

Pour synthétiser des gels macroporeux, diverses approches ont été utilisées. On peut citer les techniques classiques incluant la séparation de phase [Hjerten 1989 ; Nam 1999], l'utilisation des porogènes gazeux et liquides [Wood 2001 ; Kabiri 2003], les matériaux supercritiques (tels que  $\text{scCO}_2$ ) ou la synthèse à base d'un calibre [Hentze 2002]. Récemment, la technique de synthèse 'cryotropique' de gels (synthèse à température inférieure à  $0^\circ\text{C}$ ) a été utilisée pour la préparation des gels macroporeux appelés '*cryogels*' [Lozinsky 2002 ;

Plieva 2005]. Ces derniers peuvent être obtenus avec une large variété morphologique et des différentes tailles de macropores à partir de précurseurs gélifiants [Plieva 2007]. Il s'en suit que la caractérisation de la macroporosité de ces matériaux polymères ainsi que la structure de leurs parois, est essentielle.

Dans notre travail, nous nous intéressons à la structure multi-échelle des gels et des cryogels de polymère thermosensibles à base de pNIPA. Nous avons fait une étude systématique des changements structuraux de ces milieux en fonction de la température ainsi qu'en fonction de la concentration de co-polymères p(HEMA-LLA-D) [poly (2-Hydroxyethyl Methacrylate-L-Lactide-Dextran)]. Nous avons présenté les résultats de notre travail dans trois parties différentes. La première partie (chapitre III) concerne la structure des cryogels à l'échelle macroscopique allant du micromètre à quelques centaines de micromètres. Les résultats obtenus sur la structure mésoscopique, allant du nanomètre à quelques centaines de nanomètre, sont présentés dans la seconde partie (Chapitre IV). La troisième (Chapitre V) est consacrée à l'étude des propriétés mécaniques des gels de pNIPA.

Avant d'aborder les trois parties concernant nos résultats expérimentaux, nous avons consacré un premier chapitre à des rappels bibliographiques sur les gels de polymères, les gels thermosensibles et les modèles décrivant la transition de volume.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les méthodes de synthèse des gels et cryogels ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques. Cette étude est réalisée par des méthodes dites macroscopiques (mesure du changement de volume ou taux de gonflement en fonction de la température) et par l'analyse calorimétrique en utilisant la DSC (Differential Scanning Calorimetry).

Le chapitre III est consacré à la structure macroscopique des cryogels à base de polymère et copolymère de pNIPA et p(NIPA-co- HEMA-LLA-D). Nous avons montré pour la première fois l'intérêt de la microscopie de fluorescence par absorption à deux photons (TPFM ou microscopie biphotonique) pour la détermination de la distribution de la taille de macropores *in situ*, en associant à cette technique un logiciel de traitement d'image « ImageJ ». Nous avons ainsi évalué l'épaisseur des parois et la taille des macropores constituant les différents cryogels à l'aide d'une analyse statistique. Cette méthodologie permet l'étude des changements structuraux affectant les parois et les macropores du cryogel pNIPA en fonction de la température ou en présence du copolymère pHEMA-LLA-D dans le cryogel de pNIPA [Chalal 2009].

Le chapitre IV est consacré à la caractérisation à l'échelle nano et mésoscopique des parois de cryogels et à son évolution en fonction de la température. Cette étude est réalisée en utilisant les techniques de diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS) et aux grands angles (WAXS) sur la ligne CRG française D2AM à l'ESRF de Grenoble (European Synchrotron Radiation Facility). Dans le cas du cryogel de pNIPA, nous mettons en évidence entre autres, pour la première fois, les modifications structurales induites par la température à l'échelle moléculaire [Chalal 2010].

Dans le Chapitre V, nous décrivons les résultats obtenus grâce à une technique utilisée pour la première fois sur des gels de pNIPA: la technique des réseaux transitoires avec une détection hétérodyne (HD-TG) [Torre 1998] disponible au Laboratoire Européen de Spectroscopie Non-linéaire (LENS-Florence, Italie)). Cette technique consiste en la superposition dans le milieu de deux impulsions ultracourtes donnant lieu à un système de franges d'interférences conduisant à la variation de la densité locale et donc au changement de l'indice de réfraction. Suivant deux mécanismes qui correspondent à la diffusion Brillouin stimulée (ISBS) et/ou l'absorption thermique (ISTS), on génère deux ondes acoustiques contre-propagatives (phonons) dont la fréquence dépend de la longueur d'onde du laser d'excitation et de l'angle que font entre elles les directions des impulsions excitatrices [Nelson 1980]. Nous avons ainsi montré que, à la fréquence utilisée (environ 340 MHz), l'augmentation, avec la température, de la vitesse du son et de l'amortissement de l'onde dans le gel de pNIPA était semblable à celle de la fraction volumique. L'extrapolation à fraction volumique nulle de la droite reliant ces grandeurs à la fraction volumique de gel est en bon accord avec celles obtenues pour l'eau pure. Nous avons aussi suivi la variation du coefficient de diffusion thermique pour les mêmes températures. Au dessus de la température critique  $T_c$ , le gel devient turbide et les mesures sont impossibles.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Burg 2000] K.J. L. Burg, S. Porter, J.F. Kellam., *Biomaterials*, 21, 2347, 2000.
- [Chalal 2009] M. Chalal, F. Ehrburger-Dolle, I. Morfin, J.-C. Vial, M.-R. Aguilar de Armas, J. San Roman, N. Bolgen, E. Piskin, O. Ziane and R. Casalegno., *Macromolecules*, 42, 2749, 2009.
- [Chalal 2010] M. Chalal, F. Ehrburger-Dolle, I. Morfin, F. Bley, M.R. Aguilar de Armas, M.L. Lopez Donaire, J. San Roman, N. Bölgen, E. Piskin, O. Ziane and R. Casalegno, *Macromolecules*, 43, 2009, 2010.
- [Chen 1995] J. Chen, S. Jo, K. Park., *Carboh. Polym.*, 28, 69 , 1995.
- [Hentze 2002] H.-Hentze, M. Antonietti., *Rev. Mol. Biotechnol.*, 90, 27, 2002.
- [Hjerten 1989] S. Hjerten, J.-L. Liao, R. Zhang., *J. Chromatogr.*, 473, 273, 1989.
- [Kabiri 2003] K. Kabiri, H. Omidian, M. Zohuriaan-Mehr., J., *Polymer Int.*, 52, 1158, 2003.
- [Liu 2004] X. Liu, P.X. Ma., *Ann. Biomed. Eng.*, 32, 477, 2004.
- [Lozinsky 2002] V.I. Lozinsky, F.M. Plieva, I.Y. Galaev, B. Mattiasson., *Bioseparation*, 10, 163, 2002.
- [Nam 1999] Y.S. Nam, T.G. Park., *J. Biomed. Mater. Res.*, 47, 8, 1999.
- [Nelson 1980] K.A. Nelson and M.D. Fayer, *J. Chem. Phys.*, 72, 5202, 1980.
- [Peppas 2000] N.A. Peppas, Y. Huang, M. Torres-Lugo, J.H. Ward, J. Zhang., *Ann. Rev. Biomed. Eng.*, 2, 9, 2000
- [Plieva 2005] F.M. Plieva, M. Karlsson, M.-R. Aguilar, D. Gomez, S. Mikhalovsky, I.Y. Galaev., *Soft Matter.*, 1, 303, 2005.
- [Plieva 2007] F.M. Plieva, I.Y. Galaev, B. Mattiasson., *J. Sep. Sci.*, 30, 1657, 2007.
- [Tanaka 1979] T. Tanaka, D.J. Fillmore., *J. Chem. Phys.*, 70, 1214, 1979.
- [Torre 1998] R. Torre, P. Bartolini, and R. Pick., *Phys. Rev. E*57, 1912, 1998.
- [Wood 2001] C.D. Wood, A.I. Cooper., *Macromolecules*, 34, 5, 2001.

# CHAPITRE I

---

## ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

<b>INTRODUCTION</b>	<b>7</b>
<b>1 RAPPEL SUR LES GELS DE POLYMÈRE</b>	<b>7</b>
1.1 <b>Conformation et structure d'une chaîne polymère</b>	<b>7</b>
1.1.1 Modèle de la chaîne idéale et énergie libre d'une chaîne de polymère	8
1.1.2 Chaîne réelle et effet d'interaction chaîne-solvant	9
1.2 <b>Gel de polymère</b>	<b>10</b>
1.3 <b>Structure des gels - notions de 'longueur de corrélation' et de 'blob'</b>	<b>11</b>
1.3.1 Longueur de corrélation : Longueur de la maille	12
1.3.2 Notion de blob	13
<b>2 GELS THERMOSENSIBLES (GELS "INTELLIGENTS")</b>	<b>14</b>
2.1 <b>Introduction</b>	<b>14</b>
2.2 <b>Gels thermosensibles : Cas des gels de pNIPa et leurs applications</b>	<b>14</b>
2.3 <b>Thermodynamique de la transition de phase dans les gels thermosensibles : modèle de Flory-Huggins</b>	<b>15</b>
2.4 <b>Cinétique de gonflement/dégonflement des gels thermosensibles</b>	<b>16</b>
2.5 <b>Techniques de synthèse de gels thermosensibles ayant une réponse rapide à la variation de température</b>	<b>17</b>
2.6 <b>Microgels et gels macroporeux</b>	<b>18</b>
<b>3 GELS DE POLYMÈRE MACROPOREUX</b>	<b>19</b>
3.1 <b>Cryopolymérisation et cryogels</b>	<b>20</b>
3.1.1 Principe de la méthode de cryopolymérisation et applications	20
3.1.2 Cryogels à base de pNIPa	21
<b>4 MÉTHODES EXPÉRIMENTALES DE CARACTÉRISATION DES GELS THERMOSENSIBLES ET DES GELS MACROPOREUX</b>	<b>23</b>
4.1 <b>Variation de volume dans les gels thermosensibles et détermination de la température de transition de volume</b>	<b>23</b>
4.2 <b>Diffusion de rayonnements aux petits angles (lumière, rayons-X et neutrons)</b>	<b>23</b>

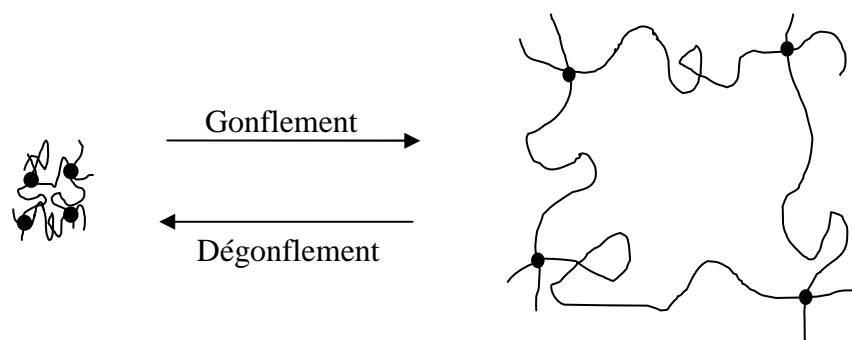


<b>4.3</b>	<b>Caractérisation de la porosité des gels de polymère macroporeux</b>	<b>24</b>
<b>4.4</b>	<b>Propriétés mécaniques des gels</b>	<b>26</b>
	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>29</b>

## INTRODUCTION

L'étude des systèmes de polymères a débuté en 1805 avec une série d'expériences menées par Gouth sur les matériaux caoutchoutés qui se contractent lors de leur chauffage [Flory 1953 ; Li 1992]. Ce comportement s'oppose à celui de la majorité des matériaux (solides, gaz ou liquides) qui généralement se dilatent en fonction de la température.

Un gel est constitué par un réseau tridimensionnel de chaînes de polymère dans un solvant. Lorsque le solvant est l'eau, les gels sont souvent appelés "hydrogels":



**Figure I. 1** Schéma de principe du gonflement et dégonflement d'un réseau de polymère.

Les propriétés mécaniques des gels sont similaires à celles des caoutchoucs. Ils possèdent une très grande capacité à se déformer tout en étant capable de revenir à l'état initial. Le processus de gonflement/dégonflement est donc réversible (figure I.1). Certains de ces gels sont dits « intelligents » et leur propriété de gonflement et de dégonflement dépend des conditions environnementales telles que la pression, la température, le pH ou la qualité du solvant. Les chaînes de polymères peuvent alors soit se repousser et le système gonfle, soit se contracter et le système tout entier dégonfle.

Dans ce qui suit, nous présentons quelques rappels sur la structure et la conformation d'une chaîne polymère. Nous donnerons par la suite quelques détails sur les propriétés thermodynamiques des gels de polymère. Nous aborderons également les propriétés et la cinétique du processus de gonflement ou de dégonflement des hydrogels, ainsi que leurs propriétés mécaniques.

## 1 RAPPEL SUR LES GELS DE POLYMERES

### 1.1 CONFORMATION ET STRUCTURE D'UNE CHAINE POLYMERES

La conformation d'une chaîne polymère dans un solvant est déterminée par la compétition entre l'énergie d'interaction monomère-solvant et l'énergie libre des chaînes de polymères. Différentes théories concernent les gels dans un bon solvant ont été proposées [de Genne 1979 ; Candau 1982]. On note que dans un bon solvant (solvant dans lequel le polymère est gonflé), l'énergie interne due à l'interaction monomère-solvant est inférieure à l'énergie thermique.

Les propriétés viscoélastiques des systèmes de polymère dépendent de la conformation des constituants de la chaîne. Cette conformation peut être présentée dans une première approximation par la distance moyenne bout-à-bout d'une chaîne de polymère ; appelée rayon de Flory  $R_F$  ou rayon de giration  $R_G$ . La distance  $R_F$  (ou  $R_G$ ) peut être obtenue à partir de la théorie de Flory. Cependant avant de décrire cette méthode, nous proposons un court récapitulatif bibliographique concernant la description d'une chaîne polymère idéale.

### 1.1.1 MODELE DE LA CHAINE IDEALE ET ENERGIE LIBRE D'UNE CHAINE DE POLYMERE

Ce modèle est la base de tous les modèles utilisés en physique des polymères. Une chaîne idéale est, par définition, une chaîne qui ne présente aucune interaction entre monomères ou entre chaîne et solvant (monomère-solvant).

Considérons une chaîne flexible de  $n+1$  atomes de carbone, comptant donc  $n$  liaisons de type C-C de longueur  $a$ . Cette chaîne peut présenter différentes conformations structurales. Suivant le modèle de la marche aléatoire sur un ensemble de chaînes isotropes, la distance moyenne bout-à-bout d'une chaîne est nulle ( $\langle \vec{R}_n \rangle = 0$ ). Néanmoins le carré moyen de cette distance est, dans l'approximation où les effets de corrélation entre les vecteurs  $\vec{a}_i$  ( $i=1, \dots, n$ ) sont absents, en d'autres termes les  $\vec{a}_i$  sont loin les uns des autres (ce qui n'est pas tout à fait le cas):

$$\langle R^2 \rangle_0 = na^2 \quad (\text{I.1})$$

En réalité, dans une chaîne de polymère flexible, il existe toujours des effets de corrélation entre les  $\vec{a}_i$ . En outre on peut toujours se mettre dans le cas où les effets de corrélations sont négligeables en remplaçant la chaîne précédente par une chaîne équivalente dont le carré moyen de la distance reste toujours le même. Cette chaîne équivalente est constituée de  $N$  liaisons qu'on appelle monomères de Kuhn de longueur  $b$  (figure I.2). Les vecteurs  $\vec{b}_k$  ne présentent pas de corrélations entre eux et l'équation (I.1) devient :

$$\langle R^2 \rangle_0 = Nb^2 \quad (\text{I.2})$$

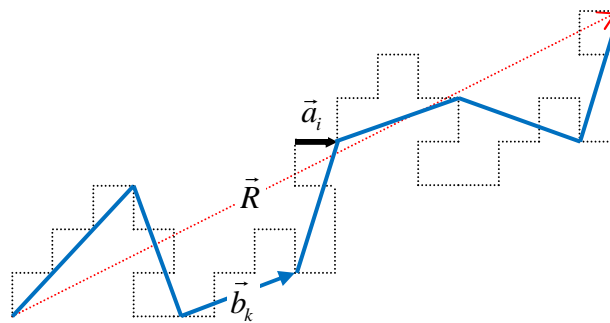


Figure I. 2 Représentation schématique de la chaîne équivalente de Kuhn

On peut ainsi considérer  $R_0 = N^{1/2}b$  comme étant la longueur moyenne d'une chaîne idéale. Cette modélisation de chaîne équivalente pourra également être utilisée dans le cas d'une chaîne réelle.

L'énergie libre du système est par définition la somme de l'énergie interne, due aux interactions entre molécules constituant le milieu, et l'énergie entropique résultant des différentes conformations des chaînes :

$$F = U - TS \quad (I.3)$$

Dans le cas d'une chaîne idéale, on néglige les interactions entre monomères. L'énergie libre est due à l'entropie  $S$  du système qui est liée au nombre d'états (conformations de la chaîne)  $\Omega(N, \vec{R})$  par l'équation de Boltzmann:

$$S = k_B \ln \Omega \quad (I.4)$$

Suivant le modèle de la marche aléatoire, on peut déduire que dans un espace à trois dimensions, la fonction de distribution du nombre d'états dans le cas où  $N \gg 1$  est de forme gaussienne qu'on peut écrire comme suit [de Gennes 1979] :

$$\Omega(N, \vec{R}) \cong N^{-3/2} \exp\left(-\frac{3R^2}{2Nb^2}\right) \quad (I.5)$$

et l'entropie du système peut s'écrire ainsi :

$$S(R) = S(0) - \frac{3k_B R^2}{2R_0^2} \quad (I.6)$$

En terme d'énergie libre du système, l'équation (I.3) devient :

$$F(R) = F(0) + \frac{3k_B T R^2}{2R_0^2} \quad (I.7)$$

L'expression (I.7) est la formule fondamentale donnant la constante de ressort (énergie élastique) d'une chaîne de polymère idéale.

### 1.1.2 CHAÎNE REELLE ET EFFET D'INTERACTION CHAÎNE-SOLVANT

Dans le cas d'une chaîne réelle, il faut tenir compte des interactions entre monomères et entre monomères et molécules du solvant. Dans un bon solvant, les chaînes s'étendent sous l'effet de l'attraction monomère-solvant, ce qui fait que les monomères se repoussent entre eux. La conformation de la chaîne est ainsi déterminée par un état d'équilibre dû d'une part, aux interactions monomère-solvant, d'autre part à l'entropie relative à l'élongation de la chaîne. Telle est l'hypothèse de la théorie de Flory.

Flory admet que l'énergie libre du système est la somme de son énergie élastique (définie par l'équation (I.7)) et l'énergie d'interaction monomère-solvant. Cette dernière est définie

par le concept de volume exclu  $v$  lié au paramètre d'interaction monomère-solvant  $\chi$  par la relation suivante [de Gennes 1979] :

$$v = (1 - 2\chi)b^3 \quad (\text{I.8})$$

L'énergie due au volume exclu est  $k_\beta T v$ , ce qui donne une énergie  $k_\beta T v N / R^3$  pour chaque monomère (l'hypothèse de Flory suppose que les monomères sont uniformément répartis dans le volume de la chaîne  $R^3$  ce qui donne une densité de monomère  $N/R^3$ ). L'énergie libre interne du système est la contribution de tous les monomères :

$$F_{\text{int}} = k_\beta T v \frac{N^2}{R^3} \quad (\text{I.9})$$

À partir des équations (I.7) et (I.9) et après la minimisation de l'énergie libre ( $\partial F / \partial R = 0$ ) (état d'équilibre), l'expression du rayon de Flory  $R_F$  d'une chaîne réelle s'écrit :

$$R_F = v^{1/5} b^{2/5} N^{3/5} \quad (\text{I.10})$$

En introduisant l'expression du volume exclu (équation (I.8)) dans l'équation (I.10), l'expression de  $R_F$  devient :

$$R_F = \left( \frac{1}{2} - \chi \right)^{1/5} b N^{3/5} \quad (\text{I.11})$$

## 1.2 GEL DE POLYMERES

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

**Les gels physiques :** les liaisons entre polymères sont réversibles et non permanentes, comme les liaisons hydrogène, les interactions coulombiennes, Van der Waals, dipôle/dipôle ou tout simplement les enchevêtrements entre les chaînes (figure I.3).

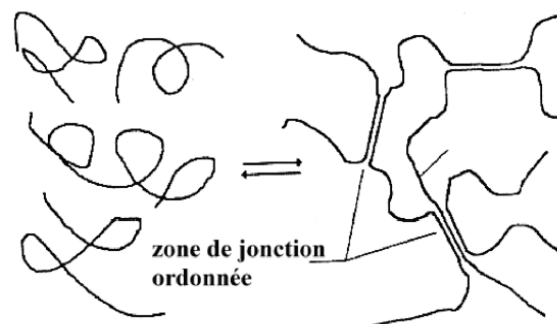
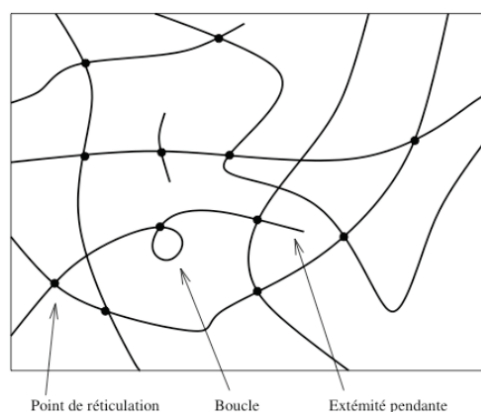


Figure I.3 Schéma de formation et de structure d'un gel physique [Durand (1990)]

La solution de gélatine est un exemple type de gel physique. Le caractère transitoire dû au passage de la solution au gel vient du fait que l'énergie de liaison est du même ordre de grandeur que l'énergie thermique. Le nombre de nœuds de réticulation ainsi que leur rigidité dépendent directement des états thermodynamique et mécanique du gel. Le processus est donc réversible et les associations se défont et se reforment d'une manière continue [Miquelard-Garnier 2007].

**Les gels chimiques :** sont constitués de chaînes polymères liées entre elles par des liaisons covalentes (figure I.4). Les points de réticulation du réseau ont un caractère permanent et ne dépendent pas des conditions environnementales (température, pH, concentration, etc). Ce genre de réticulations rend les matériaux obtenus insolubles quel que soit le solvant. Cependant, leur compatibilité avec le solvant et leur taux de gonflement, dépendent de la concentration et de la nature des points de réticulation. Les gels chimiques peuvent gonfler en absorbant des quantités de solvant plus ou moins grandes.



**Figure I. 4** Schéma de structure d'un gel chimique réticulé [Durand 1990]

### 1.3 STRUCTURE DES GELS - NOTIONS DE 'LONGUEUR DE CORRELATION' ET DE 'BLOB'

Dans les gel de polymère, la longueur de la chaîne est limitée à la distance entre deux points de réticulation. De Gennes [de Gennes 1979] a récapitulé les travaux de Flory concernant la structure des gels dans un bon solvant. Le gel est comparé à une solution de polymères semi-diluée. En outre, une solution de polymères est caractérisée par une certaine concentration  $C$  en terme de nombre de monomères par unité de volume. On définit ainsi un état de concentration  $C^*$  pour laquelle les chaînes entrent en contact les unes avec les autres. Cette concentration est décrite selon la loi d'échelle de de Gennes, en fonction du rayon de giration  $R_F$  (équation I.11) et du degré de polymérisation  $N$ , comme suit :

$$C^* = \frac{N}{R_F^3} = v^{-3/5} b^{-6/5} N^{-4/5} \quad (\text{I.12})$$

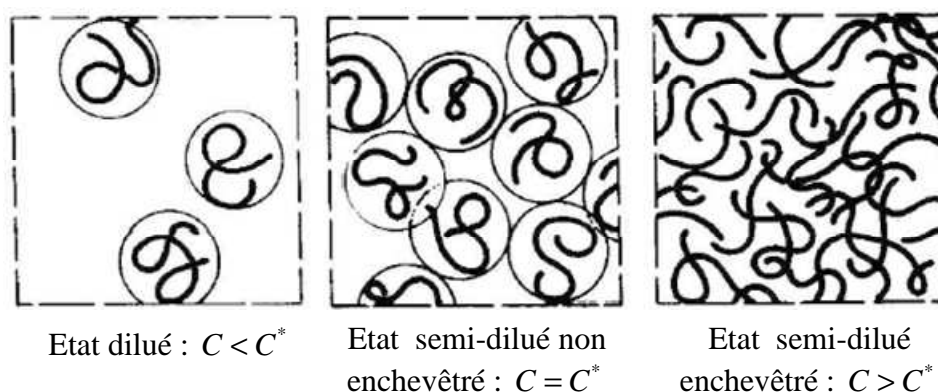
Au-dessous de cette concentration, la solution est dite diluée. Au-delà, la solution est semi-diluée enchevêtrée (figure I.5).

Dans le cas d'un gel, la concentration  $C$  est comparable à  $C^*$  en multipliant par un facteur  $k(z)$  qui dépend des conditions de polymérisation [de Gennes 1979] :

$$C = k(z)C^* = k(z)v^{-3/5}b^{-6/5}N^{-4/5} \quad (I.13)$$

$z$  représente la fonctionnalité des agents de réticulation (nombre de chaînes polymères attachées à une seule molécule de réticulation).

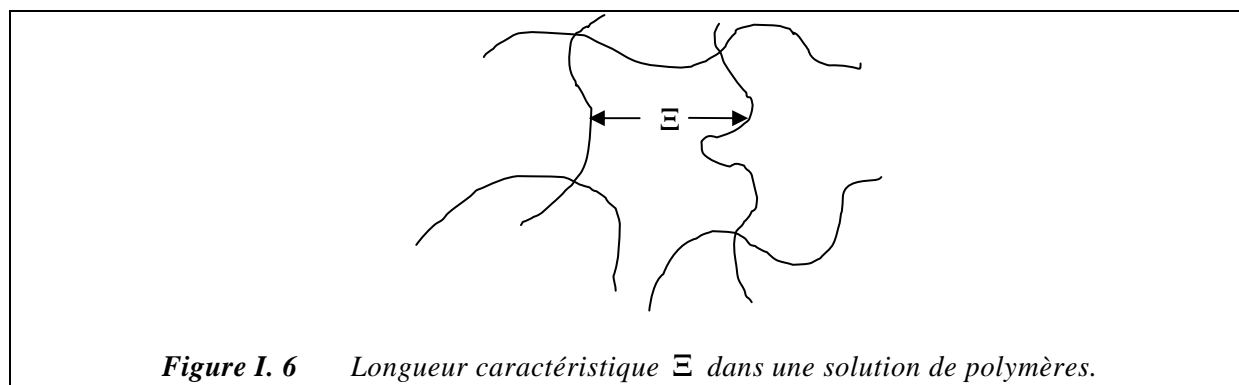
L'expression (I.13) résume le modèle de Flory sur les gels. Le changement de la nature du solvant (bon ou mauvais) conduit au changement du volume exclu  $v$  et explique le processus de gonflement et dégonflement des gels. Cette théorie est confirmée par des mesures expérimentales de diffusion de rayonnements aux petits angles (neutron ou rayons X).



**Figure I. 5** Représentation schématique d'une solution de polymères pour différentes concentration.

### 1.3.1 LONGUEUR DE CORRELATION : LONGUEUR DE LA MAILLE

En régime semi-dilué ( $C > C^*$ ), on définit une longueur de corrélation appelée longueur de la maille  $\Xi$  qui correspond à une distance moyenne entre enchevêtrements (figure I.6). Cette longueur remplace le rayon de giration et ne dépend que la concentration en monomère et non pas du degré de polymérisation  $N$ , car la chaîne est plus longue que la taille  $\Xi$ . Son expression est donnée par la loi d'échelle de de Gennes [de Gennes 1979] en régime semi-dilué :



**Figure I. 6** Longueur caractéristique  $\Xi$  dans une solution de polymères.

$$\Xi = b \left( \frac{b^3}{v} \right)^{1/4} \phi^{-3/4} \quad (\text{I.14})$$

$\phi = Cb^3$  est la fraction volumique des monomères dans la solution.

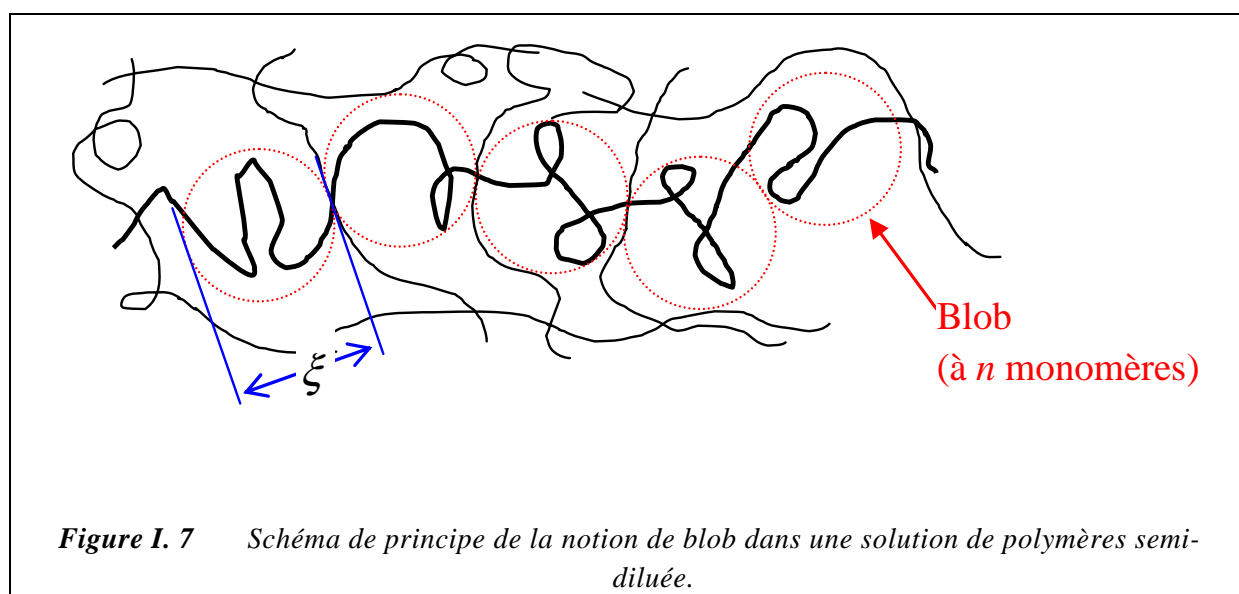
### 1.3.2 NOTION DE BLOB

De Gennes a reporté la conformation d'une chaîne singulière dans une solution semi-diluée. Cette chaîne peut être distinguée en remplaçant, par exemple, ses hydrogènes par des deutériums (chaîne deutérée). On constate alors que la chaîne est constituée d'une succession d'unités appelées « blobs » (figure I.7).

Les blobs ne présentent aucune interaction avec les autres chaînes. Par contre à l'intérieur de chaque blob on trouve des interactions de type volume exclu [de Gennes 1979]. Chaque blob est considéré comme une chaîne réelle constituée de  $n$  monomères et sa taille,  $\xi$ , est donnée suivant l'expression (I.11) :

$$\xi \propto bn^{3/5} = b\phi^{-3/4} \quad (\text{I.15})$$

Cette notion de blob, telle qu'elle est définie par de Gennes, peut être généralisée aux domaines de confinement de différents types d'interactions. D'où la notion de 'blob électrostatiques' dans les polyélectrolytes [Miquelard-Garnier 2007] ou les 'blobs thermiques' dans les solutions et gel de polymère thermosensibles [Shibayama 1992]. Dans ces derniers,  $\xi$  définit une longueur caractéristique (de corrélation) caractérisant des domaines de fluctuation de concentration du polymère. Dans le cas des gels thermosensibles, cette longueur évolue en fonction de la température, ce que nous étudions en détails dans le chapitre IV en utilisant la diffusion centrale des rayons X sur les différents gels à base de pNIPA.



**Figure I. 7** Schéma de principe de la notion de blob dans une solution de polymères semi-diluée.



## 2 GELS THERMOSENSIBLES (GELS "INTELLIGENTS")

### 2.1 INTRODUCTION

La transition de phase dans les gel de polymère [Tanaka 1978], présente un intérêt scientifique particulier en vu de leurs applications technologiques. Cette transition est accompagnée par un changement réversible de volume souvent appelé « transition de volume » ou « transition de phase volumique ». Ce phénomène est observé dans différents gel de polymère naturels ou artificiels (gels synthétiques) ayant différentes compositions chimiques [Amiya 1987]. La transition de phase peut être induite par : la température [Tanaka 1978 ; Hirotsu 1987], la nature du solvant [Tanaka 1980 ; Ilavsky 1982 ; Hirotsu 1987b], le pH [Tanaka 1980, 1981], un champ électrique [Tanaka 1982 ], une pression externe [Suzuki 1990] et la lumière UV ou visible [Mamada 1990, Suzuki 1990 b].

### 2.2 GELS THERMOSENSIBLES : CAS DES GELS DE pNIPA ET LEURS APPLICATIONS

Dans notre travail nous nous intéressons au caractère thermosensible des gels de polymère à base de N-isopropylacrylamide (NIPA) qui présente une transition de volume à une température voisine de 34°C. Cette transition peut être continue ou discontinue selon la nature et la concentration en monomère ou la nature du solvant tel le mélange eau-acétone [Tanaka 1980].

Les gels de pNIPA sont utilisés dans des applications à caractère biologique. On peut citer alors leurs utilisations dans des opérations de séparation de particules [Tokuyama 2007] ou dans les sondes du glucose, [Suzuki 2004]. C'est des matériaux très intéressants dans des systèmes pour la délivrance de médicaments [Wu 2005 ; Seden 2007 ; Li 2008]. En effet, Le pNIPA s'avère un excellent candidat pour la fabrication des objets biomimétiques comme les cytosquelettes artificiels [Campillo 2007]. Le principe est basé sur la préparation de vésicules géantes (GUVs : Giant unilamellar vesicles [Alberts 2002]), encapsulant une solution ou un gel de pNIPA dont la viscosité ou le module de cisaillement sont dans la gamme observée pour des cellules vivantes. Ces dernières interagissent avec les vésicules par l'intermédiaire des membranes lipidiques (qui constituent les parois des vésicules). L'élasticité du gel peut être contrôlée en ajustant son taux de réticulation et le caractère thermosensible du pNIPA, permet l'utilisation des vésicules géantes comme étant des 'cellules artificielles' qui peuvent être propulsée par un gradient de température ou pour la livraison de médicaments [Campillo 2009]. Les gels pNIPA sont aussi utilisés comme actionneurs microfluidiques [Harmon 2003] ou comme valves pour le contrôle d'écoulements fluidiques [Arndt 2000].

Dans ce genre d'applications, une réponse rapide du gel à l'excitation extérieure est souhaitable ou même indispensable pour certaines d'entre elles. En effet, quand les hydrogels de pNIPA sont soumis à une augmentation de température, bien au-dessus de la température de transition  $T_c$ , des petites vésicules contenant de l'eau apparaissent à la surface du gel [Kaneko 1995 ; Hirose 1998 ; Shibayama 1999]. Ce phénomène ralentit la vitesse de diffusion de l'eau et induit des désordres structuraux dans le gel.

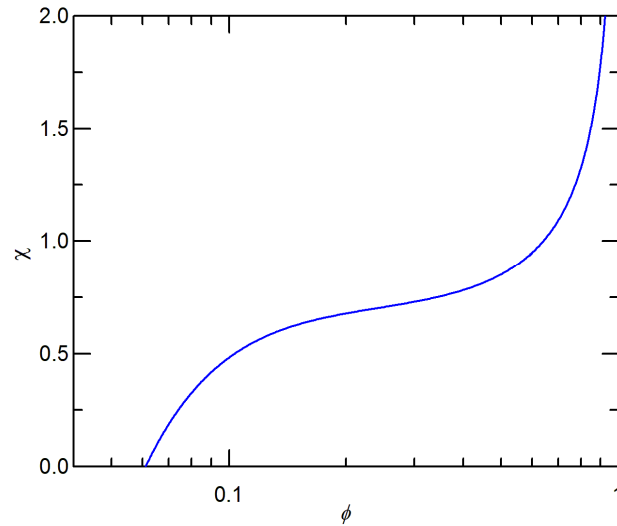
Avant de décrire les méthodes de synthèse qui permettent d'améliorer la vitesse de réaction des gels thermosensibles, il est utile de faire un rappel, en premier, sur la thermodynamique de la transition de phase puis, en second, sur la cinétique du processus de gonflement et de dégonflement de ces gels.

### 2.3 THERMODYNAMIQUE DE LA TRANSITION DE PHASE DANS LES GELS THERMOSENSIBLES : MODELE DE FLORY-HUGGINS

Du point de vue thermodynamique la transition de phase dans les gels thermosensibles, dépend d'une part de la température de l'état initial et de celle de l'état final et d'autre part de la composition chimique initiale telle que la concentration en monomères et le degré de réticulation. Pour décrire le mécanisme thermodynamique de la transition de phase dans les gels, Flory et Huggins ont développé un modèle théorique basé sur la théorie du champ moyen qui décrit l'énergie d'interaction monomère-solvant [Flory 1953 ; de Gennes 1979]. L'énergie libre du système s'écrit comme la somme de l'énergie du mélange polymère-solvant et celle qui est due à l'entropie conformationnelle des chaînes polymères (élasticité du réseau polymérique) :

$$F = k_B T \frac{V}{v_s} [(1-\phi)\ln(1-\phi) + \chi\phi(1-\phi)] + k_B T \frac{3\nu}{2} \left[ \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right)^{2/3} - 1 - \frac{1}{3} \ln \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right) \right] \quad (\text{I.16})$$

où  $V$  est le volume du gel,  $v_s$  le volume d'une molécule du solvant,  $\phi$  la fraction volumique du polymère.  $k_B$ , la constante de Boltzmann,  $T$  la température absolue et  $\nu$  le nombre total de chaînes polymères dans le système.



**Figure I. 8** Courbe de variation suivant l'équation (I.24) du coefficient d'interaction  $\chi$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$  (cas où  $\phi_0 = 0.04$  et  $v_s\nu/V_0 = 0.005$ ). La courbe montre le gonflement/dégonflement théorique d'un gel en fonction de la température via le paramètre  $\chi$ .

$\chi = (\Delta H - T\Delta S)/k_B T$ , est le paramètre d'interaction monomère-solvant qui dépend de la température.  $\Delta H$  et  $\Delta S$  correspondent aux échanges enthalpique et entropique par

monomère. Dans l'expression de  $\chi$ , on a négligé en première approximation sa dépendance directe en fraction volumique de polymère ( $\phi$ ) [Erman 1986] (voir § 2.3.1 du chapitre II).

L'équilibre thermodynamique est atteint quand la pression osmotique  $\Pi = -(\partial F/\partial V)_T$ , devient nulle. On déduit alors la variation de la fraction volumique  $\phi$  en fonction de la température  $T$  à travers le paramètre  $\chi$  qui s'écrit comme suit (figure I.8) :

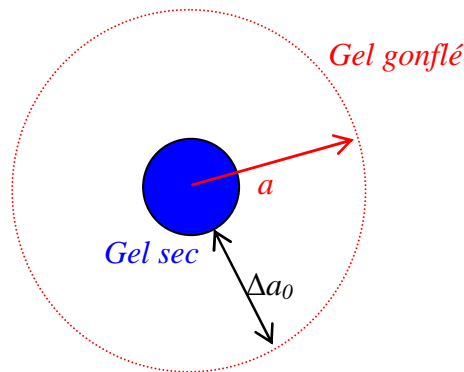
$$\chi = \frac{\Delta H - T\Delta S}{k_B T} = \frac{v_s v}{V_0 \phi^2} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right) - \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right)^{1/3} \right] - \left[ \frac{1}{\phi} + \frac{\ln(1-\phi)}{\phi^2} \right] \quad (\text{I.17})$$

## 2.4 CINETIQUE DE GONFLEMENT/DEGONFLEMENT DES GELS THERMOSENSIBLES

En se basant sur les travaux théoriques de Tanaka, Hocker and Benedek (THB) [Tanaka 1973], Tanaka et Fillmore [Tanaka 1979], ont donné la solution de l'équation du mouvement du réseau polymérique ayant une géométrie sphérique. Ils ont montré que le changement du rayon du gel  $\Delta a(t)$ , décrivant le taux de gonflement ou dégonflement d'un réseau polymérique, s'écrit comme suit :

$$\Delta a(t) = \frac{6\Delta a_0}{\pi^2} e^{-t/\tau} \quad (\text{I.18})$$

$\Delta a_0$  est la variation maximale du rayon du gel (figure I.9).



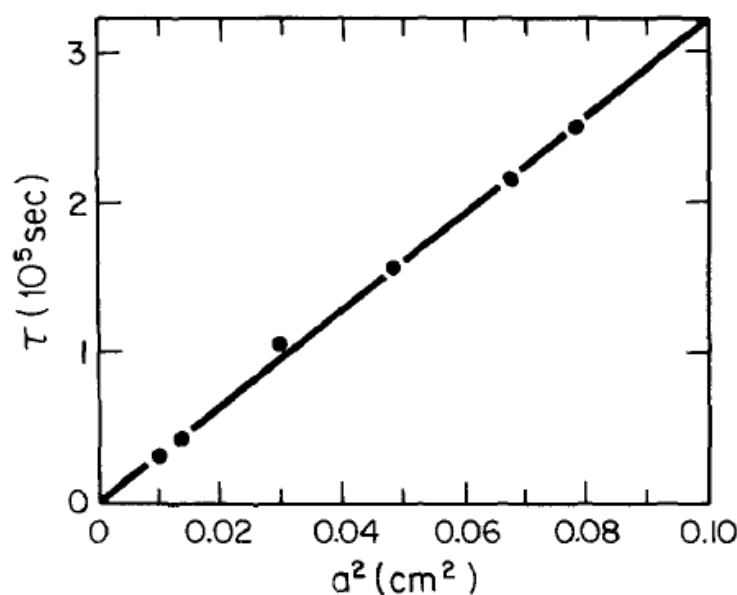
**Figure I. 9** Schéma descriptif de gonflement d'un gel sphérique.

On définit ainsi un temps de relaxation  $\tau$  correspondant au temps caractéristique de gonflement ou dégonflement du réseau polymérique. Il s'écrit en fonction du rayon total  $a$  du gel (complètement gonflé) et du coefficient de diffusion  $D$  (lié au grandeur élastique du gel):

$$\tau = \frac{a^2}{\pi^2 D} \quad (\text{I.19})$$

On peut conclure que le temps de relaxation  $\tau$  est proportionnel au carré de l'épaisseur de l'échantillon. Ce qui est expérimentalement vérifié par Tanaka et Fillmore sur les gels de

polyacrylamide (figure I.10). Ces travaux, cependant, justifient la nécessité de minimiser la taille des gels pour augmenter la vitesse de la réponse.



**Figure I. 10** Variation du temps de gonflement nécessaire pour atteindre le rayon final après un saut de température en fonction du carré du rayon de la microbille de gel de polyacrylamide [Tanaka 1979].

## 2.5 TECHNIQUES DE SYNTHÈSE DE GELS THERMOSENSIBLES AYANT UNE RÉPONSE RAPIDE À LA VARIATION DE TEMPÉRATURE

Différentes techniques ont été développées afin d'augmenter la vitesse de réaction. Certaines de ces techniques sont liées à la structure du réseau de polymères telle la synthèse de gels ayant des chaînes pendantes (dangling chains) [Dogu 2006 ; Yoshida 1995 ; Kaneko 1995b, 1996]. Ces chaînes ayant une terminaison libre, sont greffées au réseau de base et leur libre mouvement permet une évacuation rapide de l'eau dans les hydrogels. Kaneko et coll., ont montré que le processus de dégonflement est d'autant plus court que la chaîne pendante est longue. [Kaneko, 1995b].

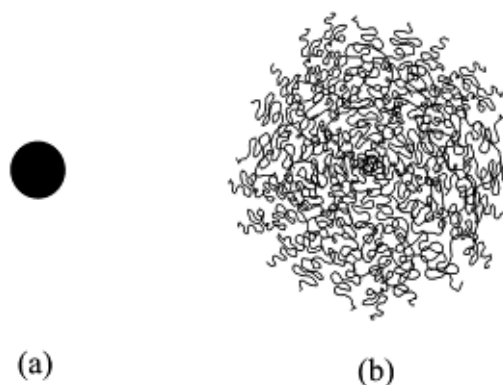
Par ailleurs, comme on l'a vu dans le paragraphe précédent, le temps de relaxation de l'échantillon est proportionnel au carré de la taille linéaire des échantillons. C'est pourquoi la synthèse de microgels s'avère très intéressante pour augmenter leur vitesse de réaction [Oh 1998].

Un autre type de structure s'avère intéressante, c'est celle de gels macroporeux. Ce type de gels est constitué de grands pores dont la taille peut varier entre quelques micromètres et quelques dizaines de micromètres, et de parois de gel de faible épaisseur. Ces pores servent de canaux d'écoulement d'eau éjectée par le gel au moment de la transition. Différentes méthodes de gels de polymère macroporeux ont été développées [Hentze 2002]. Après un rappel descriptif des microgels, nous donnerons plus de détails à propos des méthodes de synthèse et des applications des gels macroporeux.

## 2.6 MICROGELS ET GELS MACROPOREUX

Les microgels sont des particules constituées de gel qui gonflent dans un bon solvant comme le montre dans la figure I.11. La préparation de microgels est due à Staudinger et Husemann [Baker 1949 ; Staudinger 1935]. Funke a défini les microgels comme étant des particules submicroscopiques de diamètre allant de  $1$  à  $100\text{ nm}$  [Funke 1988]. Cependant, de plus grandes particules avec des propriétés semblables ont été synthétisées et étudiées. La gamme de taille des microgels a donc été étendue pour inclure toutes les particules de dimensions colloïdales allant de  $1\text{ nm}$  à  $1\mu\text{m}$ .

Sous sa forme plus simple la structure interne des microgels peut être homogène comme ceux composés d'une seule entité monomérique avec la présence d'agent de réticulation à des faibles concentrations. La structure des microgels peut être aussi hétérogène avec l'apparition de micro-réseaux plus complexes. De tels réseaux sont la conséquence de la nature du solvant ou du contenu monomérique qui fait qu'une séparation de phase est induite et permet la formation de pore [Antonietti 1988]. On peut citer aussi une autre forme hétérogène ou plutôt hybride qui est induite par le greffage de chaînes de polymère sur la surface de la particule constituant le noyau du microgel. Cette forme est équivalente à celle des 'micelles' avec une structure dite 'core-shell' (noyau-coquille). Elle est employée pour former des microgels constitués d'un noyau au centre, entouré d'une coquille de structure différente [Kunz 1986].



**Figure I. 11** Structure et morphologie des particules de microgels dans un mauvais (a) et bon (b) solvant.

Les microgels 'intelligents' réagissent aux conditions environnementales sous forme de gonflement ou de dégonflement d'autant plus rapidement que la taille des particules est petite. Ils peuvent être sensibles à la température [Pelton 1986 ; Hirose 1987], au pH [Sawai 1991, 1991b], à une excitation électrique ou à la présence de charges ioniques [Tanaka 1982 ; Park 1993 ; McPhee 1993].

Les premiers microgels à base de NIPA ont été synthétisés et caractérisés par Pelton et coll. en 1986 [Pelton 1986]. Depuis, plusieurs techniques de synthèse des microgels thermosensibles ont été développées pour améliorer la structure de ces matériaux (sous forme de particules monodisperses) et diversifier leurs champs d'application [Pelton 2000 ; Kausar 2007].

### 3 GELS DE POLYMERE MACROPOREUX

La plupart des matériaux d'importance biotechnologique, sont liés à des systèmes polymériques en général et des gels en particulier. Cependant, ce domaine d'application impose des conditions spécifiques dont certaines sont incontournables comme la biocompatibilité et la non-toxicité des polymères de base. D'autres propriétés des réseaux polymériques sont aussi importantes comme leur durée de vie, leur biodégradabilité et leur résistance à des contraintes mécaniques.

L'élasticité de ces milieux, combinée avec le développement des structures polymériques macroporeuses, permet leur utilisation dans des opérations qui impliquent des nano et micro-objets biologiques tels que les virus, les organites cellulaires, les bactériophages ou mêmes les cellules entières. Ces opérations nécessitent un certain degré de porosité de la matrice qui permet aux grandes particules biologiques de pénétrer dans le milieu et interagir avec ses composants. L'évolution des techniques de synthèse et la diversité des matériaux polymériques ont ouvert ainsi plusieurs champs d'application des gels macroporeux [Omidian 2005]. Les matrices macroporeuses peuvent être utilisées dans l'opération de suspensions des espèces biologiques en vue de l'isolement et la purification des très grands objets. Ce mécanisme devient très important en particulier dans le cas des virus. En attendant, les polymères poreux ont trouvé des applications comme des matériaux de technologie de pointe pour des sondes, les anticorps artificiels ou en tant que catalyseurs. On peut aussi citer d'autres domaines d'investigation pour l'utilisation de ces matériaux tels que les dispositifs microélectroniques et électro-optiques, les matériaux d'implantation et les supports des écoulements à travers des réacteurs.

Les gels de polymère macroporeux ont été découverts dans les années 50. Ce sont des gels avec des tailles de pore plus grandes que celles des gels de polymère gonflés d'une manière homogène mais plus petites que la taille des pores dans une mousse de polymère. Depuis, les procédures pour synthétiser de tels gels, se sont considérablement améliorées. Les méthodes de synthèse actuelles permettent d'étendre la gamme des tailles, la connectivité et la morphologie des pores, ainsi que les fonctionnalités de surface et la polarité de ces matériaux en général [Okay 2007].

On peut obtenir des gels de polymère poreux par la méthode de réticulation additive comme dans le cas du styrène copolymérisé par le divinylbenzène (DVB) [Staudinger 1935]. En raison de la faible taille des pores obtenus par cette méthode, 3 à 50 nm, ces gels sont appelés 'polymères microporeux' [Henze 2002]. Pour obtenir des pores de plus grande taille, d'autres méthodes ont été développées. On peut citer la polymérisation en la présence de porogènes (substance solubles dans le monomère mais insoluble dans le polymère) [Seidl 1967 ; Alfrey 1967 ; Meitzner 1980]. Cette méthode est très utilisée depuis plus de 50 ans et la taille des macropores obtenus, varie entre 5 et 400nm. On peut citer aussi la méthode de polymérisation par la présence d'un calibre ('template'). Le but du calibre est d'imposer sa propre structure à la matrice polymérique [Hentze 2001]. La taille des macropores peut atteindre quelques microns. La polymérisation par émulsion est une autre méthode qui permet d'obtenir des matrices polymères constituées de pores uniformes et interconnectés appelés HIPE (High Internal Phase Emulsions) [Barby 1985]. Les pores peuvent atteindre plusieurs

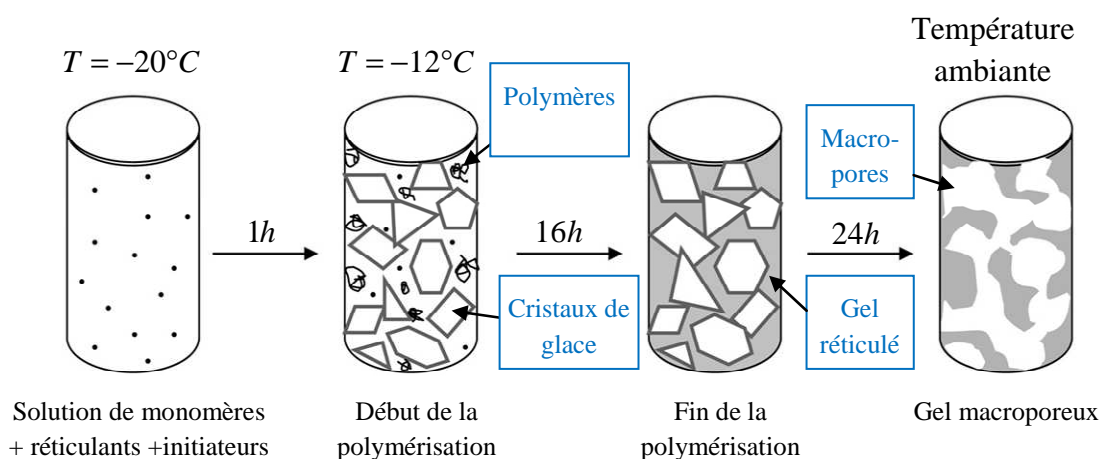
microns et portent ainsi le nom de ‘cavités’. La stabilité des émulsions, permet d’obtenir des structures uniformes et la porosité peut atteindre les 90%.

Cependant, ces méthodes sont toutes basées sur la présence d’agents qui permettent de donner une structure poreuse des matériaux polymères. Parallèlement à ce principe, d’autres méthodes de polymérisations macroporeuses sont basées sur le principe de la séparation de phase, induite durant le processus de polymérisation. [Seidl 1967 ; Dusek 1982; Okay 2000]. L’ampleur de la séparation de phase, induisant un certain degré de macroporosité des réseaux formés, dépend des paramètres de synthèse des gels tels que la température, la nature et la concentration des agents de réticulation, la concentration en monomères, le type et la quantité du solvant (nature du porogène) [Okay 2000]. Parmi ces méthodes il y a la ‘cryopolymérisation’ (synthèse à basse température). Cette dernière permet d’obtenir des gels macroporeux appelés ‘cryogels’ dont la taille des macropores peut atteindre plusieurs dizaines de microns [Okay 2007]. La description de cette méthode fait l’objet du paragraphe suivant.

### 3.1 CRYOPOLYMERISATION ET CRYOGELS

#### 3.1.1 PRINCIPE DE LA METHODE DE CRYOPOLYMERISATION ET APPLICATIONS

Historiquement, l’étude systématique de la polymérisation cryotropique a commencé à la fin des années 70 à l’Institut A. N. Nesmeyanov de l’Académie de Sciences de Russie à Moscou [Lozinsky 2002]. La cryopolymérisation est une polymérisation qui est réalisée à des températures inférieures à 0°C (généralement entre -12 et -18°C). Les réactions de polymérisation et de réticulation se produisent dans le film d’eau existant à la surface de cristaux de glace à ces températures pour former un hydrogel de polymère de faible épaisseur. Les cristaux de glace jouent ainsi le rôle de porogène pour la formation de macropores dont les parois sont constituées par le gel ainsi formé. Ramené à température ambiante, l’échantillon appelé "cryogel" est donc un gel de polymère macroporeux. Le principe de la méthode est décrit dans la figure I.12.

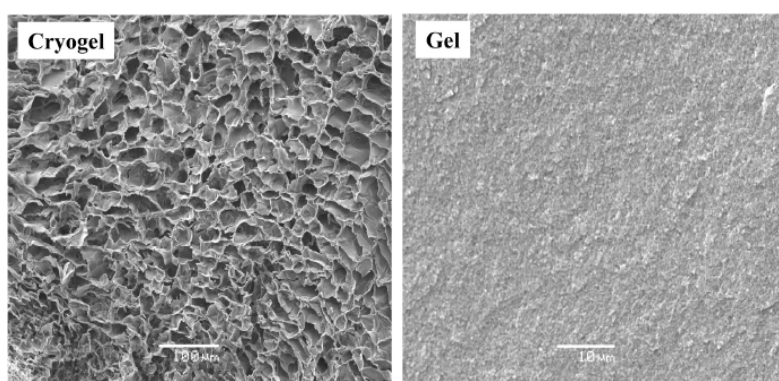


**Figure I. 12** Schéma descriptif des étapes de la synthèse des gels macroporeux par la méthode cryotropique [Plieva 2007].

En raison de la concentration élevée du monomère et de l’agent de réticulation au voisinage de la surface des cristaux de glace, le gel constituant les parois présente une bonne

tenue mécanique [Plieva 2005, 2006, 2007 ; Arvidsson 2003]. Un exemple de structure macroporeuse pour un cryogel de dextrane obtenue par cryogélation, est présenté sur la figure I.13. On estime la taille des macropores à quelques dizaines de microns alors qu'un gel conventionnel de même nature (préparés à la température ambiante), présente une structure relativement homogène à cette échelle.

Le degré de porosité et la morphologie des cryogels sont liés à la nature et la concentration des précurseurs et des conditions de polymérisation cryotropique (comme la température de réaction). Plieva et coll. ont montré l'effet de la concentration en polymères et des agents de réticulation sur la taille des pores et l'épaisseur des parois de cryogels de polyacrylamide (pAAm) [Plieva, 2005]. Ces auteurs ont conclu que la porosité diminue lorsque la concentration en monomère augmente, elle passe de 90% à 70% du volume total de l'échantillon pour des concentrations de 6% à 22% en pAAm. L'épaisseur des parois quant à elle, augmente avec la concentration en monomère. La température de cryopolymérisation et la concentration de l'initiateur dans la solution de monomère, ont aussi des effets sur la structure macroporeuse des gels. Les pores peuvent ainsi être connectés entre eux ou complètement isolés les uns des autres en jouant sur ces deux paramètres [Plieva 2006]. Lozinsky et coll., ont montré que la taille des macropores augment en fonction de la température de cryogélation [Lozinsky 1986]. Ceci s'explique par la finesse des cristaux de glace à plus basse température. On peut préparer ainsi des cryogels de diverses natures et de différentes structures. En outre, beaucoup de domaines d'une utilité pratique de ces matériaux ont été déterminés et leur utilisation en biotechnologie est très développée [Lozinsky 2008].



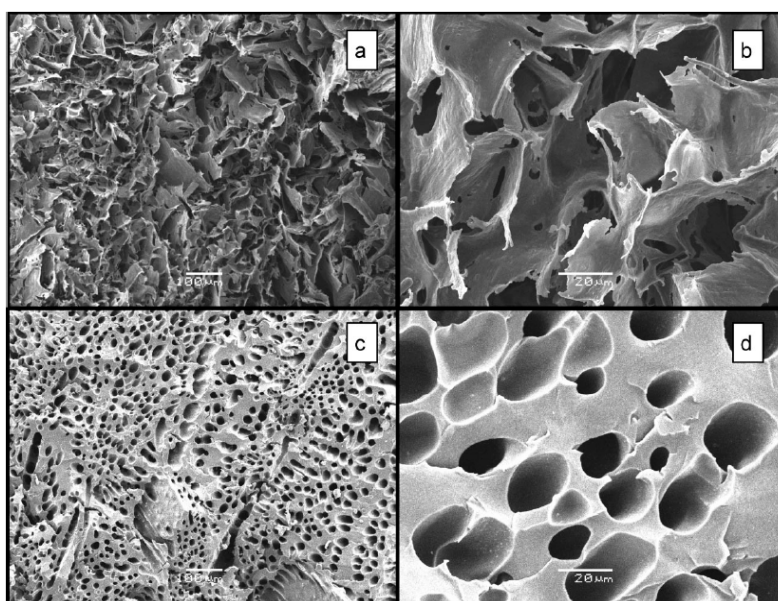
**Figure I. 13** Image SEM du gel de dextrane obtenue par cryogélation (a) et par méthode conventionnel (polymérisation à 20°C) [Plieva 2007]

### 3.1.2 CRYOGELS A BASE DE PNIPA

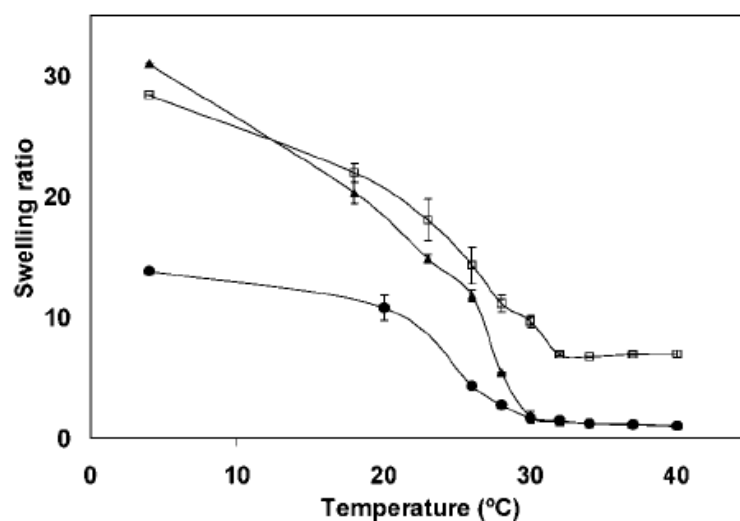
La structure macroporeuse, le taux de gonflement et la vitesse de réaction à la température des cryogels de pNIPA, ont été étudiés en fonction de la qualité du solvant ainsi que de la nature et la concentration des agents de réticulation ou même des initiateurs [Perez 2008]. Les images de la figure I.14 montrent le changement morphologique selon la nature du solvant (eau ou mélange dioxane/eau à des proportions volumiques 70/30), des cryogels de pNIPA (avec le méthylènebisacrylamide MBAAm comme agent de réticulation à une concentration molaire de 1/40). On constate que le cryogel pNIPA polymérisé dans l'eau est semblable à une éponge formée de macropores interconnectés dont la taille peut atteindre 150µm. lorsque



le polymère a été formé en présence de dioxane, il forme un cryogel dont les macropores sont complètement isolés les uns des autres et de taille ne dépassant pas les 40 $\mu$ m.



**Figure I. 14** Image SEM à différentes échelles des cryogels sec de MBAAm/pNIPA (1/40) polymérisés dans l'eau (a,b) et dans le mélange dioxane/eau(70/40) (c,d)[Perez 2008].



**Figure I. 15** Taux de gonflement des cryogels de MBAAm/pNIPA (1/40) préparé dans l'eau (carré vide), dans le mélange dioxane/eau (triangle plein) et le cryogel DMTLT/pNIPA (1/40) dans le mélange dioxane/eau (cercle plein) [Perez 2008].

Le taux de gonflement est affecté par la nature chimique du solvant et des agents de réticulation, comme dans le cas du DMTLT (diméthacrylate-tyrosine-lysine-tyrosine) utilisé pour la réticulation du pNIPA. Le DMTLT est une molécule sensible à l'hydrolyse, ce qui le rend biodégradable et donc très intéressant pour des applications biomédicales. La figure I.15 montre cependant que la réticulation par le DMTLT diminue le taux de gonflement. La nature de la solution utilisée lors de la cryopolymérisation (eau ou mélange eau/dioxane) a peu d'effet sur le taux de gonflement mais abaisse la température critique de 33°C dans le cas de l'eau à 32°C, dans le cas du mélange eau/dioxane.

## 4 METHODES EXPERIMENTALES DE CARACTERISATION DES GELS THERMOSENSIBLES ET DES GELS MACROPOREUX

Plusieurs méthodes expérimentales ont été élaborées pour l'étude et la caractérisation des gels macroporeux. En vue de leurs applications dans différents domaines, les caractéristiques de ces matériaux telles que la porosité, la structure et la conformation des chaînes polymères ainsi que leurs propriétés élastique et mécanique doivent être connues au préalable.

### 4.1 VARIATION DE VOLUME DANS LES GELS THERMOSENSIBLES ET DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION DE VOLUME

Le volume des gels en général est lié à leur capacité à contenir un solvant. Dans les gels thermosensibles, cette contenance varie en fonction de la température et pour la mesurer, on définit le taux de gonflement  $Sr$  (Swelling ratio) comme la masse de solvant contenu dans le gel (à une température  $T$ ) par unité de masse de l'échantillon sec (voir le cas de la figure I.15):

$$Sr(T) = \frac{M_{\text{gonflé}}(T) - M_{\text{sec}}}{M_{\text{sec}}} \quad (\text{I. 33})$$

$M_{\text{gonflé}}$  et  $M_{\text{sec}}$  sont respectivement les masses de l'échantillon à l'état gonflé et à l'état sec. Elles sont mesurables par la méthode de la pesée en utilisant une balance appropriée (voir le chapitre II). Cette méthode permet aussi de mesurer la température de transition de volume  $T_C$  qui représente l'abscisse du point d'inflexion de la courbe  $Sr(T)$ . Par ailleurs, des mesures plus précises de  $T_C$  peuvent être obtenues en utilisant la technique d'analyse enthalpique différentielle (DSC).

### 4.2 DIFFUSION DE RAYONNEMENTS AUX PETITS ANGLES (LUMIERE, RAYONS-X ET NEUTRONS)

Les structures des gels ou cryogel de polymère doivent être bien élucidées afin de les utiliser en tant que matériaux fonctionnels. Les lentilles de contact, sont un exemple concret où la structure hétérogène des gels constituant ces objets, affecte énormément leurs propriétés optiques. La connaissance de la structure des gels 'intelligents' permet aussi de contrôler le processus de gonflement/dégonflement de ces matériaux, ce qui assure, par exemple, leurs applications dans la délivrance de médicaments. Cependant, la complexité structurale des gels rend l'analyse des résultats relativement délicate. En effet, dans le cas des réseaux réticulés, les inhomogénéités sont particulièrement dues à la présence des agents de réticulation.

La présence des agents de réticulation dans les gels joue un rôle important sur les propriétés macroscopiques comme, par exemple, la teneur de la morphologie du matériau, son élasticité, son taux de gonflement et son affinité au solvant. Cependant, l'observation des effets des agents de réticulation sur les propriétés microscopiques n'est pas toujours évidente. Les méthodes de diffusion des rayonnements s'avèrent idéales pour ces descriptions microscopiques. Les propriétés structurales des gels à l'échelle microscopiques sont traitées

en terme de fluctuations de densité dont on distingue deux types ; celles qui sont statiques (inhomogénéités induites lors de la réticulation) et celles qui sont dynamiques (induites par un mouvement brownien du solvant) [Mendès 1993, Ramzi 1995].

Les fluctuations dynamiques dans les gels sont étudiées par la diffusion dynamique de la lumière [Pusey 1989, Moussaïd 1994], Shibayama 2006]. L'étude expérimentale des fluctuations statiques, peut être traitée par la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) [Hecht 1991 ; Mallam 1989] ou la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) [Shibayama 2011 ; Mendes 1995 ; Shibayama 1998, 2001 ; Takata 2002 ; Norisuye 2002]. Ces deux dernières méthodes permettent d'observer des hétérogénéités structurales de quelques dizaine de nanomètres. En outre, Cette échelle peut être étendue à une centaine de nanomètres en utilisant la diffusion statique de la lumière [Shibayama 2011].

Dans le cas des gels de pNIPA, Shibayama et coll., ont utilisé la diffusion de neutrons (SANS) pour suivre les changements structuraux des inhomogénéités dans ces matériaux. [Shibayama 1992]. Dans les expériences SANS ou SAXS sur les gels, les mesures s'arrêtent généralement  $1\text{nm}^{-1}$  (dans l'espace réciproque). Perez et coll., ont eu l'idée d'étendre l'échelle vers les grands angles de diffusion ( $10\text{nm}^{-1}$ , ce qui correspond à  $0.4\text{nm}$  dans l'espace réel). Ils ont couplé la diffusion de rayons X aux petits angles avec les grands angles (WAXS) pour l'étude des gels et cryogels de pNIPA pour différentes températures (au dessus et au dessous de la température de transition de volume). Cette étude a montrée l'existence d'une bosse de corrélation aux environs de  $5.7\text{nm}^{-1}$  [Perez 2008].

Partant de cette idée de la combinaison de SAXS et WAXS, nous avons fait une étude systématique de la variation structurale pour différentes échelles des cryogels pNIPA en fonction de la température [Chalal 2010]. Des résultats relatifs aux variations structurales du cryogels pNIPA sous l'effet de la copolymérisation avec un agent biodégradable à base de dextrane, sont aussi largement discutés dans ce travail [Chalal 2010b].

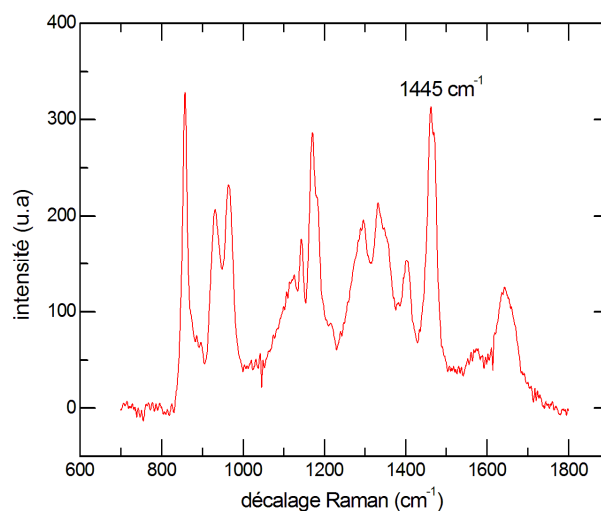
#### 4.3 CARACTERISATION DE LA POROSITE DES GELS DE POLYMERES MACROPOREUX

La technique la plus largement répandue pour l'analyse de la structure poreuse est la porosimétrie à mercure. Cette technique, basée sur l'intrusion du mercure dans l'échantillon sous l'action d'une pression extérieure, s'avère difficile à appliquer dans le cas des gels macroporeux à cause de leur texture fragile. En outre, même si la texture est rigide sous la polymérisation à forte dose de réticulation, cette technique est applicable uniquement aux échantillons sec et non pas aux gels gonflés dans un solvant [Josic 2001 ; Viklund 1996 ; Zou 2002].

La microtomographie (micro-CT ou  $\mu$ -CT : Micro-Computed-Tomography) est une méthode d'imagerie 3D en utilisant les rayons X. Elle est aussi utilisée pour la mesure de porosité [Ritman 2007]. Comme son nom l'indique, cette technique, initialement développée pour l'imagerie tomographique des petits animaux ainsi que pour la biopsie des organes, est utilisée pour l'analyse de la structure des gels de gélatine poreux [Van Vlierberghe 2007] et pour les cryogels à base de poly(2-hydroxyethyl metacrylate) (pHEMA) [Savina 2007].

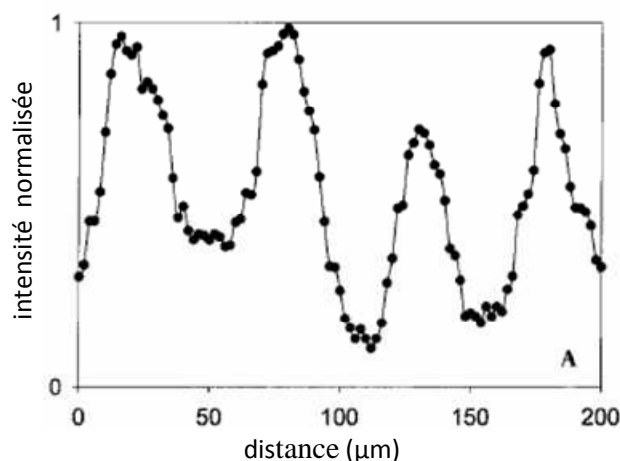
Malheureusement, cette technique est compliquée car elle exige l'imprégnation de l'échantillon par une solution de chlorure de fer avant le séchage à basse température. Behravesch *et coll.* [Behravesch 2002] ont étudié la morphologie des hydrogels macroporeux à l'état gonflé en utilisant une approche stéréologique à partir des résultats de la microscopie optique. Ils ont obtenu alors des images de tranches d'hydrogel de  $50\mu\text{m}$  obtenus par des techniques utilisées spécialement pour des spécimens de tissus congelés. On notera que la plus petite taille de pore incluse dans l'analyse morphométrique est de  $10\mu\text{m}$ .

D'autres méthodes de microscopie ont été utilisées pour la visualisation des structures macroporeuses des gels. Les images par microscopie optique conventionnelle sont très difficiles à réaliser sur les systèmes macroporeux qui diffusent énormément la lumière. Néanmoins cette méthode peut être utilisée sur des couches très minces de cryogels ( $10\mu\text{m}$  d'épaisseur) [Plieva 2006b]. La microscopie confocale présente une plus grande résolution optique mais avec les mêmes inconvénients pour l'imagerie en profondeur des échantillons [Plieva 2007]. Il reste alors la microscopie à balayage électronique (SEM) pour des échantillons secs [Plieva 2004, 2006] et la microscopie environnementale à balayage électronique (ESEM) dans le cas des échantillons gonflés [Plieva 2005, 2006b]. Les deux méthodes donnent des images très résolues des systèmes macroporeux mais uniquement à la surface des échantillons. Ces méthodes ne sont pas idéales pour la quantification de la taille des pores et l'épaisseur des parois de cryogels.



**Figure I. 16** Spectre Raman d'un gel de pNIPa dans l'eau à une température de  $40^{\circ}\text{C}$  (état dégonflé).

Les premières estimations de la porosité dans les gels macroporeux de pNIPa ont été faites par Appel *et coll.*, en utilisant la méthode indirecte de spectroscopie Raman [Appel 1998]. Les auteurs ont fait une étude systématique de la variation de taille des macropores et l'épaisseur des parois en fonction de la température. La méthode consiste à suivre l'évolution de l'intensité d'un pic Raman situé à  $1445\text{cm}^{-1}$ , dû à la flexion du groupe méthylène de la chaîne de polymère (figure I.16), suivant les directions X et Y à une profondeur Z de l'échantillon (Z constant). La présence de ce pic révèle celle d'une paroi et son absence, celle d'un macropore (figure I.17).



**Figure I. 17** Variation de l'intensité d'un pic Raman appartenant à une chaîne pNIPA ( $1445\text{ cm}^{-1}$ ) suivant une direction donnée dans un gel de pNIPA à une température de  $22^\circ\text{C}$ .  
Les pics représentent les zones riches en polymère et les minimas correspondent aux macropores [Appel 1998]

Dans notre travail, nous avons utilisé la microscopie biphotonique pour l'imagerie et l'étude de la morphologie en profondeur des gels macroporeux en général [Chalal 2009].

#### 4.4 PROPRIETES MECANQUES DES GELS

La viscoélasticité est un critère qui distingue les gels de polymère par rapport aux autres types de matériaux solides ou liquides. L'élasticité de ces milieux est importante, particulièrement dans le cas des gels thermosensibles. En effet, les différentes applications des gels thermosensibles exigent la reproductibilité des processus de gonflement et de dégonflement. Il est donc nécessaire de connaître les propriétés mécaniques des gels afin de prédire leur comportement.

Benguigui et Boué [Benguigui 1999] ont étudié le lien existant entre l'hétérogénéité (liée à la quantité de points de réticulation  $c_x$  correspondant au rapport entre les masses d'agent de réticulation et de monomères) et le module élastique  $Y$  d'un gel de polyacrylamide ayant une concentration en polymère  $c_p$ , inférieure à 11%, par diffusion de neutron (SANS). Ces auteurs ont montré que lorsque  $c_x$  reste inférieur à environ 8%, le gel est homogène et les courbes de SANS sont semblables à celles d'une solution semi-diluée. Lorsque  $c_x$  est égal ou supérieur à 8%, les courbes de SANS mettent en évidence l'existence d'hétérogénéités caractérisées par une polydispersité significative. Il apparaît que ce changement d'allure des courbes de SANS se traduit dans les courbes mécaniques  $Y(c_x)$  par un maximum de  $Y$  lorsque  $c_x$  est voisin de 8%.

Différentes méthodes ont été élaborées pour la mesure des propriétés mécaniques dans les gels. La diffusion dynamique de la lumière (spectroscopie de corrélation de photon) a été largement utilisée pour étudier les propriétés viscoélastiques des gels dans les années 70 [Tanaka 1973; Munch 1976; Hecht 1978]. Cette méthode consiste à mesurer le module élastique du gel d'une manière indirecte via le coefficient de diffusion collective  $D$  lié au module longitudinal ( $L = K + 4G/3$ ) par la relation suivante:

$$D = \frac{K + 4G/3}{f}$$

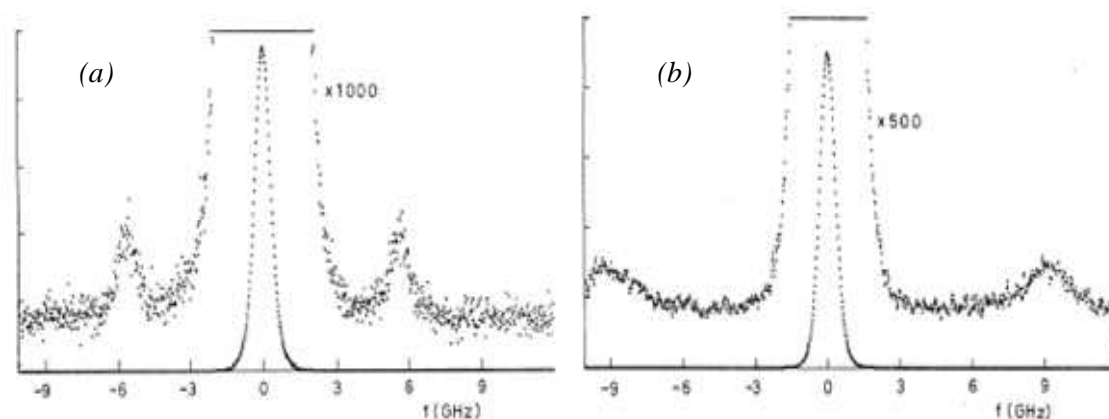
$K$  et  $G$  sont respectivement les modules de compression et de cisaillement du milieu et  $f$  le coefficient de friction entre le solvant et le réseau polymérique.

La technique classique de mesures statiques ‘contrainte-déformation’, est utilisée pour déterminer les modules élastiques pour divers gels [Horkay 1982 ; Geissler 1981]. Cette technique est très simple et basée sur l’application d’une contrainte à un gel pris en sandwich entre deux lames de verre. La déformation induite sous l’effet de la pression donne l’information (variation de l’épaisseur) sur la valeur du module élastique. Cette technique n’est malheureusement pas applicable dans le cas des gels de pNIPA aux alentours de la température de transition de volume car les mesures sont affectées par l’adhésion du gel sur les lames de verre, ce qui limite le processus de dégonflement (l’échantillon n’est pas tout à fait libre).

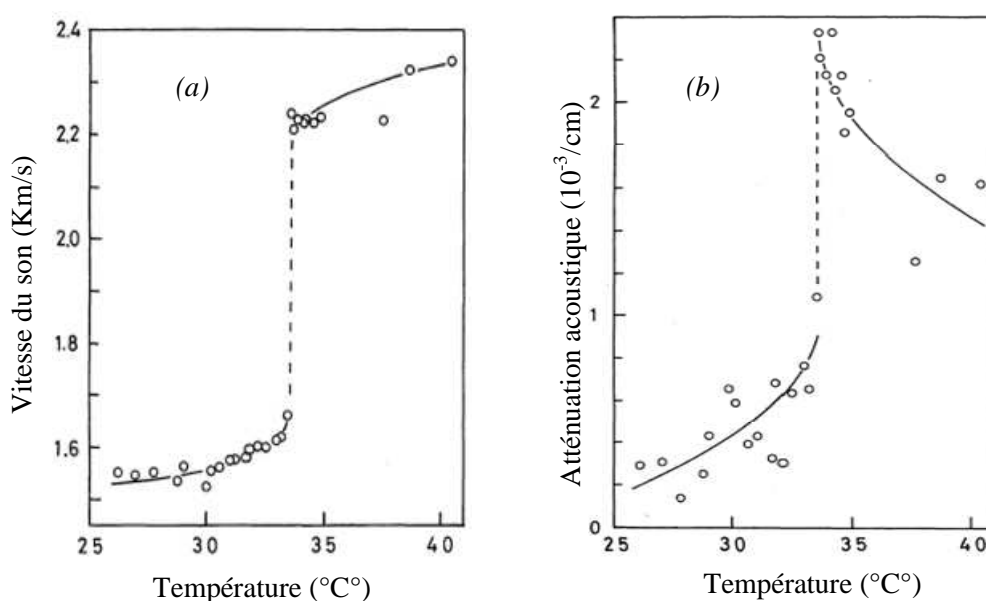
L’elongation longitudinale des barreaux de gels de pNIPA sous l’effet d’une contrainte mécanique, affecte aussi ses propriétés thermodynamiques. En effet, Hirotsu et Anuki ont montré la variation de la température de transition de volume sous l’effet de la variation de la tension uniaxiale (longitudinale) [Hirotsu 1989]. Par conséquent, l’application de cette technique pour des mesures élastiques, nécessite l’utilisation d’un long barreau de gel de pNIPA et les mesures doivent être prises au centre du barreau pour des faibles valeurs de la tension. Ces conditions éliminent les effets élastiques non linéaires induits par la tension [Hirotsu 1991].

Les techniques acoustiques fréquemment utilisées pour la mesure directe du module élastique de matériaux solides peuvent aussi être utilisées pour des gels. Cependant, le transducteur acoustique étant en contact direct avec l’échantillon, les propriétés du milieu étudié risquent d’être modifiées localement.

Récemment, des méthodes optiques ont été utilisées pour la génération et la détection d’ondes acoustiques à haute fréquence. Ces méthodes sont dites ‘non invasives’ car elles ne présentent aucun contact avec le milieu. La première de ces méthodes est basée sur le principe de diffusion Brillouin en utilisant un laser en fonctionnement continu. Cependant, cette méthode est peu utilisée pour la caractérisation des gels [Jarry 1981 ; Kato 1987]. Hirotsu et coll., ont réalisé les premières expériences de diffusion Brillouin sur le gel de pNIPA dont le spectre est donné sur la figure I.18. Ils ont étudié les variations de la vitesse du son et de l’atténuation acoustique en fonction de la température (au dessous et au dessus de la température de transition de volume) [Hirotsu 1995]. Les auteurs ont rapporté que ces deux grandeurs augmentent faiblement pour des températures au dessous de la température critique  $T_c$ . Cependant, à  $T_c = 33.6^\circ\text{C}$ , la vitesse du son et l’atténuation acoustique augmentent brusquement de 30% et de 100% respectivement (figure I.19).



**Figure I. 18** Spectre de diffusion Brillouin du gel de pNIPA à  $T = 26.2^{\circ}\text{C}$  (a) (gel gonflé) et  $T = 34.8^{\circ}\text{C}$  (b) (gel dégonflé) [Hirotzu 1995].



**Figure I. 19** Variation en fonction de la température de la vitesse du son (a) et de l'atténuation acoustique (b) dans le gel de pNIPA [Hirotzu 1995].

Dans ce travail nous nous sommes proposés d'utiliser une méthode optique différente: la spectroscopie des réseaux transitoires (Transient Grating). Elle basée sur la génération de phonons hyperfréquence résultant de la superposition de deux impulsions laser pico ou sub-pico-seconde. Cette technique couplée à un mode de détection hétérodyne (HD-TG) a permis d'obtenir des résultats très précis avec un meilleur rapport signal sur le bruit. Dans notre étude, nous avons utilisé pour la première fois cette méthode pour suivre l'évolution des propriétés mécaniques des gels de pNIPA en fonction de la température, à travers la variation de la vitesse du son et de l'atténuation acoustique. Cette méthode qui donne aussi des informations sur la variation du coefficient de diffusion thermique du pNIPA sera présentée dans le dernier chapitre de cette thèse.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Alberts 2002] B. Alberts, 'Molecular Biology of the Cell', Garland, New York, 2002
- [Alfrey 1967] T. Alfrey and W. Lloyd., "Preparation of Porous Structures", US Patent, N°3 ,322,695, 1967.
- [Amiya 1987 ] T. Amiya, T. Tanaka., *Macromolecules*, 20 1162, 1987.
- [Antonietti 1988] M. Antonietti, *Angew. Chem.*, 100 (12), 1813, 1988.
- [Appel 1998] R. Appel, W. Xu, T.W. Zerda and Z. Hu., *Macromolecules*, 31, 5071, 1998.
- [Arndt 2000] K.F. Arndt, D. Kuckling and A. Richter., *Polym. Adv. Technol.* 11, 496, 2000.
- [Arndt 2009] K.F. Arndt, F. Krahl, S. Richter and G. Steiner., 'Swelling-Related Processes in Hydrogels Sensor and Actuators: Engineering and Technology' (Springer Series on Chemical Sensors and Biosensors vol. 6) ed. G. Gerlach and K.F. Arndt (Springer-Verlag: Berlin-Heidelberg), pp 69-136, 2009.
- [Arvidsson 2003] P. Arvidsson, F.M. Plieva, V. I. Lozinsky, I. Y. Galaev, B. Mattiasson., *J Chromatogr*, A986, 275, 2003
- [Baker 1949] W.O. Baker., *Ind. Eng. Chem.* 41, 511, 1949.
- [Barby 1985] D. Barby and Z. Haq., "Low Density Porous Cross-linked Polymeric Materials and their Preparation and Use as Carriers for Included Liquids", US Patent, N° 4,522,953, 1985.
- [Behravesch 2002] E. Behravesch, S. Jo, K. Zygourakis and A.G. Mikos., *Biomacromolecules*, 3, 374, 2002.
- [Benguigui 1999] L. Benguigui and F. Boué., *Eur. Phys. J. B.*, 11, 439, 1999
- [Campillo 2007] C. Campillo, B. Pépin-Donat and A. Viallat., *Soft Matter.*, 3, 1421, 2007
- [Campillo 2009] C.C. Campillo, A.P. Schroder, C. M. Marques, B. Pépin-Donat.,



- Materials Science and Engineering C, 29, 393, 2009
- [Candau 1982 ] S. Candau, J. Bastide, M. Delsanti., *Adv. Polym. Sci.*, 44, 27, 1982.
- [Chalal 2009] M. Chalal, F. Ehrburger-Dolle, I. Morfin, J.-C. Vial, M.-R. Aguilar de Armas, J. San Roman, N. Bolgen, E. Piskin, O. Ziane and R. Casalegno., *Macromolecules*, 42, 2749, 2009.
- [Chalal 2010] M. Chalal, F. Ehrburger-Dolle, I. Morfin, F. Bley, M.R. Aguilar de Armas, M.L. Lopez Donaire, J. San Roman, N. Bölgen, E. Piskin, O. Ziane and R. Casalegno, *Macromolecules*, 43, 2009, 2010.
- [Chalal 2010b] M. Chalal, F. Ehrburger-Dolle, I. Morfin, M.R. Aguilar de Armas, M.L. López, F. Bley., *Journal of Physics: Conference Series*, 247, 012041, 2010.
- [de Gennes 1979] P. G. de Gennes, ‘Scaling concepts in polymer physics’, Cornell University Press, Ithaca, 1979.
- [Dogu 2006] Y. Dogu, O. Okay., *J Appl. Polym. Sci.*, 99, 37, 2006.
- [Durand 1990] D. Durand, “Les réseaux macromoléculaires et les gels”, Groupe français d’étude et d’application des polymères, chap 5, 121-182, 1990
- [Dusek 1982] K. Dusek, “In Developments in Polymerization 3”, R.N. Haward, ,Ed., Applied Science, London, p 143, 1982.
- [Erman 1986] B. Erman and P. J. Flory., *Macromolecules* 19, 2342, 1986.
- [Flory 1953] P.J. Flory, “Principles of Polymer Chemistry”, Ithaca, NY: Cornell Univ. Press, 1953.
- [Funke 1988] W.E. Funke., *J. Coat. Tech.*, 69, 767, 1988.
- [Geissler 1981] E. Geissler and A. M. Hecht., *Macromolecules*, 14, 185, 1981.
- [Harmon 2003] M.E. Harmon, M. Tang, C.W. Frank., *Polymer*, 44, 4547, 2003
- [Hecht 1978] A. M. Hecht and E. Geissler., *J. Phys. (Paris)*, 39, 631, 1978.
- [Hecht 1991] A. M. Hecht, F. Horkay, E. Geissler, J.P. Benoit., *Macromolecules*, 24, 4183, 1991

- [Hentze 2001] H.-P. Hentze, M. Antonietti, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 5, 343–353, 2001.
- [Hentze 2002] H.-P. Hentze, M. Antonietti., *Reviews in Molecular Biotechnology*, 90, 27, 2002,
- [Hirose 1987] Y. Hirose, T. Amiya, Y. Hirokawa and T. Tanaka, *Macromol.*, 20 (1987) 1342
- [Hirose 1998] H. Hirose, M. Shibayama., *Macromolecules*, 31, 5336, 1998.
- [Hirosu 1987] S. Hirosu, Y. Hirokawa, T. Tanaka, T., *J. Chem. Phys.*, 87, 1392, 1987.
- [Hirosu 1987b ] S. Hirosu., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 56, 233, 1987.
- [Hirosu 1989] S. Hirosu and A. Onuki., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 58, 1508, 1989.
- [Hirosu 1995] S. Hirosu, I. Yamamoto, A. Matsuo, T. Okajima, H. Furukawa and T. Yamamoto, *J. Phys. Soc. Jpn.*, 64, 2898, 1995.
- [Horkay 1982] F. Horkay and M. Zrinyi, *Macromolecules*, 15, 1306, 1982.
- [Ilavsky 1982] M. Ilavsky., *Macromolecules*, 15, 782, 1982.
- [Jarry 1981] J.-P. Jarry and G. D. Patterson, *Macromolecules*, 14, 1281, 1981.
- [Josic 2001] D. Josic, A. Buchacher and A. Jungbauer., *J. Chromatogr., B*, 752, 191, 2001.
- [Kaneko 1995] Y. Kaneko, R. Yoshida, K.Sakai, Y. Sakurai, T. Okano., *J. Membr. Sci.*, 101, 13, 1995.
- [Kaneko 1995b] Y. Kaneko, K. Sakai, A. Kikuchi, R. Yoshida, Y. Sakurai, T. Okano., *Macromolecules*, 28, 7717, 1995.
- [Kausar 2007] N. Kausar, B.Z. Chowdhry, M. Snowden., ‘Microgels from Smart Polymers. In *Smart Polymers: Applications in Biotechnology and Biomedicine*’; I. Galaev, B. Mattiasson, Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL., pp 138-169, 2007.
- [Kunz 1986] D. Kunz and W. Burchard., *Colloid Polym. Sci.*, 264, 498, 1986.

- [Li 1992] Y. Li, T. Tanaka., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 22, 243, 1992.
- [Li 2008] S. Li and X. Liu., *Polym. Adv. Technol.*, 19, 1536, 2008.
- [Lozinsky 1986] V.I. Lozinsky, E.S. Vainerman, S.A. Ivanova, E.F. Titova, M.I. Shtilman, E.M. Belavtseva, S.V. Rogozhin., *Acta Polymerica*, 37, 142, 1986.
- [Lozinsky 2002] V.I. Lozinsky,; F.M. Plieva, I.Y. Galaev, B. Mattiasson., *Bioseparation*, 10, 163, 2002.
- [Lozinsky 2008] V. I. Lozinsky., *Russ.Chem.Bull., Int.Ed.*, 57, No. 5, 1015, 2008.
- [Mallam 1989] S. Mallam, F. Horkay, A.M. Hecht, E. Geissler., *Macromolecules*, 22, 3356, 1989.
- [Mamada 1990] A. Mamada, T. Tanaka, D. Kungwachakun, M. Irie., *Macromolecules*, 23, 151, 1990.
- [McPhee 1993] W. McPhee, K.C. Tam and R.H. Pelton., *J. Colloid Interface Sci.*, 156, 24, 1993.
- [Meitzner 1980] E. Meitzner, and J. Oline., “Polymerization Processes and Products Therefrom”, US Patent N° 4, 224, 415, 1980.
- [Mendès 1993] E. Mendès, B. Girard, C. Picot, M. Buzier, F. Boué, J. Bastide, *Macromolecules*, 26, 6873, 1993.
- [Mendes 1995] E. Mendes, F. Schosseler, F. Isel, F. Boue, J. Bastide, S. J. Candau., *Europhys. Lett.*, 32, 273, 1995.
- [Miquelard-Garnier 2007] Guillaume MIQUELARD-GARNIER, “synthèse et propriétés mécaniques d’hydrogels polyélectrolytes modifiés par des groupements hydrophobes”, thèse de Doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- [Moussaïd 1994] A. Moussaïd, S. J. Candau, J. G. H. Joosten, *Macromolecules*, 27, 2102, 1994.
- [Munch 1976] J. P. Munch, S. Candau, R. Duplessix, C. Picot, J. Herz and H. Benoit., *J. Polym. Sci.*, 14, 1097, 1976.

- [Norisuye 2002] T. Norisuye, N. Masui, Y. Kida, M. Shibayama, D. Ikuta, E. Kokufuta, S. Ito, S. Panyukov., *Polymer*, 43, 5289, 2002.
- [Oh 1998] K.S. Oh, J.S. Oh, H.S. Choi, Y.C. Bae., *Macromolecules*, 31, 7328, 1998.
- [Okay 2000] O. Okay., *Prog Polym Sci.*, 25, 711, 2000.
- [Okay 2007] O. Okay, O. 'Macroporous Hydrogels from Smart Polymers. In *Smart Polymers: Applications in Biotechnology and Biomedicine*; I. Galaev, B. Mattiasson, Eds.; CRC Press: Boca Raton, FL, pp 269-293, 2007.
- [Omidian 2005] H. Omidian, J.G. Rocca, K. Park., *Journal of Controlled Release*, 102, 3, 2005.
- [Park 1992] T.G. Park and A.S. Hoffman., *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, 30, 505, 1992.
- [Park 1993] T.G. Park and A.S. Hoffman., *Macromolecules*, 26, 5045, 1993.
- [Pelton 1986] R.H. Pelton and P. Chibante., *Colloids Surfaces*, 20, 247, 1986.
- [Pelton 2000] R. Pelton., *Adv. Colloid Interface Sci.*, 85, 1, 2000.
- [Plieva 2004] F.M. Plieva, J. Andersson, I.Y. Galaev, B. Mattiasson., *J. Sep. Sci.*, , 27, 828, 2004.
- [Plieva 2005] F.M. Plieva, M. Karlsson, M.-R. Aguilar, D. Gomez, S. Mikhalovsky, I.Y. Galaev., *Soft Matter.*, 1, 303, 2005.
- [Plieva 2006] F. Plieva, X. Huiting, I.Y. Galaev, B. Bergensthl, B. Mattiasson., *J. Mater. Chem.*, 16, 4065, 2006.
- [Plieva 2006b] F.M. Plieva, M. Karlsson, M.-R. Aguilar, D. Gomez, S. Mikhalovsky, I.Y. Galaev, B. Mattiasson., *J. Appl. Polym. Sci.*, 100,1057, 2006.
- [Plieva 2007] F.M. Plieva, I.Y. Galaev, B. Mattiasson., *J. Sep. Sci.*, 30, 1657, 2007.
- [Pusey 1989] P. N. Pusey, W. van Megen., *Physica A*, 157, 705, 1989.
- [Ramzi 1995] A. Ramzi, Y. Rharbi, F. Boué, A. Hakiki, J. Bastide, *Faraday Discussions*, 101, 167-184, 1995

- [Ritman 2007] E.L. Ritman., *Annu. Rev. Biomed. Eng.*, 6, 185, 2007.
- [Savina 2007] I.N. Savina, V. Cnudde, S. D'Hollander, L. Van Hoorebeke, B. Mattiasson, I.Y. Galaev, F. Prez., *Softmatter*, 3, 1176, 2007.
- [Sawai 1991] T. Sawai et al, *Macromolecules*, 24, 2117, 1991.
- [Sawai 1991b] T. Sawai, H. Shinohara, Y. Ikariyama, M. Aizawa., *J. Electroanal. Chem.*, 297, 399, 1991.
- [Seden 2007] Z. Seden Akdemir and Nilhan Kayaman-Apohan., *Polym. Adv. Technol.*, 18, 932, 2007.
- [Seidl 1967] J. Seidl, J. Malinsky, K. Dusek, W. Heitz., *Adv Polym Sci.*, 5, 113, 1967.
- [Shibayama 1997] M. Shibayama, F. Ikkai, Y. Shiwa, Y. Rabin., *J. Chem.Phys.*, 107, 5227, 1997.
- [Shibayama 1998] M. Shibayama, K. Kawakubo, F. Ikkai, M. Imai., *Macromolecules*, 31, 2586, 1998.
- [Shibayama 1999] M. Shibayama, K. Nagai., *Macromolecules*, 32, 7461, 1999.
- [Shibayama 2006] M. Shibayama., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 79, N°12, 1799, 2006.
- [Shibayama 2011] M. Shibayama., *Polymer Journal*, 43, 18, 2011.
- [Staudinger 1935] H. Staudinger, E. Husemann, *Ber.* 68, 1618, 1935.
- [Suzuki 1990 b] A. Suzuki, T. Tanaka., *Nature* 346, 345, 1990.
- [Suzuki 1990 ] A. Suzuki., 4th Gel Symp., Tokyo, 1990.
- [Suzuki 2004] H. Suzuki, A. Kumagai, K. Ogawa, E. Kokufuta., *Biomacromolecules*, 5, 486, 2004.
- [Takata 2002] S. Takata, T. Norisuye, M. Shibayama, *Macromolecules*, 35, 4779, 2002.
- [Tanaka 1973 ] T. Tanaka, L.O. Hocker, G.B. Benedek., *J. Chem. Phys.*, 59, 5151, 1973.

- [Tanaka 1978] T. Tanaka., Phys. Rev. Lett.,40, 820, 1978.
- [Tanaka 1979] T. Tanaka, D.J. Fillmore., J. Chem. Phys., 70, 1214, 1979.
- [Tanaka 1980 ] T. Tanaka, D.J. Fillmore, S.-T Sun, I. Nishio, G. Swislow, A. Shah., Phys, Rev. Lett., 45, 1636, 1980.
- [Tanaka 1981 ] T. Tanaka., Sci. Am., 244, 124, 1981.
- [Tanaka 1982] T. Tanaka, I. Nishio, S. Sun and S. Ueno-Nishio, Science, 218, 467, 1982.
- [Tanaka 1985] T. Tanaka, E. Sato, Y. Hirokawa, S. Hirotsu, and J. Peetermans., Phys. Rev. Lett., 55, 2455, 1985.
- [Tokuyama 2007] H. Tokuyama, A. Kanehara., React. Funct. Polym., 67, 136, 2007.
- [Van Vlierberghe 2007] S. Van Vlierberghe, V. Cnudde, P. Dubruel, B. Masschaele, A. Cosijns, I. De Pape, P.J.S. Jacobs, L. Van Hoorebeke, J.P. Remon, and E. Schacht., Biomacromolecules 8, 331, 2007.
- [Viklund 1996] C. Viklund, F. Svec, K. Irgum and J. M. J. Frechet., Chem. Mater., 8, 744, 1996.
- [Wu 2005] J.Y. Wu, S.Q. Liu, P.W.S. Heng, Y.Y. Yang., J. Controlled Release, 102, 361, 2005.
- [Xue 2002] W. Xue, I. W. Hamley, M.B. Huglin., Polymer, 43, 5181, 2002.
- [Yoshida 1995] R. Yoshida, K. Uchida, Y. Kaneko, K. Sakai, A. Kikuchi, Y. Sakurai, T. Okano., Nature, 374, 240, 1995.
- [Zou 2002] H. Zou, X. Huang, M. Ye and Q. Luo., J. Chromatogr. A., 954, 5, 2002.



# CHAPITRE II

---

## PREPARATION ET CARACTERISATION PHYSICO-CHEMIE DES GELS ET CRYOGELS ETUDIES

---

<b>INTRODUCTION</b>	<b>38</b>
<b>1 PRÉPARATION DES GELS ET CRYOGELS</b>	<b>38</b>
1.1 Cryogels de pNIPA	38
1.2 Cryogels de copolymères pNIPA-co-HEMA-LLA-D	39
1.3 Gel de pNIPA	40
<b>2 ANALYSE MACROSCOPIQUE DE LA VARIATION DE VOLUME DES GELS ET DES CRYOGELS EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE</b>	<b>40</b>
2.1 Mesure du taux de gonflement des gels et cryogels en fonction de la température	40
2.2 Fraction volumique de polymère	41
2.3 Résultats et discussion	41
2.3.1 Gel de pNIPA	41
2.3.2 Cryogel de pNIPA	46
2.3.3 Cas des copolymères	49
<b>3 ETUDE DE LA TRANSITION DE VOLUME PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFÉRENTIELLE (DSC)</b>	<b>50</b>
3.1 Principe de la DSC et dispositif expérimental	50
3.2 Résultats et discussion	51
<b>RÉSUMÉ ET CONCLUSION</b>	<b>55</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>56</b>



## INTRODUCTION

Dans le premier volet de ce chapitre, nous décrivons les méthodes de préparation des gels et cryogels de poly-(N-isopropylacrylamide) (pNIPA), de poly (2-Hydroxyethyl Methacrylate-L-Lactide-Dextran) (p(HEMA-LLA-D)) et des copolymères à base de ces deux composés pour différentes concentrations. Dans le second volet, nous exposons la caractérisation physico-chimique de ces matériaux comportant d'une part les mesures de la variation du taux de gonflement/dégonflement en fonction de la température et, d'autre part, des mesures d'analyse enthalpique différentielle (DSC).

## 1 PREPARATION DES GELS ET CRYOGELS

Notre intérêt porte particulièrement sur les cryogels, mais pour l'étude des propriétés élastiques par la méthode des réseaux transitoires (chapitre V), nous avons utilisé les gels à la place des cryogels pour leur transparence. Ces matériaux sont élaborés à l'Institut des Sciences et de la Technologie des Polymères (CSIC) de Madrid (Espagne) par Nimet Bölgen et Maria-Rosa Aguilar de Armas. Les méthodes de préparation ont été décrites en détail dans différentes publications [Bölgen 2007 ; Perez 2008].

### 1.1 CRYOGELS DE PNIPA

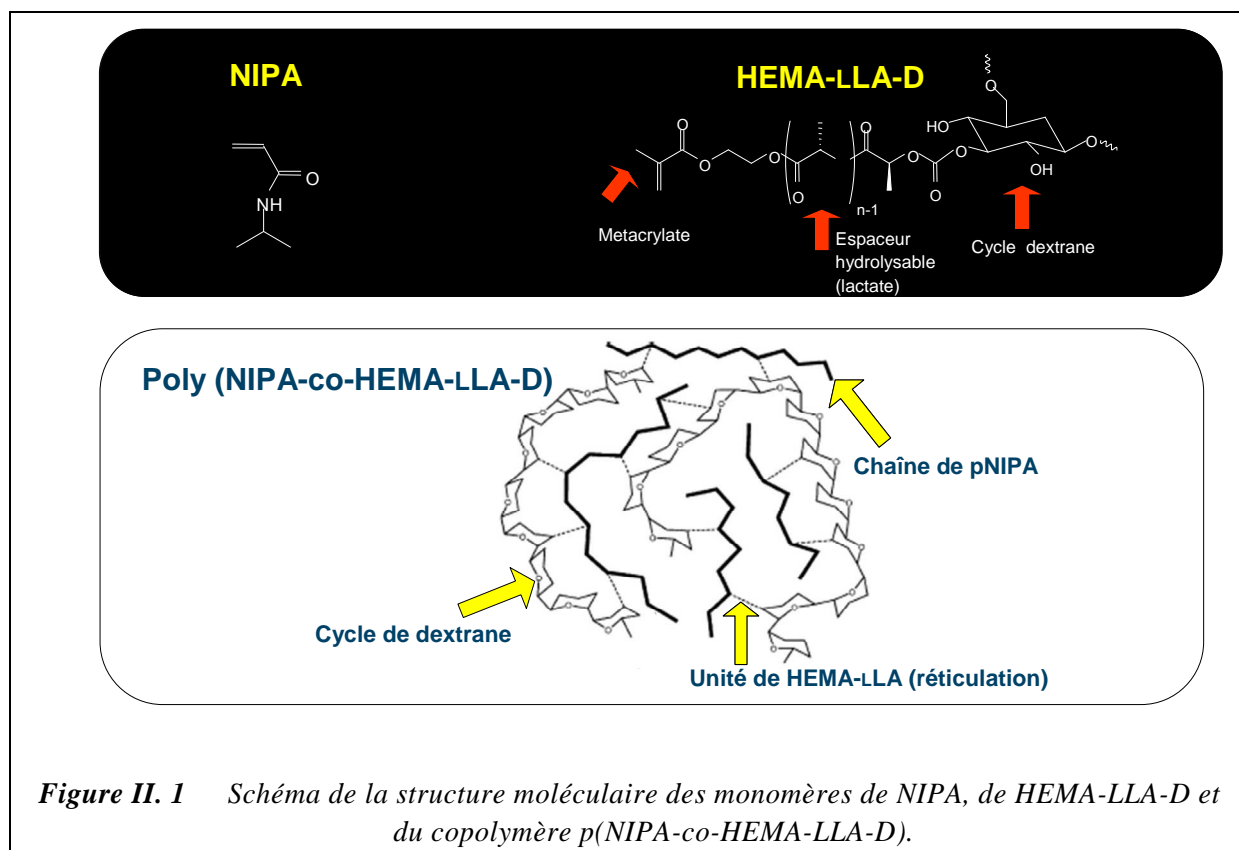
Le monomère NIPA est dissous dans l'eau pour atteindre une concentration finale de  $0.06\text{g}/\text{cm}^3$ . L'agent de réticulation, N,N'-méthylènebisacrylamide (MBAAm), est dissous dans la solution à une concentration molaire de 6.6 % (soit  $[\text{MBAAm}]/[\text{NIPA}]=1/15$ ). La solution est ensuite balayée par un flux d'azote pendant 15 minutes. Pour activer la réaction de polymérisation, on ajoute 1% pondéral de N, N, N', N'-Tetraméthylethylenediamine (TEMED). La solution est refroidie dans un bain de glace pendant 5 minutes. On ajoute ensuite 1% en poids d'initiateur (persulfate d'ammonium APS) et le mélange est agité pendant environ 1 minute.

La solution est ensuite versée dans des tubes cylindriques en verre de 0.5cm de diamètre puis refroidie rapidement à  $-20^\circ\text{C}$  (figure I.12 du chapitre I) ce qui permet d'éviter la polymérisation avant que les cristaux de glace ne soient formés. En effet, à cette température, la cinétique de polymérisation est très lente. La réaction de polymérisation s'accomplit pendant le stockage de l'échantillon à  $-12^\circ\text{C}$  pour une durée de 16 heures. Les échantillons sont par la suite ramenés à la température ambiante. Dans tous les cas, le rendement des réactions de polymérisation excède 85%. Le cryogel contenu est dégagé du tube de verre puis est lavé avec de l'eau distillée pour enlever tous les monomères et les autres ingrédients résiduels. Les échantillons sont enfin séchés à l'air ou par lyophilisation jusqu'à poids constant.

## 1.2 CRYOGELS DE COPOLYMERES PNIPA-CO-HEMA-LLA-D

Les mêmes procédures de polymérisation que le cryogel de pNIPA, ont été suivies pour la synthèse des cryogels de copolymère pNIPA-co-HEMA-LLA-D. Les macromères de HEMA-LLA-D ont été synthétisés au préalable [Bölgen 2007] pour être mélangés avec le monomère de NIPA dans la solution initiale. La concentration en monomère + macromère dans la solution est  $0.06\text{g/cm}^3$ . Dans le mélange on a utilisé des proportions massiques monomère/macromère (NIPA/HEMA-LLA-D) de 80/20, 60/40 et 40/60 pour obtenir trois types d'échantillons correspondant aux copolymères pNIPA-co-HEMA-LLA-D 80/20 (coNIPA-80/20), pNIPA-co-HEMA-LLA-D 60/40 (coNIPA-60/40) et pNIPA-co-HEMA-LLA-D 40/60 (coNIPA-60/40) respectivement. La polymérisation est réalisée dans les mêmes conditions que pour le cryogel de pNIPA, les proportions étant 6.6 % de MBAAm, 1% d'APS et 1% de TEMED en poids total de monomère+macromère.

La figure II.1 montre la structure schématique du monomère de NIPA et du macromère HEMA-LLA-D ainsi que leur arrangement dans le co-polymère final NIPA-co-HEMA-LLA-D. Les entités HEMA-LLA constituent un lien (réticulation) biodégradable entre NIPA et dextrane (D) dans l'hydrogel. Une description plus détaillée peut-être trouvée dans l'article de N. Bölgen et coll. [Bölgen 2007].



**Figure II. 1** Schéma de la structure moléculaire des monomères de NIPA, de HEMA-LLA-D et du copolymère p(NIPA-co-HEMA-LLA-D).

Afin de permettre la comparaison entre les différents échantillons et d'observer le rôle de HEMA-LLA-D sur la structure et les propriétés physico-chimiques des cryogels pNIPA-co-HEMA-LLA-D, un cryogel p(HEMA-LLA-D) ne contenant donc pas de NIPA, a également été préparé.

### 1.3 GEL DE PNIPA

Pour le gel étudié, la polymérisation est plus simple que pour les cryogels. Il est obtenu à partir de la même solution (monomère, initiateurs, accélérateur et agent de réticulation) mais la réaction se fait à température ambiante. Une autre différence par rapport au cryogel réside dans la proportion molaire des agents de réticulation. Le gel de pNIPA est moins réticulé avec une fraction molaire en agent de réticulation de 2.5% (soit  $[MBAAm]/[NIPA]=1/40$ ) alors qu'elle est de 1/15 dans le cas du cryogel. En effet, le cryogel est plus réticulé car sa structure macroporeuse le rend fragile par rapport au gel. Il est nécessaire de le renforcer en augmentant son taux de réticulation. Cependant, l'utilisation du même degré de réticulation pour le gel, est un inconvénient pour l'étude de ses propriétés par la méthode des réseaux transitoires (chapitre V), à cause de sa moins grande transparence lorsque le taux de réticulation augmente, d'où le choix des échantillons ayant un taux de réticulation différent entre le gel et le cryogel.

## 2 ANALYSE MACROSCOPIQUE DE LA VARIATION DE VOLUME DES GELS ET DES CRYOGELS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

La variation de volume des gels et cryogels peut être étudiée à partir de la mesure du taux de gonflement en fonction de la température  $T$  et thermodynamiquement avec l'analyse enthalpique différentielle.

### 2.1 MESURE DU TAUX DE GONFLEMENT DES GELS ET CRYOGELS EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

La variation de volume des gels thermosensibles est obtenue expérimentalement à partir des courbes de gonflement ou de dégonflement des échantillons en fonction de la température.

Les taux de gonflement sont obtenus à partir de la méthode de la pesée. L'échantillon est placé dans une cuve remplie d'eau, puis mis dans un four à température variable et contrôlée par pas de 1°C (minimum). Pour chaque température, l'échantillon est retiré du bain puis pesé après avoir été essuyé à l'aide d'un papier absorbant afin d'enlever l'eau résiduelle en surface. L'intervalle de temps entre deux températures est d'environ 30mn pour les cryogels et 60mn pour les gels. La pesée est réalisée en utilisant une microbalance électronique. Nous rappelons que le taux de gonflement  $Sr$  (Swelling ratio) est défini comme la masse d'eau contenue par unité de masse de l'échantillon à une température donnée  $T$  :

$$Sr(T) = \frac{M_{eau}(T)}{M_{sec}} = \frac{M_{gonflé}(T) - M_{sec}}{M_{sec}} \quad (II.1)$$

$M_{gonflé}$  et  $M_{sec}$  sont respectivement les masses de l'échantillon à l'état gonflé et à l'état sec.  $M_{eau}(T)$  est la masse de l'eau contenue dans l'échantillon à une température  $T$ .

## 2.2 FRACTION VOLUMIQUE DE POLYMERE

Le degré (taux) de gonflement est souvent exprimé en terme de fraction volumique  $\phi$  du polymère. La fraction volumique  $\phi$  représente le rapport entre le volume du polymère à l'état sec  $V_{\text{sec}}$  et son volume à l'état gonflé  $V_{\text{gonflé}}$  :

$$\phi = \frac{V_{\text{sec}}}{V_{\text{gonflé}}(T)} = \frac{1}{1 + \rho_{\text{sec}}(M_{\text{eau}}(T)/M_{\text{sec}})} \quad (\text{II.2})$$

$\rho_{\text{sec}}$  la masse volumiques de l'échantillon sec. Dans le cas du pNIPA,  $\rho_{\text{sec}} = \rho_{\text{NIPA}} = 1.115 \text{ g/cm}^3$  [Laszlo 2004]. Notons que dans l'expression précédente le terme  $(M_{\text{eau}}(T)/M_{\text{sec}})$  représente le taux de gonflement  $Sr(T)$  du gel et la masse de l'eau  $M_{\text{eau}}(T)$  contenue dans le gel varie en fonction de la température.

## 2.3 RESULTATS ET DISCUSSION

### 2.3.1 GEL DE PNIPA

Les courbes de variation du taux de gonflement ( $Sr$ ) et de la fraction volumique ( $\phi$ ) en fonction de la température pour le gel pNIPA, sont données sur la figure II.2. On constate une variation modérée de ces deux paramètres pour les basses températures. Quand la température s'approche de celle de la transition, le taux de gonflement  $Sr$  diminue sensiblement et, par conséquent, la fraction volumique augmente de la même manière. Cette figure suggère que la température de la transition se situe entre 32.6 et 33.7 °C.

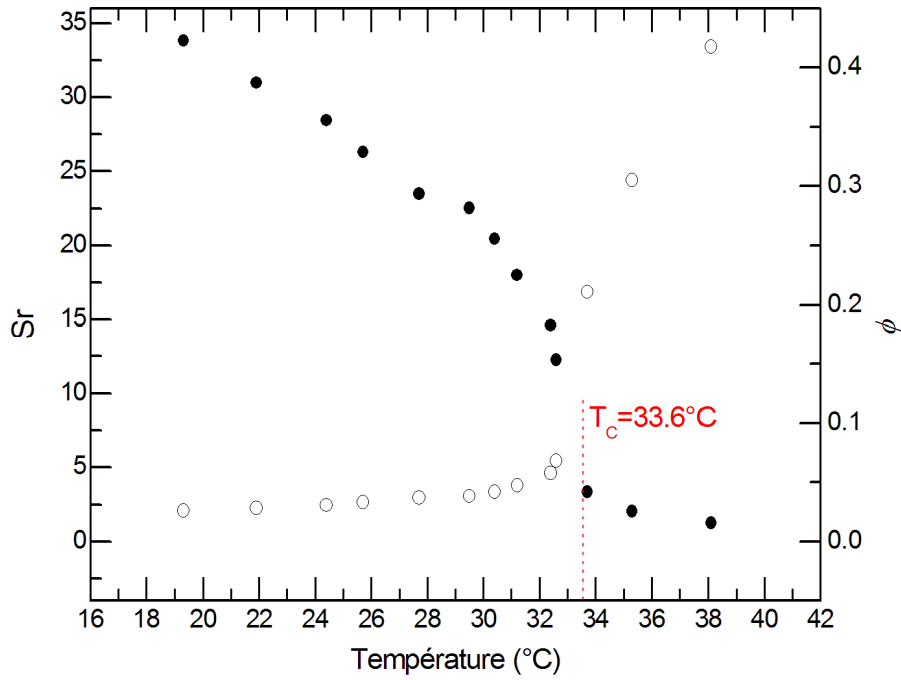
La variation de la fraction volumique en fonction de la température, peut être décrite par le modèle thermodynamique de Flory-Huggins (voir chapitre I). On rappelle qu'à l'équilibre thermodynamique la pression osmotique, s'écrit comme la variation de l'énergie libre en fonction du volume de l'échantillon pour chaque température:

$$\Pi = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{k_{\beta}T}{v_s}[\phi + \ln(1-\phi) + \chi\phi^2] - k_{\beta}T \frac{v}{V_0} \left[ \left(\frac{\phi}{\phi_0}\right)^{1/3} - \frac{1}{2} \left(\frac{\phi}{\phi_0}\right) \right] \quad (\text{II.3})$$

où,

- $V_0$  et  $\phi_0$  sont respectivement le volume du gel et la fraction volumique du polymère à l'état de référence. Généralement, la référence correspond à l'état du gel lors de sa préparation.
- $v$ , est le nombre total de chaînes de polymères dans le gel (c'est à dire aussi le nombre total de point de réticulation).

—  $v_s$ , est le volume de la molécule du solvant.



**Figure II. 2** Variation en fonction de la température du taux de gonflement (cercle plein) et de la fraction volumique (cercle vide) du gel de pNIPA. La masse d'échantillon sec est  $M_{\text{sec}} = 1.35 \text{ mg}$ .

La variation du volume du gel de pNIPA, est due à la variation de la température. On peut obtenir une relation théorique entre  $\phi$  et  $T$  à partir de l'état d'équilibre thermodynamique pour lequel la pression osmotique devient nulle ( $\Pi = 0$ ). La forme fonctionnelle en  $\phi$  du paramètre d'interaction monomère-solvant  $\chi$  s'écrit au premier ordre sous la forme suivante [Erman 1986 ; Hirotsu 1991, 1994]:

$$\chi = \chi_1 + \chi_2 \phi \quad (\text{II.4})$$

avec  $\chi_1 = (\Delta H - T\Delta S)/k_B T$ .  $\chi_2$  a une valeur empirique qui dans le cas du pNIPA est égale à 0.518 [Hirotsu 1994]. On obtient ainsi la variation de  $T$  en fonction de  $\phi$  à travers l'expression de  $\chi$  :

$$\chi = \frac{\Delta H - T\Delta S}{k_B T} + 0.518\phi = \frac{v_s v}{V_0 \phi^2} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right) - \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right)^{1/3} \right] - \left[ \frac{1}{\phi} + \frac{\ln(1-\phi)}{\phi^2} \right] \quad (\text{II.5})$$

$\Delta H$  et  $\Delta S$  correspondent aux variations de l'enthalpie et de l'entropie par monomère. Leurs valeurs dans le cas du pNIPA, sont respectivement  $-12.46 \cdot 10^{-21} \text{ J}$  et  $-4.717 \cdot 10^{-23} \text{ J/K}$  [Okajima 2002].

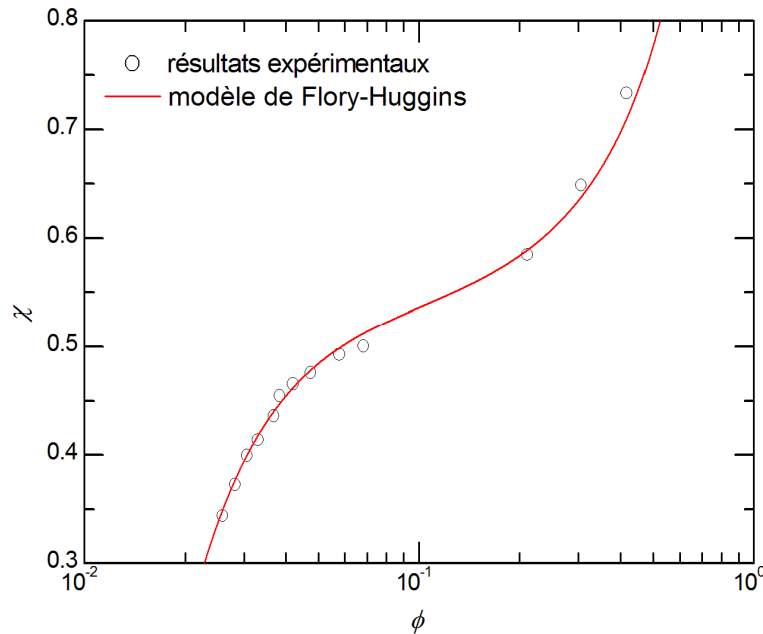
Connaissant les températures  $T$  et les valeurs de  $\phi$  correspondantes, on trace dans la figure II.3, la variation du paramètre  $\chi$  en fonction de la fraction volumique  $\phi$  dont les valeurs sont données dans le tableau II.1.

$T$ (°C)	$M_{\text{gonflé}}(\text{mg})$	$\phi = \frac{V_{\text{sec}}}{V_{\text{gonflé}}}$	$\chi = \frac{\Delta H - T\Delta S}{k_B T} + 0.518\phi$
19.3	47.00	0.026	0.344
21.9	43.16	0.028	0.373
24.4	39.74	0.031	0.399
25.7	36.85	0.033	0.414
27.7	33.06	0.037	0.436
29.5	31.76	0.038	0.455
30.4	28.96	0.042	0.465
31.2	25.68	0.047	0.476
32.4	21.10	0.058	0.493
32.6	17.90	0.068	0.500
33.7	5.88	0.211	0.585
35.3	4.11	0.30	0.649
38.1	3.04	0.42	0.733

**Tableau II.1** : variation du paramètre d'interaction monomère-solvant en fonction de  $T$  et  $\phi$

L'ajustement numérique des résultats expérimentaux en utilisant le terme de droite de la double égalité (II.5), donne les paramètres  $v_s v / V_0 = 2 \cdot 10^{-4}$  et  $\phi_0 = 0.03489$ . A partir de la valeur de  $\phi_0$ , on déduit la température de préparation  $T_0 \approx 27^\circ\text{C}$  et le volume de référence  $V_0 = M_{\text{sec}} / \rho_{\text{NIPA}} \cdot \phi_0 = 34.7 \text{mm}^3$ . Compte tenu du volume d'une molécule de solvant (eau)  $v_s = 0.03 \text{nm}^3$ , on trouve le nombre total de chaînes de polymères dans le système

$\nu = 2.3 \cdot 10^{17}$ . Le nombre total de monomères  $N_{mt}$  est déduit de la masse de l'échantillon sec ( $M_{sec} = 1.35mg$ ) et de la masse molaire du NIPA (113.16g) [Li 1989]. On trouve ainsi  $N_{mt} = 7.2 \cdot 10^{18}$ , ce qui conduit au nombre de monomères dans une chaîne entre deux points de réticulation  $N_{mc} \cong 32$ . Ce résultat concorde, à peu de choses près avec le taux de réticulation (1/40).

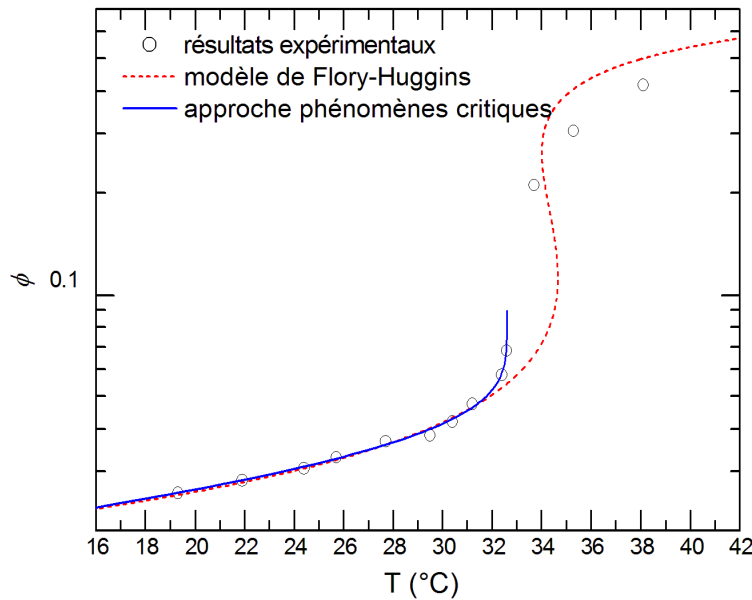


**Figure II. 3** Variation du paramètre d'interaction solvant-monomère ( $\chi = \chi_1 + \chi_2\phi$ ) en fonction de la fraction volumique du gel pNIPA. Comparaison avec le modèle de Flory-Huggins (équation II.5).

Sur la figure II.4, nous avons repris la courbe de variation de la fraction volumique  $\phi$  en fonction de la température  $T$ . La comparaison avec le modèle théorique de Flory est faite en utilisant les paramètres obtenus à partir de la courbe précédente. c'est à dire,  $\nu_s \nu / V_0 = 2 \cdot 10^{-4}$  et  $\phi_0 = 0.03489$ . Au voisinage de la transition de phase volumique, cette approche révèle un certain désaccord par rapport aux résultats expérimentaux. Ceci peut s'expliquer par la dépendance directe du paramètre d'interaction  $\chi$  de la fraction volumique  $\phi$ . En effet, le terme  $0.518\phi$  de l'équation II.5 exprime uniquement la dépendance du paramètre d'interaction  $\chi$  de la concentration en polymère et non pas de la température. Par conséquent, le fait de l'injecter dans modèle de Flory-Huggins (terme de droite de l'équation II.5), rend la variation de  $\phi$  plus sensible à la température  $T$ .

En 1989, Li et Tanaka [Li 1989; Li 1989a] proposent de considérer la transition de volume dans les gels de polymère comme un phénomène critique. Le changement de volume peut-être considéré comme un changement de densité du réseau de polymère dans le gel. D'un point de vue phénoménologique, les deux phases constituant le gel peuvent être identifiées aux phases liquide et gaz dans un système liquide-gaz, d'où la possible similarité avec une transition

liquide-gaz. Ces systèmes sont généralement étudiés soit à température constante (conditions isothermes) soit à volume constant (conditions isochores). Dans le cas du modèle d'Ising à 3 dimensions (3D), la variation de densité  $\delta\rho = |\rho - \rho_c|/\rho_c$  dépend de la température réduite  $t$  ( $t = |T - T_c|/T_c$ ) selon la loi d'échelle  $\delta\rho \propto (-t)^\beta$  pour  $T < T_c$  ( $\rho_c$  étant la densité à la température critique  $T_c$ ). Dans les conditions isochores, l'exposant critique  $\beta$  est égal à 0.312 [Ma 1976]. Cependant, la transition de volume d'un gel est étudiée expérimentalement dans des conditions isobares, l'échantillon étant plongé dans l'eau ce qui fait que la pression osmotique est constante et nulle. Li et Tanaka [Li 1989; Li 1989a] ont montré que, dans des conditions isobares, l'exposant critique devient  $\beta_\pi = 1/\delta$ ,  $\delta$  étant l'exposant critique correspondant aux conditions isothermes ( $\delta P \propto |\delta\rho|^\delta$ ) dont la valeur est égale à 5 [Ma 1976] dans le modèle d'Ising 3D.



**Figure II. 4** Variation de la fraction volumique du gel pNIPAA en fonction de la température : comparaison avec le modèle de Flory-Huggins (équation II.5) et avec l'approche 'phénomènes critiques' (équation II.6).

Suivant ce modèle, la variation de  $\phi$  en fonction de  $T$  dans le gel de pNIPAA, peut être décrite par l'équation suivante:

$$\frac{|\phi(T) - \phi_c|}{\phi_c} = A \left( \frac{|T - T_c|}{T_c} \right)^{1/\delta} \quad (\text{II.6})$$



L'équation  $\phi(T) = \phi_c \left( 1 - A \left( \frac{T_c - T}{T_c} \right)^{1/\delta} \right)$  (eq.II.6), utilisée pour l'ajustement des valeurs

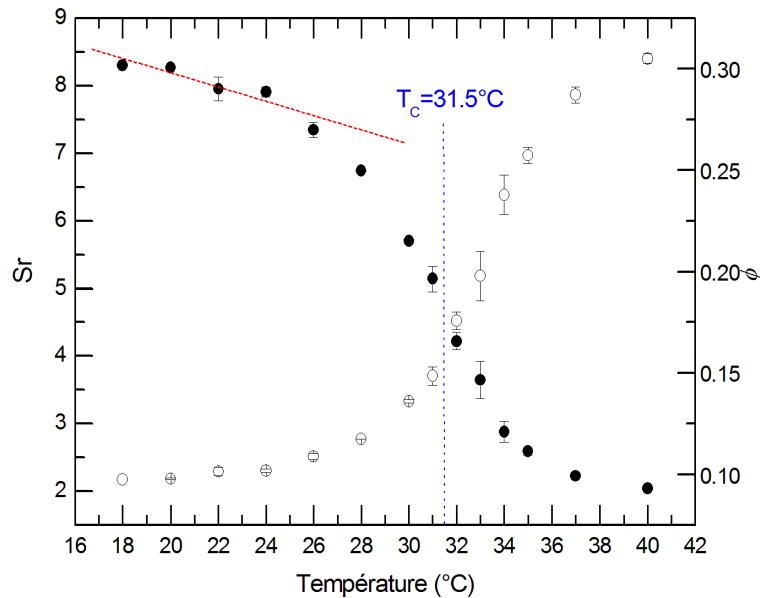
expérimentales  $\phi(T)$  représentées sur la figure II.4 pour  $T < T_c$ , conduit aux valeurs suivantes:  $1/\delta = 0.17 \pm 0.07$ ,  $A = 0.83 \pm 0.02$ ,  $\phi_c = 0.09 \pm 0.02$  et  $T_c = (32.62 \pm 0.03)^\circ\text{C}$ .

La valeur de l'exposant  $1/\delta$  est légèrement inférieure à celle obtenue par Li et Tanaka ( $1/\delta = 0.24$ ) mais sa limite supérieure ( $0.17 + 0.07 = 0.24$ ) est la même. Dans notre cas, la valeur de  $\delta = 5.9$  est supérieure à la valeur théorique ( $\delta = 5$ ) alors qu'elle est inférieure à 5 ( $\delta = 4.2 \pm 0.5$ ) dans le cas des mesures de Li et Tanaka. Il faut cependant noter, dans nos mesures, l'absence de points expérimentaux pour des températures supérieures à  $32.6^\circ\text{C}$  et inférieures à  $33.7^\circ\text{C}$ . Ceci peut avoir pour effet un manque de précision sur  $\delta$  ainsi que la sous-estimation de la température critique. En effet, l'approche phénomènes critiques nécessite un plus grand nombre de points expérimentaux avec un pas plus faible à l'approche de la température de transition de phase volumique.

Pour des températures au-dessus de la température de transition de volume  $T_c$ , l'approche phénomène critique marche moins bien. Les mesures de  $\phi(T)$  peuvent être affectées par le temps de relaxation de l'échantillon et les sources d'erreurs deviennent importantes. Ces problèmes ont été aussi constatés par Li et coll. [Li 1989].

### 2.3.2 CRYOGEL DE PNIPA

La figure II.5 montre la variation du taux de gonflement du cryogel de pNIPA en fonction de la température.

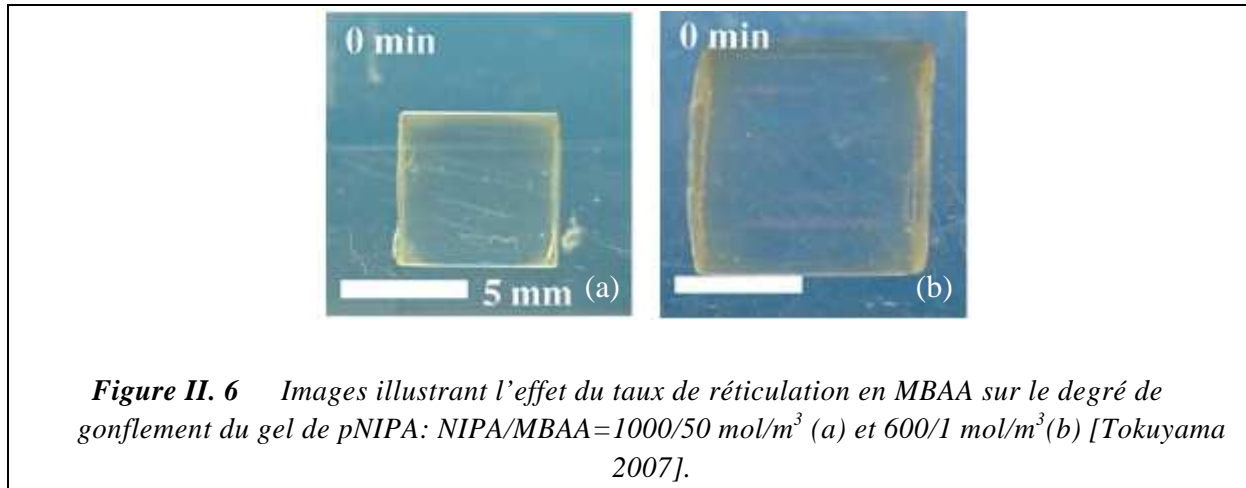


**Figure II. 5** Variation en fonction de la température du taux de gonflement (cercle plein) et de la fraction volumique (cercle vide) du cryogel de pNIPA. La masse de l'échantillon sec est

$$M_{\text{sec}} = 92.20\text{mg} .$$

Cette figure montre trois différences essentielles par rapport au gel (figure II.2):

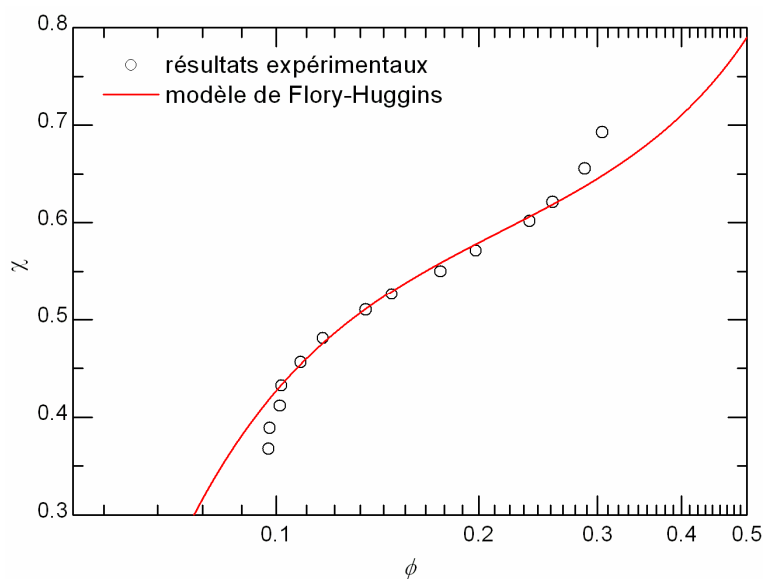
- la température de transition estimée du cryogel est inférieure à celle du gel (température correspondant au point d'inflexion).
- le taux de gonflement du cryogel est moins élevé que celui du gel. Le degré de réticulation joue un rôle important dans la capacité d'absorption de l'échantillon (du solvant). Un fort degré de réticulation limite l'élongation des chaînes lors du gonflement. Cet effet est illustré par les images de la figure II.6.



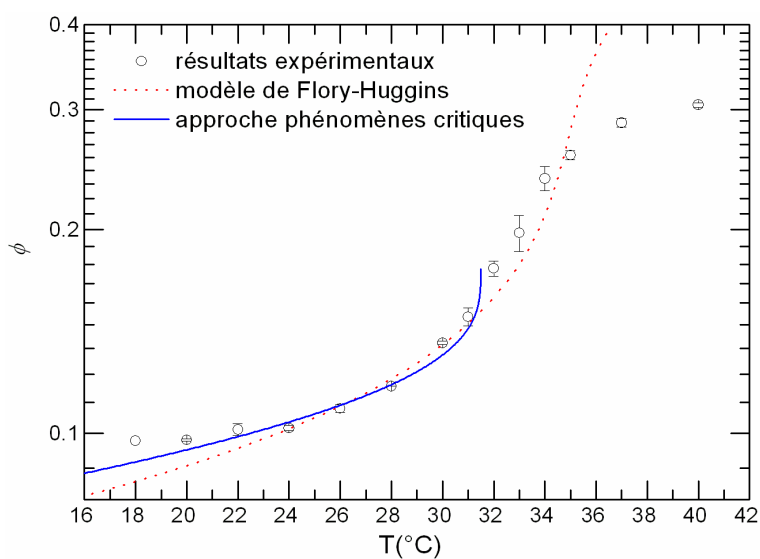
- malgré l'absence de points expérimentaux entre 32.6 et 33.7°C, la variation du taux de gonflement du gel (figure II.2) semble présenter une discontinuité qui ne semble pas exister pour le cryogel. L'effet des concentrations en agents de réticulation sur le régime de dégonflement du pNIPA, a été étudié expérimentalement par Okajima et coll. [Okajima 2002]. Ces auteurs ont montré que pour de faible taux de réticulation, la transition de volume est abrupte (discontinue). Ce régime devient continu au delà d'un certain degré de réticulation. Théoriquement, ces auteurs ont validé la théorie de Flory-Huggins liée au paramètre d'interaction polymère-solvant que nous avons déjà vérifié précédemment dans le cas des gels. Cependant dans le cas des cryogels, l'ajustement numérique avec l'équation (II.5) de la courbe  $\chi(\phi)$  (figure II.7) ou  $\phi(T)$  (Figure II.8), n'est pas très satisfaisant aux plus petites et aux plus grandes températures. Pour les valeurs intermédiaires, cet ajustement donne les paramètres  $v_s v/V_0 \approx 2.7 \cdot 10^{-3}$  et  $\phi_0 \approx 0.07$ . Ces valeurs conduisent, suivant le même calcul que celui effectué dans le cas des gels, à une température de polymérisation  $T_0 \approx 8.5^\circ\text{C}$  et à un nombre de monomères entre deux points de réticulation  $N \approx 6$ . Ces résultats ne concordent pas bien avec les valeurs de la température de polymérisation ( $-12^\circ\text{C}$ ) et le nombre moyen de monomères dans une chaîne ( $N = 15$ ) (le taux de réticulation est de 1/15). Ces différences pourraient être expliquées par la présence de l'eau dans les macropores de cryogels

dans la mesure où celle-ci n'entre pas en jeu dans le processus d'interaction monomère-solvant.

Par ailleurs, l'ajustement numérique de la courbe  $\phi(T)$  (figure II.8), suivant l'approche 'phénomènes critiques' (en utilisant l'équation II.6) au dessous de la température critique  $T_c$  donne un exposant critique  $1/\delta = 0.28 \pm 0.07$ ,  $T_c = (31.5 \pm 0.6)^\circ\text{C}$  et  $\phi_c = 0.18 \pm 0.02$ . Ce résultat confirme les observations précédentes [Perez 2008] indiquant que la température de transition est plus basse dans le cas du cryogel que dans le cas du gel.



**Figure II. 7** Variation du paramètre d'interaction solvant-monomère en fonction de la fraction volumique du cryogel pNIPA. Comparaison avec le modèle de Flory-Huggins (équation II.5) avec  $v_s v / V_0 \approx 2.7 \cdot 10^{-3}$  et  $\phi_0 \approx 0.07$ .



**Figure II. 8** Variation de la fraction volumique du cryogel pNIPA en fonction de la température : comparaison avec le modèle de Flory-Huggins (équation II.5) et avec l'approche 'phénomènes critiques' (équation II.6).

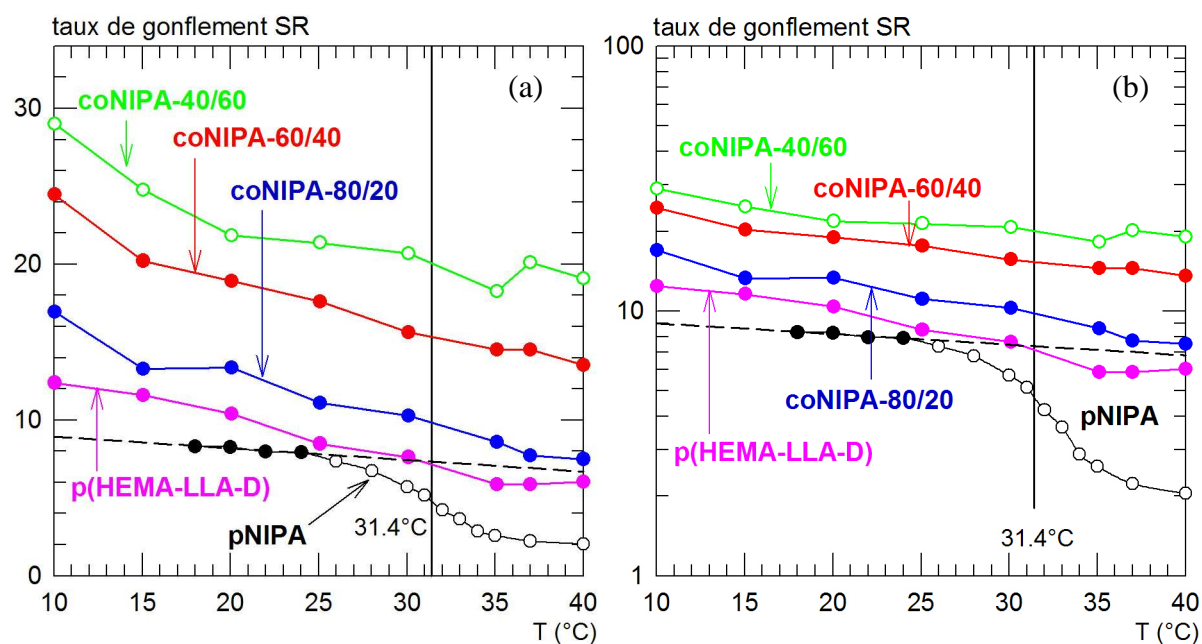
## 2.3.3 CAS DES COPOLYMERES

La figure II.9 montre la variation de  $S_r$  en fonction de la température pour les cryogels de p(HEMA-LLA-D) et des copolymères de coNIPA-60/40, 40/60 et 80/20. A titre comparatif, nous avons ajouté la courbe du pNIPA. On observe une diminution quasiment linéaire de  $S_r$  en fonction de  $T$ , mettant en évidence le caractère non thermosensible de ces échantillons.

Ces courbes montrent deux effets importants liés à la présence du p(HEMA-LLA-D) dans la structure des cryogels de copolymères :

Le premier effet observé est la disparition de la transition de volume pour les échantillons ayant le moins de pNIPA (60/40 et 40/60). La diminution du taux de gonflement  $S_r$  devient d'autant plus faible que la quantité du pNIPA est petite.

Le second effet est relatif à la valeur d'autant plus élevée du taux de gonflement  $S_r$  que la fraction de p(HEMA-LLA-D) est grande. Ceci peut être lié au fait que le polymère p(HEMA-LLA-D) est plus hydrophile que le NIPA à basse température.



**Figure II. 9** Evolution avec la température du taux de gonflement  $S_r$  pour les différents échantillons de cryogel, (a) échelle linéaire et (b) échelle logarithmique pour l'axe des ordonnées.

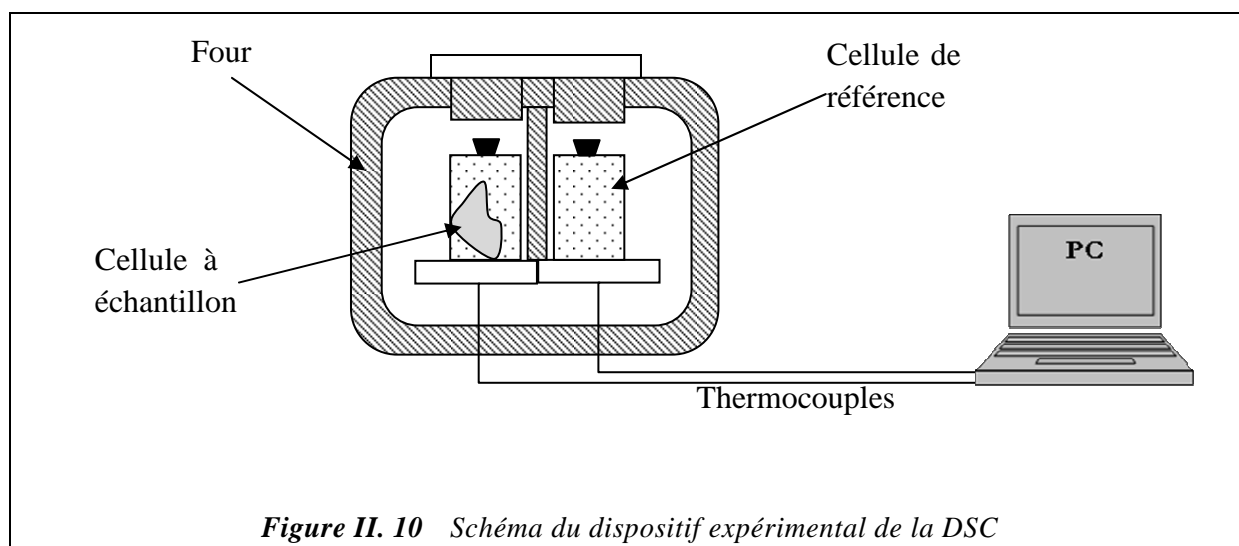
Il est cependant important de signaler que le taux de gonflement du p(HEMA-LLA-D) à basse température n'est pas très différent de celui du pNIPA. Nous pouvons alors conclure que le mélange polymérique du pNIPA et du p(HEMA-LLA-D) donne un polymère plus hydrophile. Ce matériau serait d'autant plus hydrophile que la quantité de p(HEMA-LLA-D) est plus grande dans le mélange.

### 3 ETUDE DE LA TRANSITION DE VOLUME PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (DSC)

#### 3.1 PRINCIPE DE LA DSC ET DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'analyse enthalpique différentielle (Differential Scanning Calorimetry ; DSC), est une technique très utilisée pour l'étude des matériaux subissant une transition de phase donnant lieu à une absorption de chaleur (effet endothermique tel qu'une fusion), à une production de chaleur (effet exothermique telle qu'une cristallisation) ou à une variation de capacité calorifique observée lors d'une transition vitreuse. Le principe de la DSC est de comparer le flux de chaleur nécessaire pour maintenir la température d'un échantillon égale à celle d'une référence quand les deux sont soumis à la même variation de température (avec une vitesse contrôlée).

Le dispositif (*Figure II.10*) est constitué, d'un four contenant deux cavités cylindriques usinées pour recevoir la cellule à échantillon contenant le matériau à analyser et la cellule de référence contenant le matériau de référence (air, eau ou autre solvant...). Chaque cavité est dotée de capteurs fluxmétriques de haute sensibilité.



*Figure II. 10 Schéma du dispositif expérimental de la DSC*

Les mesures de DSC ont été réalisées au moyen de la MICRO-DSC (SETARAM) de l'Institut Laue-Langevin (ILL) de Grenoble. La vitesse de chauffage est située entre 0.1 et 0.5 °C/min pour tous les échantillons. Les cellules (50 µl), appelées aussi "creuset", sont en acier. Elles sont dotées de couvercles assurant une parfaite étanchéité. La cellule de référence est remplie d'eau afin d'augmenter le signal (flux de chaleur mesuré) résultant du polymère. Le système de mesure est automatisé et les expériences sont répétées trois fois pour chaque échantillon.

Avant chaque mesure, nous avons pesé la masse de l'échantillon à l'état gonflé, la masse de l'eau ajoutée dans la cellule à échantillon et la masse de l'eau contenue dans la cellule de référence. Nous récapitulons les mesures de masses dans le tableau II.2 .

<i>Echantillon</i>	<i>Masse de l'échantillon gonflé (mg)</i>	<i>Masse d'eau ajoutée dans la cellule échantillon (mg)</i>	<i>Masse d'eau dans la cellule de référence (mg)</i>
<i>pNIPA gel</i>	32.03	402.21	399.98
<i>pNIPA cryogel</i>	53.82	384.48	386.15
<i>coNIPA-80/20</i>	115.85	409.74	418.27
<i>coNIPA-60/40</i>	205.26	403.37	400.52
<i>coNIPA-40/60</i>	107.37	496.62	497.17
<i>p(HEMA-LLA-D)</i>	60.74	399.13	394.44

**Tableau II.2 :** Masses des échantillons utilisés dans les mesures de DSC .

La calibration du flux de chaleur n'a pu être faite mais les réglages n'ont pas été modifiés au cours de ce cycle de mesures. Les résultats sont donc exprimés en unités arbitraires. Les valeurs des masses données dans le tableau II.2 le sont à titre informatif.

### 3.2 RESULTATS ET DISCUSSION

La figure II.11 présente les courbes de DSC obtenues pour le gel et le cryogel de pNIPA. Les thermogrammes de ces échantillons montrent l'existence d'un pic endothermique résultant d'une fusion se produisant à 33.5 °C dans le cas du gel et à 31.4 °C, dans le cas du cryogel. La présence d'un pic de fusion au voisinage de la température de transition volumique du pNIPA est généralement attribuée à la fusion ou mieux, la dissociation des molécules d'eau liées formant une "cage" autour des terminaisons isopropyles de la chaîne latérale du NIPA [Cho 2003 ; Shibayama 1996], comme le montre la figure II.12.

Dans le cas du gel, la température de fusion  $T_{DSC}$  est légèrement supérieure à la température critique obtenue à partir de l'ajustement des données de gonflement par l'équation II.6 ( $T_C = 32.6^\circ C$ ) mais nous avons aussi expliqué pourquoi cette température pouvait être légèrement sous-estimée. Dans le cas du cryogel, les températures déduites de la mesure de la transition de volume ( $T_C = 31.5^\circ C$ ) et de la DSC sont semblables.

Les mesures de DSC confirment l'existence d'une différence de température de transition entre le gel et le cryogel. Nous rappelons que le cryogel de pNIPA est plus réticulé que le gel. Cependant, Laszlo et coll., ont montré que le degré de réticulation n'affecte pas la température de fusion [Laszlo 2004]. Par ailleurs, la concentration en monomère a un effet sur la

température de transition de volume, ce qui est confirmé théoriquement avec le modèle de Flory-Huggins [Okajima 2002]. Or, bien que la concentration globale de la solution de monomères NIPA soit la même dans le gel et le cryogel, la cryopolymérisation conduit à la formation de zones plus denses en polymère dans le gel formant les parois des macropores [Perez 2008] ce qui pourrait expliquer la diminution de la température de fusion dans le cas des cryogels.

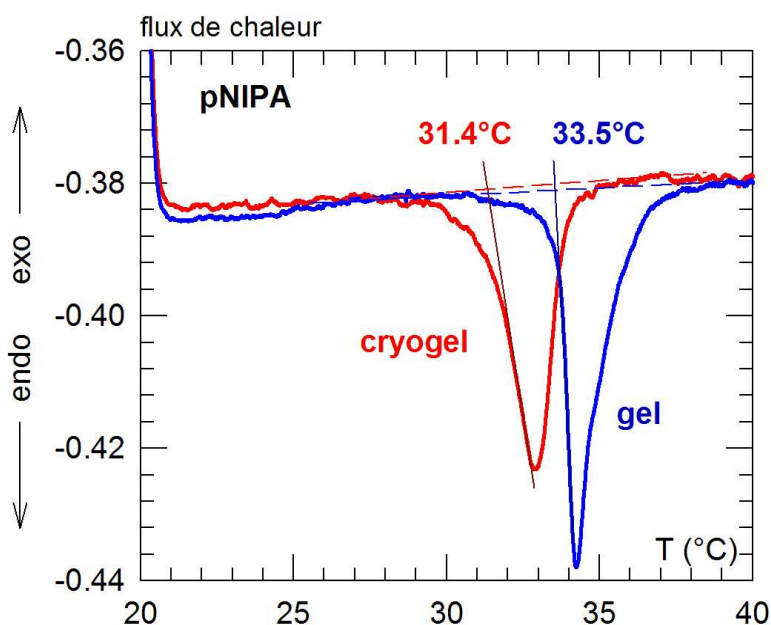


Figure II. 11 Courbes de DSC obtenues pour le gel et le cryogel de pNIPA.

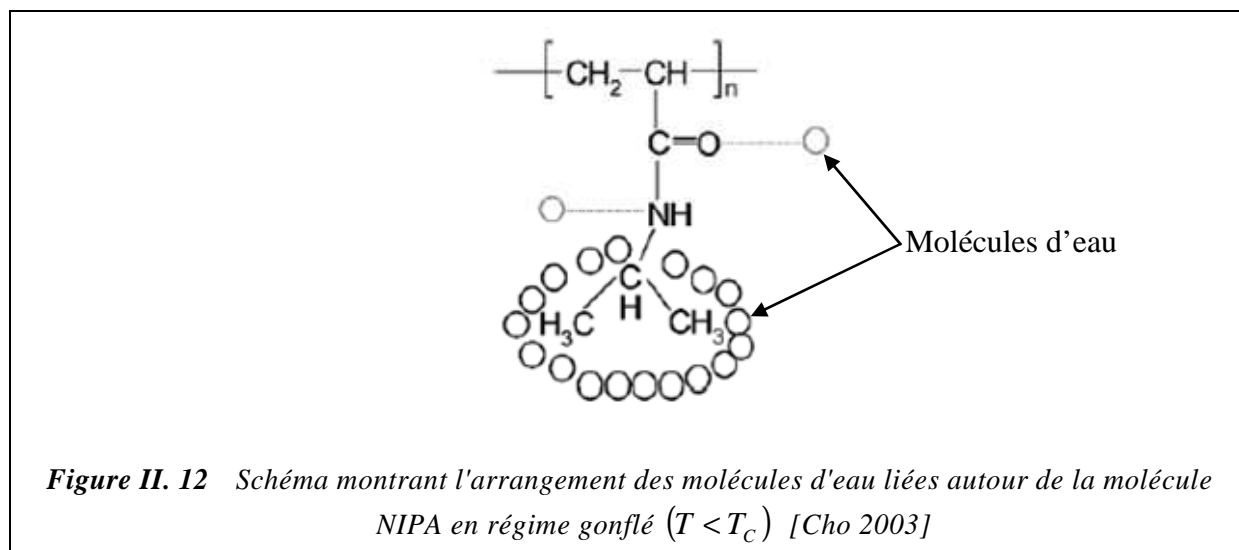
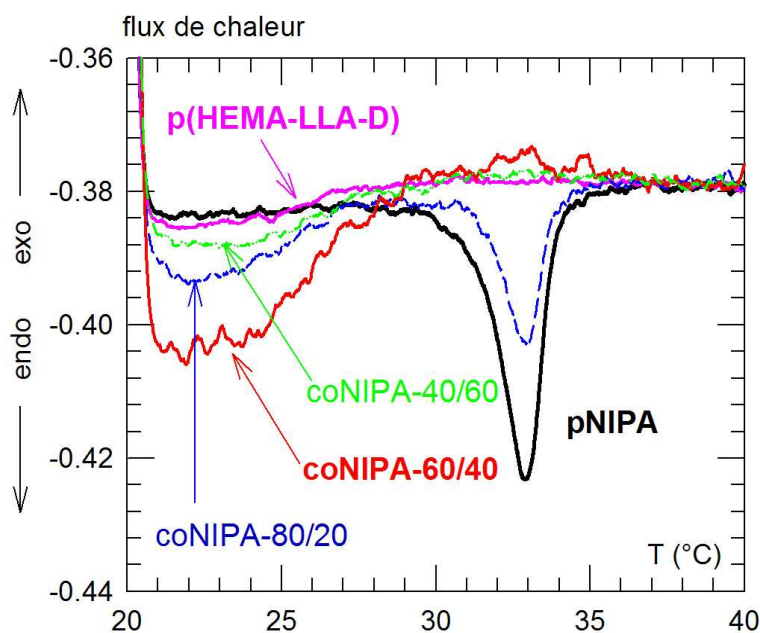


Figure II. 12 Schéma montrant l'arrangement des molécules d'eau liées autour de la molécule NIPA en régime gonflé ( $T < T_C$ ) [Cho 2003]

Les courbes de DSC obtenues pour les échantillons de cryogels à base du copolymère coNIPA sont rassemblées sur la figure II.13. Afin de comparer les résultats, les courbes sont décalées arbitrairement le long de l'axe des ordonnées par addition ou soustraction d'une constante (décalage arbitraire de la ligne de base). Sur cette figure, les thermogrammes des



copolymères sont comparés à celui du cryogel pNIPA. Il faut rappeler que les courbes ne sont pas normalisées et donc que les différences d'intensité ne sont pas significatives.



**Figure II. 13** Courbes de DSC obtenues pour les différents cryogels à base de polymère pNIPA, p(HEMA-LLA-D) et de leurs copolymères pour différentes concentrations.

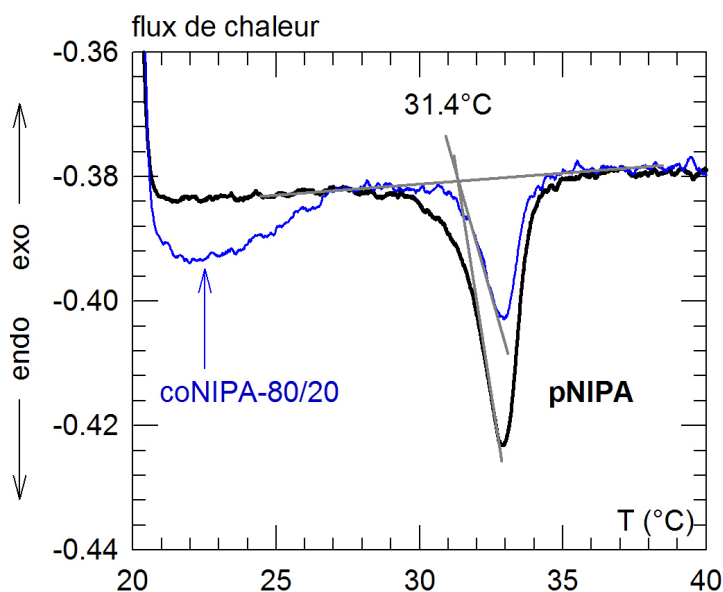
La figure montre l'effet de la présence de p(HEMA-LLA-D) sur les propriétés thermiques du cryogel. Lorsque la proportion de pNIPA est grande (coNIPA-80/20), le pic de fusion est bien visible.

Comme le montre la figure II.14, la température de fusion mesurée pour le coNIPA-80/20 est la même que celle du pNIPA ( $T_c = 31.4^\circ\text{C}$ ). Cette observation suggère que la présence de p(HEMA-LLA-D) n'affecte pas la valeur de la température de transition. Cependant et contrairement à la courbe de DSC obtenue pour le pNIPA, le thermogramme du copolymère coNIPA-80/20 montre une bosse (large pic) endothermique supplémentaire autour de 22°C. Le système de mesure que nous avons utilisé n'est malheureusement pas doté d'une source froide permettant d'atteindre des températures inférieures 15°C, ce qui nous n'a pas permis d'explorer ce domaine de température. Il n'est donc pas possible de raffiner cet effet endothermique qui est également observé pour les autres échantillons de copolymères (60/40 et 40/60). Il est néanmoins intéressant de signaler que ce pic endothermique existe dans le cas du p(HEMA-LLA-D) (Figure II.15). L'origine de cet effet endothermique pourrait être la désorption des molécules d'eau adsorbées par le p(HEMA-LLA-D).

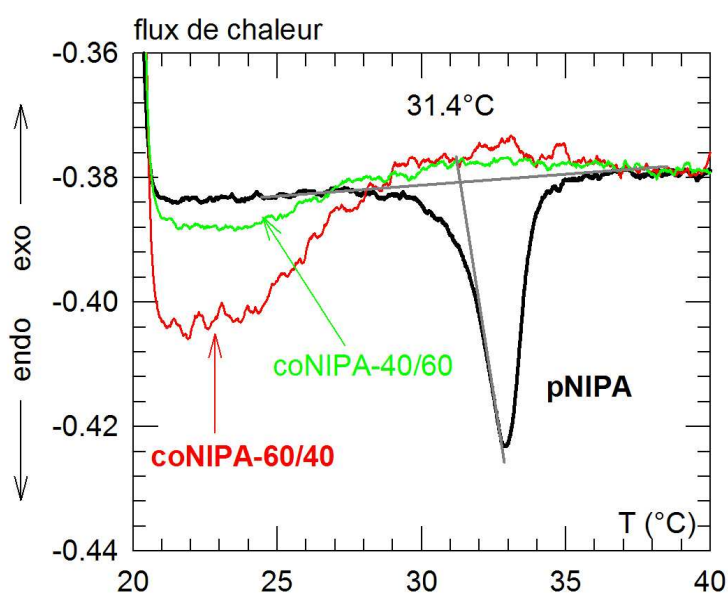
Pour les copolymères contenant moins de pNIPA (coNIPA-60/40 et 40/60) les courbes de la figure II.15 montrent l'absence du pic endothermique à 31.4°C, ce qui montre qu'il n'existe aucune fusion à cette température. Shibayama et coll. [Shibayama 1996] ont rapporté un décalage de la position du pic endothermique vers une température plus élevée pour les copolymères de pNIPA contenant l'acide acrylique ou le diméthylacrylamide. Ils ont montré



que l'intensité du pic endothermique diminue avec la diminution de la fraction en pNIPA et puis disparaît complètement. La situation semble un peu différente pour les copolymères que nous étudions. On n'observe pas de décalage dans la position du pic endothermique entre le pNIPA et le coNIPA-80/20 mais ce pic disparaît pour des concentrations supérieures de p(HEMA-LLA-D). Cette constatation montre que la présence du p(HEMA-LLA-D) affecte sensiblement le caractère thermosensible du pNIPA.



**Figure II. 14** Courbes de DSC des cryogels pNIPA et coNIPA-80/20. La courbe montre que la température de fusion  $T_{DSC}$  n'est pas affectée par la présence du copolymère p(HEMA-LLA-D) à faible concentration.



**Figure II. 15** Courbes de DSC obtenues pour différents cryogels. Les courbes montrent l'existence du pic endothermique à 22°C pour les copolymères coNIPA à différentes concentrations.

## RESUME ET CONCLUSION

La caractérisation physico-chimique de la transition de volume en fonction de la température du gel pNIPA et des cryogels de pNIPA, pHEMA-LLA-D et de leurs copolymères pour différents rapports de concentration (coNIPA-80/20, 60/40 et 40/60), est faite par deux méthodes : la méthode de la pesée mesurant le taux de gonflement et la méthode d'analyse enthalpique différentielle (DSC). Ces deux méthodes ont mis en évidence les points suivants :

- La variation du taux de gonflement ( $S_r$ ) en fonction de la température montre que le gel et le cryogel de pNIPA, subissent tous les deux une transition de phase volumique à la température  $T_c = 33.6^\circ C$  pour le gel et  $T_c = 31.5^\circ C$  pour le cryogel. Ces résultats sont confirmés par les mesures de DSC qui montrent un pic de fusion d'eau liée pour les mêmes températures. La différence de température de transition entre le gel et le cryogel pourrait s'expliquer d'une part, par la différence de température de préparation et d'autre part, par la concentration locale en polymère qui est plus grande dans le cryogel (à cause de sa structure macroporeuse) que dans le gel.
- Le maximum du taux de gonflement du gel est plus grand que celui du cryogel pNIPA. Ce phénomène pourrait s'expliquer par le taux de réticulation plus élevé dans le cryogel que dans le gel, un taux de réticulation plus grand rendant l'échantillon plus rigide et donc moins élastique.
- Pour les copolymères pNIPA-co-HEMA-LLA-D (coNIPA-80/20, 60/40 et 40/60), il est très difficile d'observer une transition de volume par la mesure du taux de gonflement. La seule chose que l'on peut constater est la diminution lente de  $S_r$  pour des températures allant de 18 à 40°C pour tous ces échantillons. A l'exception du coNIPA-80/20 qui montre un pic de fusion à la température  $T = 31.4^\circ C$  (la même que celle du cryogel pNIPA), la DSC a révélé l'absence de fusion pour les autres copolymères. Ceci permet de conclure que la présence du pHEMA-LLA-D à forte concentration dans la structure du copolymère empêche la formation d'amas d'eau liée autour des groupes isopropyles hydrophobes.
- Le maximum du taux de gonflement augmente en fonction de la concentration du HEMA-LLA-D dans le mélange copolymérique avec le NIPA. Ce taux est plus grand que celui des cryogel pNIPA et pHEMA-LLA-D seuls. On peut alors conclure que la copolymérisation du pNIPA avec le pHEMA-LLA-D conduit à la formation de matériaux d'autant plus hydrophiles que la concentration du pHEMA-LLA-D est élevée. Cependant, la présence de ce dernier semble également modifier l'interaction eau-NIPA et donc affecter le caractère thermosensible du pNIPA.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Bölgen 2007] N. Bölgen, F. Plieva, I. Y. Galaev, E. Pişkin, B. Mattiasson., *J Biomat Sci: Polym Edn*, 18, 1165, 2007.
- [Cho 2003] E.C. Cho, J. Lee and K. Cho., *Macromolecules*, 36, 9929, 2003.
- [Claudy 2005] P. Claudy, « *Analyse calorimétrique différentielle : Théorie et Applications de la D.S.C* », éditions TEC&DOC : Lavoisier, 2005.
- [Erman 1986] B. Erman and P. J. Flory., *Macromolecules*, 19, 2342, 1986.
- [Hirotzu 1988] S. Hirotzu., *J. Chem. Phys.*, 88, 427, 1988.
- [Hirotzu 1991] S. Hirotzu., *J. Chem. Phys.*, 94, 3949, 1991.
- [Hirotzu 1994] S. Hirotzu., *Phase Transitions* 47, 183, 1994.
- [Kawasaki 1998] H. Kawasaki, S. Sasaki and H. Maeda., *Langmuir*, 14, 773, 1998.
- [Laszlo 2004] K. Laszlo, K. Kosik and E. Geissler, *Macromolecules*, 37, 10067, 2004.
- [Li 1989] Y. Li, T. Tanaka, *J. Chem. Phys.*, 90, 5161, 1989.
- [Li 1989a] Yong Li, 'Structure and Critical behavior of Polymer Gels', PhD Thesis, Massachusetts Institute of Technology, June 1989.
- [Li 1992] Y. Li, T. Tanaka., *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 22, 243, 1992.
- [Ma 1976] S.-K. Ma., 'Modern Theory of Critical Phenomena', Menlo Park, CA: Benjamin/Cummings, 1976.
- [Okajima 2002] T. Okajima, I. Harada, K. Nishio, and S. Hirotzu., *J. Chem. Phys.*, 116, No. 20, 2002.
- [Perez 2008] P.Perez, F.M. Plieva, A. Gallardo, J. San Roman, M.R. Aguilar, I. Morfin, F. Ehrburger-Dolle, F. Bley, S. Mikhalovsky, I.Y. Galaev, B. Mattiasson., *Biomacromolecules*, 9, 66, 2008

- [Shibayama 1996] M. Shibayama, S. Mizutani, S. Nomura., *Macromolecules*, 29, 2019, 1996.
- [Tokuyama 2007] H. Tokuyama, N. Ishihara, S. Sakohara., *European Polymer Journal*, 43, 4975, 2007.
- [Van Dijk-Wolthuis 1997] W. N. E. Van Dijk-Wolthuis, S. K. Y. Tsang, B. J. J. Kettenes-van den Bosch and W. E. Hennink., *Polymer*, 38, 6235, 1997.



# CHAPITRE III

---

## ETUDE DE LA STRUCTURE MACROSCOPIQUE DES GELS DE POLYMERES MACROPOREUX PAR MICROSCOPIE BIPHOTONIQUE

---

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>60</b>
1.1	Microscopie optique des systèmes turbides	60
1.2	Microscopie et imagerie biphotonique	63
1.2.1	Absorption à deux photons	63
1.2.2	Principe de la microscopie biphotonique	64
1.2.3	Résolution spatiale de la microscopie biphotonique	66
1.2.4	Avantages de la microscopie biphotonique	67
1.2.5	Vitesse d'acquisition	68
<b>2</b>	<b>DISPOSITIF EXPÉRIMENTAL ET TRAITEMENT DES DONNÉES</b>	<b>68</b>
2.1	Dispositif de mesure	68
2.2	Choix du colorant	70
2.3	Analyse d'image	73
<b>3</b>	<b>RÉSULTATS ET DISCUSSION</b>	<b>76</b>
3.1	Évolution de la structure macroporeuse du cryogel pNIPA en fonction de la température	76
3.2	Structure macroporeuse des cryogels de polymère pHEMA-LLA-D et des copolymères coNIPA-60/40, coNIPA-40/60	80
	<b>RÉSUMÉ ET CONCLUSION</b>	<b>85</b>
	<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>87</b>

## 1 INTRODUCTION

Nous rapportons dans cette partie un résumé des méthodes d'imagerie optique largement décrites par E.Guiot [Guiot 2001] et P.Vérant [Vérant 2006] dans leurs travaux de thèse.

L'imagerie par microscopie optique est basée sur l'utilisation de la lumière visible pour l'observation d'objets généralement transparents. Cette technique est très utilisée pour l'observation des milieux biologiques. La majorité de ces milieux sont, comme les cryogels, des milieux turbides qui absorbent ou diffusent la lumière. Ces phénomènes (absorption et diffusion) réduisent le nombre de photons incidents ou changent leur chemin optique au fur et à mesure qu'ils pénètrent dans le milieu, ce qui rend l'objet invisible à partir d'une certaine profondeur de pénétration du faisceau lumineux. Cependant, différentes méthodes ont été développées pour pallier ces difficultés inhérentes à l'étude des milieux turbides en général et des tissus biologiques en particulier.

La technique d'imagerie optique peut être directe ou indirecte selon la manière dont on utilise la lumière :

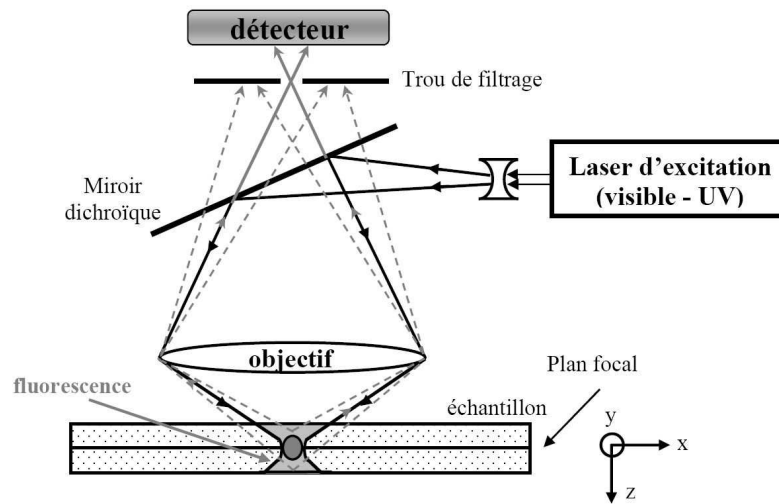
- La technique « directe », comme dans le cas de la microscopie classique, correspond à la récolte directe soit par transmission ou réflexion, soit par diffusion des photons incidents qui éclairent l'objet.
- La technique « indirecte » appelée aussi microscopie de fluorescence fut imaginée par Reichert en 1908 et mise en œuvre expérimentalement par Haitinger en 1911. Les photons ainsi collectés sont produits par fluorescence à partir de l'excitation d'un chromophore endogène ou exogène inséré dans la cible ou l'objet à observer.

### 1.1 MICROSCOPIE OPTIQUE DES SYSTEMES TURBIDES

Les méthodes optiques de microscopie d'imagerie en profondeur des milieux turbides sont généralement des techniques indirectes basées sur la fluorescence par excitation d'un chromophore. Les premières techniques ainsi développées sont d'abord la microscopie confocale de fluorescence puis la microscopie non linéaire. Ces deux techniques utilisent des marqueurs fluorescents aussi bien pour réaliser une analyse morphologique précise de l'objet que pour étudier leur fonctionnalité lors de leur interaction avec l'objet (en particulier les tissus biologiques et les cellules vivantes).

Bien que son principe ait été décrit par Minsky en 1957 [Minsky 1957, 1988], la microscopie confocale de fluorescence ne sera utilisée qu'à partir des années 1980 avec l'apparition des sources lasers adaptées. Ce principe est basé sur les techniques d'épifluorescence (fluorescence collectée par rétrodiffusion) en présence d'un diaphragme placé en conjugaison avec le point focal du laser d'excitation (voir *Figure III.1*). Il permet la sélection et la détection des photons de fluorescence balistiques émis autour du point focal et élimine tous les autres photons de fluorescence ou de diffusion. La résolution spatiale est de l'ordre du micron et dépend essentiellement de l'ouverture du diaphragme. Quant à la profondeur de pénétration du faisceau (des dizaines de microns), elle dépend de

la longueur d'onde du laser d'excitation ainsi que des coefficients d'absorption et de diffusion du milieu.



**Figure III. 1** Schéma de principe d'un microscope confocal. La présence d'un diaphragme conjugué du point focal du laser exciteur sélectionne les seuls photons de fluorescence balistiques émis autour du point focal, en s'affranchissant donc de tous les autres photons de fluorescence générés sur le trajet du laser par absorption monophotonique et des photons diffusés [Guiot 2001].

Cette technique est devenue un outil indispensable en biologie en permettant l'observation de structures microscopiques dans des échantillons biologiques transparents et épais tels que des cultures cellulaires [Terasaky 1995].

La microscopie confocale présente, malgré ses avantages par rapport à la microscopie classique (par transmission ou par épifluorescence), certains inconvénients liés essentiellement au pouvoir de résolution qui demeure insuffisant à cause des phénomènes suivants :

- Les longueurs d'onde d'excitation (ou d'absorption)  $\lambda_A$  et de fluorescence (émission)  $\lambda_E$  sont très proches (Figure III.2). Il est alors très difficile de séparer les photons de fluorescence des photons d'excitation avec les filtres dichroïques usuels, ce qui induit des pertes considérables de l'intensité de fluorescence détectée.
- La taille du diaphragme  $\phi_{\max}$  doit être judicieusement choisie pour une plus grande collection des photons balistiques tout en éliminant les autres photons émis aux alentours du point focal et ceux dus à la diffusion :

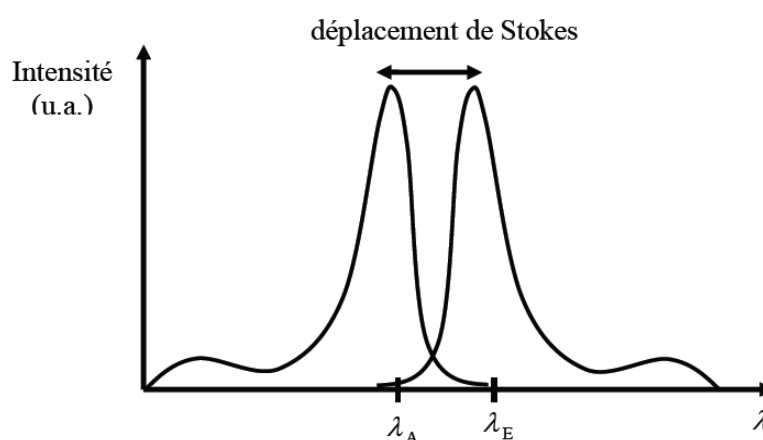
$$\phi_{\max} = \phi_{\text{Airy}} \cdot \gamma \quad (\text{III.1})$$

$\phi_{\text{Airy}}$  est le diamètre d'Airy (diamètre du spot laser au point focal lié à l'ouverture numérique de l'objectif du microscope) et  $\gamma$  le grandissement de l'objectif.



D'autres inconvénients de la microscopie confocale (la microscopie classique en général) sont liés aux longueurs d'onde d'excitation. Ainsi :

- La plupart des systèmes biologiques absorbent dans l'UV et le visible, et la profondeur d'exploration des échantillons est relativement faible à cause de l'atténuation du faisceau d'excitation au fur et à mesure qu'on pénètre dans le milieu.
- Les échantillons (en particulier les systèmes biologiques) se dégradent à cause de leur forte absorption dans l'UV et le visible, ce qui conduit au photoblanchiment, à la photo-toxicité, à la saturation ainsi qu'à l'échauffement de ces milieux.



**Figure III. 2** Spectres d'excitation et de fluorescence d'une molécule [Lakowicz 1983].

Avec le développement des lasers à impulsions ultracourtes, on est alors passé à la microscopie optique non linéaire où les processus induits par la forte intensité lumineuse sont utilisés pour améliorer la profondeur de pénétration ainsi que la résolution spatiale de cette technique d'imagerie. En effet, la microscopie non linéaire est basée sur le processus d'absorption ou d'excitation multiphotonique et l'émission de photons n'a lieu qu'aux endroits où l'intensité est très élevée i.e. au point focal du laser d'excitation. Les photons ainsi collectés proviennent du volume focal d'excitation et le rapport signal sur bruit devient alors très important, ce qui permet d'obtenir une image précise avec une plus grande résolution spatiale. La profondeur de pénétration devient aussi importante car l'excitation multiphotonique se fait avec des longueurs d'onde dans le proche infrarouge pour lesquelles la diffusion et l'absorption sont plus faibles.

Dans ce qui suit, nous nous intéressons particulièrement à la microscopie de fluorescence par absorption à deux photons (TPFM) qu'on appelle tout simplement « microscopie biphotonique ». Nous décrirons en premier lieu le principe théorique de fluorescence par absorption à deux photons puis son application dans la microscopie et l'imagerie optique des gels macroporeux thermosensibles. On terminera en citant les avantages et les inconvénients de cette technique par rapport à d'autres.

## 1.2 MICROSCOPIE ET IMAGERIE BIPHOTONIQUE

### 1.2.1 ABSORPTION À DEUX PHOTONS

L'absorption à deux photons (ADP) est un processus non-linéaire du troisième ordre (de susceptibilité non linéaire  $\chi^{(3)}$ ) dont les fondements théoriques ont été posés pour la première fois par Göpper-Mayer en 1931 [Göpper-Mayer 1931]. La vérification expérimentale de ce phénomène n'est faite qu'en 1961 sur un cristal de  $CaF_2:Eu^{3+}$  par Kaiser et Garrett [Kaiser 1961] grâce à l'invention du laser impulsionnel (laser Rubis en 1960). Un atome (ou molécule) passe de son état fondamental vers un état excité non pas par absorption d'un photon unique mais de deux photons simultanément (Figure III.3), le processus se fait via un état virtuel d'une durée de vie de l'ordre de la femtoseconde [Serduc 2006].

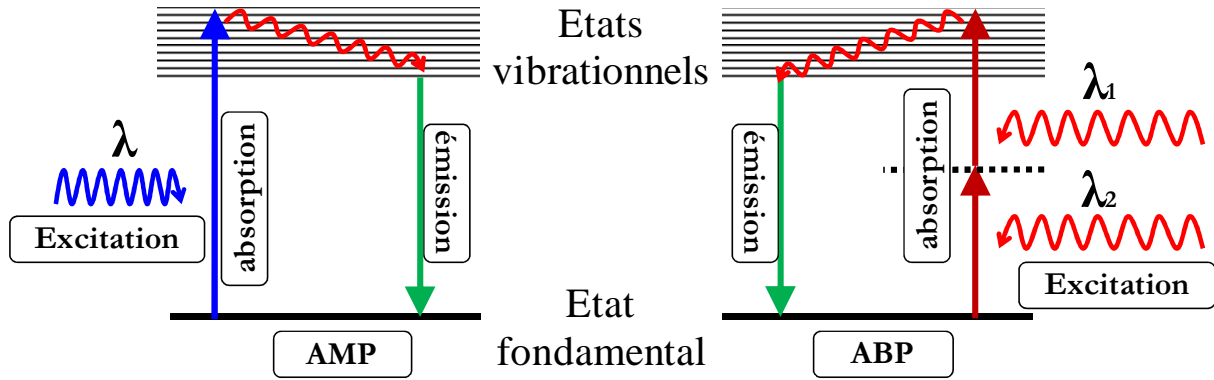


Figure III. 3 Schéma du principe d'absorption monophotonique (AMP), et biphotonique (ABP).

L'absorption monophotonique induit un taux de fluorescence  $F_{1,fl}$  proportionnel au flux de photons d'excitation  $F_{ex}$  :

$$F_{1,fl} = KCQl\sigma_1 F_{ex} \quad (III.2)$$

où  $C$  est la concentration du colorant (molecule/cm<sup>3</sup>),  $\sigma_1$  la section efficace d'absorption (cm<sup>2</sup>),  $Q$  le rendement de fluorescence,  $K$  un coefficient relié aux conditions expérimentales et  $l$  l'épaisseur du colorant (cm). Le taux de fluorescence  $F_{2,fl}$  défini pour une excitation à deux photons varie de manière quadratique en fonction de l'intensité d'excitation :

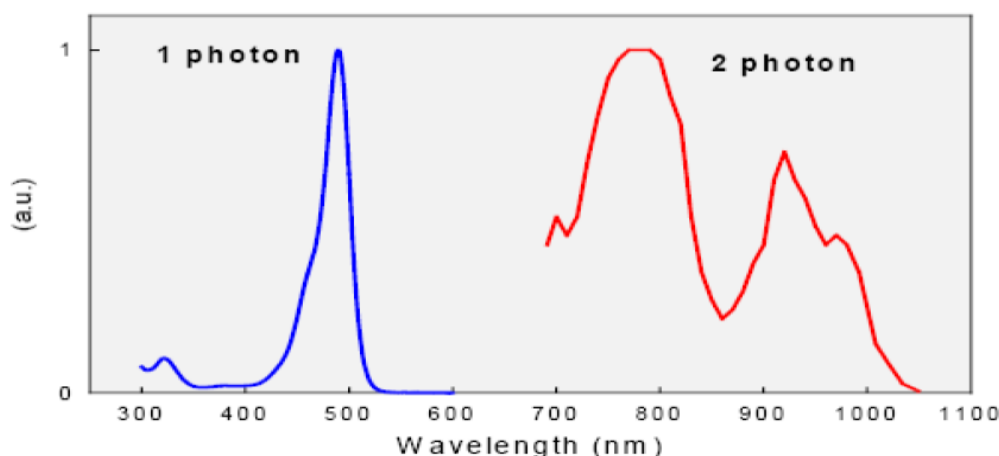
$$F_{2,fl} = KC \frac{Q}{2} l \delta_2 F_{ex}^2 \quad (III.3)$$

Le facteur  $1/2$  provient du fait que deux photons sont absorbés pour chaque photon émis.

$\delta_2$  est la section efficace d'absorption à deux photons (cm<sup>4</sup>.s/molécule/photon) et sa valeur est généralement estimée en mesurant le flux de photons de fluorescence émis en fonction du flux de photons incidents ainsi que de la longueur d'onde d'excitation. La valeur de  $\delta_2$  varie entre 1 et 100 GM pour les colorants usuels (GM: Göpper-Mayer, 1GM=10<sup>-50</sup>

$\text{cm}^4 \cdot \text{s} / \text{molécule} / \text{photon}$ ), ce qui est très faible. Il est donc nécessaire d'utiliser des intensités d'excitation très élevées afin d'observer une fluorescence notable. Le développement des lasers pulsés a permis ainsi de multiplier le taux de fluorescence par un facteur allant jusqu'à  $10^5$  comparativement aux lasers continus.

Il est aussi important de signaler que pour toutes les molécules étudiées, le spectre d'absorption à deux photons est beaucoup plus large que le spectre d'absorption monophotonique (*Figure III.4*). On constate que la longueur d'onde optimale (correspondant au maximum de la section efficace) dans l'absorption biphotonique n'est pas tout à fait le double de celle correspondant à l'absorption monophotonique. Ceci atteste des différences existant entre les règles de sélections pour les deux types de transitions énergétiques.

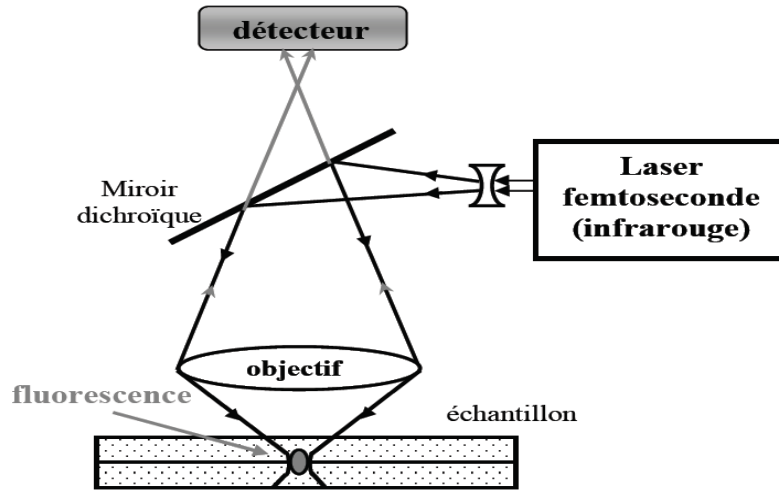


**Figure III. 4** Coefficient d'absorption (section efficace d'absorption) monophotonique (bleu) et biphotonique (rouge) en fonction de la longueur d'onde pour la fluorescéine [Serduc 2006].

### 1.2.2 PRINCIPE DE LA MICROSCOPIE BIPHOTONIQUE

Cette technique récente est utilisée pour la première fois par Denk en 1990 grâce à l'apparition des lasers à colorants femtoseconde [Denk 1990]. Depuis, cette technique n'a pas cessé de s'améliorer avec le développement de la stabilité des lasers à impulsions ultra courtes. L'apparition du laser Saphir dopé au Titane (Ti:Sa) accordable en longueur d'onde dans l'intervalle [690 -1000 nm], a rendu cette technique très puissante. Elle s'impose ainsi dans plusieurs domaines pour la diversité des colorants qu'on peut utiliser dans cette gamme de longueurs d'onde d'excitation.

La microscopie biphotonique est une technique en épifluorescence semblable à la microscopie confocale (*Figure III.5*). A la différence de cette dernière, la microscopie biphotonique n'utilise pas de diaphragme pour sélectionner les photons balistiques. C'est plutôt une auto-sélection due au confinement de la fluorescence au point focal de l'objectif du microscope comme le montre l'image de la figure *III.6*.



**Figure III. 5** Schéma du principe de la microscopie biphotonique [Vérant 2006].

En effet, pour des impulsions de profils temporel et spatial gaussiens, l'intensité en un point de coordonnées  $(x,y,z)$  à l'instant  $t$  est :

$$I(x, y, z, t) = I_0 \exp\left(-\frac{2r^2}{w_0^2}\right) \exp\left(-\frac{2z^2}{z_0^2}\right) \exp\left(-\frac{t}{\Delta\tau}\right)^2; \quad r^2 = x^2 + y^2 \quad (\text{III.4})$$

où  $w_0$  est le rayon de col ou *waist* du faisceau au point de focalisation,  $z_0$  la longueur de Rayleigh et  $\Delta\tau$  la durée des impulsions.

Dans le plan d'intensité maximale ( $z = 0$ ), l'énergie par impulsion peut être exprimée de la manière suivante :

$$E = \iiint I dx dy dt = \frac{P}{f} \Rightarrow \pi\sqrt{\pi} I_0 \frac{w_0^2}{2} \Delta\tau = \frac{P}{f} \quad (\text{III.5})$$

où  $P$  et  $f$  sont respectivement la puissance moyenne et la fréquence de répétition du laser excitateur.

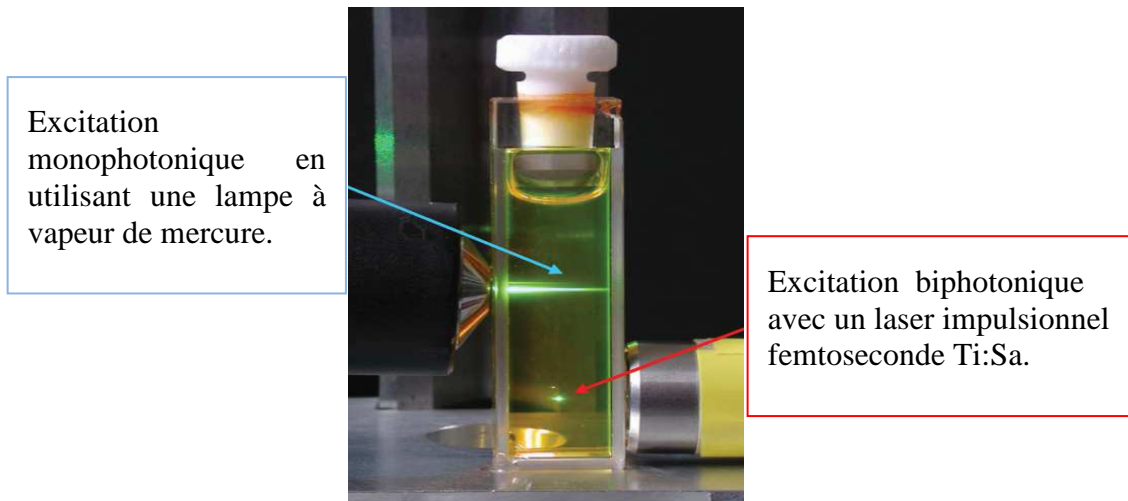
Le flux de photons incidents est alors:

$$F_{ex} = \frac{I_0}{hc/\lambda_{ex}} = \frac{2P}{\pi\sqrt{\pi} h c f} \frac{\lambda_{ex}}{w_0^2 \Delta\tau} \quad (\text{III.6})$$

A partir des équations (III.3) et (III.6), on constate que le flux de photons d'excitation est d'autant plus grand que la durée des impulsions  $\Delta\tau$  et le rayon de col  $w_0$  sont faibles. Cette condition est satisfaite en utilisant des lasers femtoseconde avec des objectifs ayant une grande ouverture numérique ( $NA$ ). On peut ainsi écrire :

$$w_0 \approx \frac{\phi_{Airy}}{2} = \frac{1.22}{2} \frac{\lambda_{ex}}{NA} \quad (\text{III.7})$$

où  $\phi_{0Airy}$  est le diamètre de la tache d'Airy



**Figure III. 6** Image expérimentale de confinement de fluorescence par excitation à deux photons d'une solution de fluorescéine [Guiot 2001].

Le flux de photons de fluorescence est alors inversement proportionnel à  $\Delta\tau^2$  et  $w_0^4$ , ce qui explique le confinement de la fluorescence au point focal (Figure III.6).

### 1.2.3 RESOLUTION SPATIALE DE LA MICROSCOPIE BIPHOTONIQUE

La résolution spatiale de la microscopie biphotonique est liée essentiellement à la taille du spot laser au point focal et donc à la distribution spatiale de l'intensité d'excitation. Elle est décrite par la fonction d'appareil appelé *PSF* (Point-Spread Function) qui représente l'image d'un point à travers le microscope. L'intensité d'excitation en un point quelconque  $(x, y, z)$  s'écrit comme suit :

$$I_{ex}^2(x, y, z) = I_0^2 PSF(x, y, z) \quad (III.8)$$

où  $I_0$  est l'intensité d'excitation au centre du point focal.

La largeur à mi-hauteur (*FWHM*) de la *PSF* donne la valeur de la résolution qui dépend de la forme spatiale de l'impulsion laser d'excitation, cette dernière étant liée à l'ouverture numérique (*NA*) de l'objectif. Pour  $NA > 0.8$ , l'impulsion est modélisée par une gaussienne suivant les directions axiale et transversale. Elle devient gaussienne transversalement et lorentzienne suivant la direction  $z$  quand  $NA < 0.8$ .

Une illustration de la taille du point focal suivant les différentes directions et pour différentes ouvertures numériques est présentée sur la figure III.7.

On peut alors donner deux valeurs pour la *PSF* :  $PSF_r$  suivant les deux directions transversales et  $PSF_z$  suivant la direction axiale. En tenant compte de la forme gaussienne suivant la direction transversale :

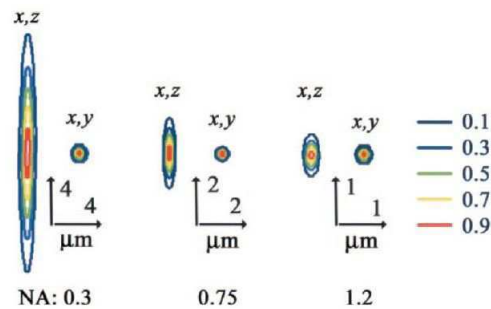
$$PSF_r = w_0 \approx \frac{1.22}{2} \frac{\lambda_{ex}}{NA} \quad (\text{III.9})$$

Pour la direction axiale, la  $PSF_z$  peut s'écrire :

— pour une forme gaussienne :  $PSF_z = w_z \approx \frac{1.3n\lambda_{ex}}{NA^2}$

où  $n$  est l'indice de réfraction du milieu,

— pour une forme lorentzienne :  $PSF_z = z_0 = \frac{\pi w_0^2}{\lambda_{ex}}$



**Figure III. 7** Simulation des effets de l'ouverture numérique sur les dimensions du volume focal [Rubart 2004].

#### 1.2.4 AVANTAGES DE LA MICROSCOPIE BIPHOTONIQUE

Mise à part la résolution spatiale tridimensionnelle que présente la microscopie biphotonique, d'autres avantages supplémentaires que nous décrivons ci-dessous, caractérisent cette technique [König 1996 ; Brakenhoff 1996] :

- Comparée à la microscopie confocale la technique est plus simple puisque sa configuration n'a pas besoin du trou de filtrage comme on l'a vu plus haut.
- La microscopie biphotonique présente une réponse comportant peu, voire pas de bruit de fond. Ce résultat est dû aux deux propriétés essentielles de cette technique : (i) La fluorescence produite par l'absorption à deux photons est concentrée au point focal et toute l'intensité détectée ne provient que de ce point. (ii) Les longueurs d'onde d'excitation et d'émission sont bien séparées. En effet, comme la longueur d'onde d'excitation est quasi\_double de celle de la fluorescence, il est très facile de les séparer par des filtres appropriés. De plus, la diffusion dont la longueur d'onde est proche de celle de l'excitation est réduite par cette configuration. Cet avantage est considérable dans l'étude des milieux turbides tels que les gels macroporeux.
- Les profondeurs d'exploration et de pénétration du faisceau dans le milieu sont notablement améliorées. Ceci est dû à la faible absorption des échantillons dans le domaine de l'infrarouge comparativement à celle dans l'UV. Cette propriété permet

ainsi la visualisation d'épaisseurs d'échantillon au moins deux fois plus élevée que celle obtenue par la microscopie confocale [Centonze 1998 ; Vroom 1999].

### 1.2.5 VITESSE D'ACQUISITION

Les techniques d'imagerie en microscopie de fluorescence (confocale ou par absorption à deux photons) fonctionnent sur le même principe. La différence entre ces techniques est liée essentiellement à la rapidité d'acquisition d'images. En effet, pour l'observation des systèmes biologiques vivants, il est très important d'augmenter la vitesse d'acquisition pour pouvoir observer les changements d'états et suivre l'évolution de certains processus rapides (tels que les concentrations calciques ou le potentiel membranaire qui varient dans des échelles de temps allant de la milliseconde à la seconde).

L'obtention d'une image par microscopie de fluorescence monophotonique (en confocale) ou biphotonique consiste à collecter la fluorescence au point focal. Par un système de déplacement XY du spot laser ou de l'échantillon, on arrive à construire une image 2D. Le déplacement en Z dans la profondeur de l'échantillon nous permet d'obtenir une image 3D.

Nous ne nous intéresserons pas à l'étude dynamique des processus de gonflement et de dégonflement des gels macroporeux en fonction de la température mais uniquement à la structure des différentes phases des échantillons à l'état stable. Par conséquent la vitesse d'acquisition d'images n'est pas un paramètre important.

## 2 DISPOSITIF EXPERIMENTAL ET TRAITEMENT DES DONNEES

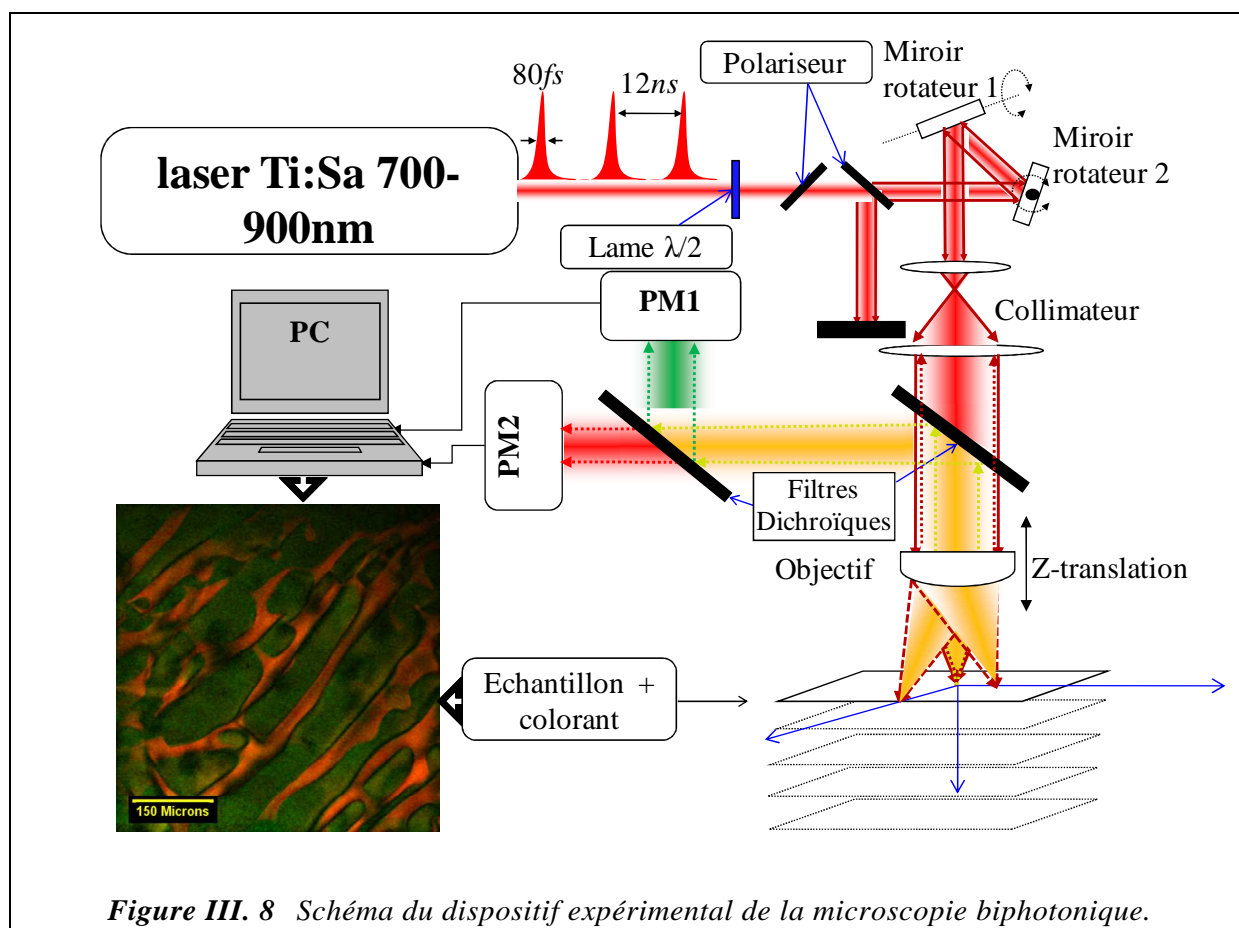
Dans notre étude, nous avons utilisé, pour la première fois, la microscopie biphotonique pour l'imagerie et l'étude de la morphologie en profondeur des gels macroporeux en général. Le couplage de cette méthode avec un logiciel de traitement d'image (Image J) est l'outil utilisé pour la quantification de la taille des macropores et de l'épaisseur des parois. Nous avons fait une étude statistique sur l'évolution de la structure des cryogels à base de NIPA en fonction de la température (au-dessous et au-dessus de la température de transition) ainsi que du taux de copolymérisation avec un polymère biodégradable à base de Dextrane. Cette dernière analyse permet d'évaluer l'effet de la copolymérisation sur la taille des macropores et l'épaisseur des parois [Chalal 2009].

### 2.1 DISPOSITIF DE MESURE

Le dispositif expérimental utilisé pour l'imagerie par la microscopie biphotonique de nos échantillons de cryogels est le même que celui utilisé par P. Vérant pour l'étude des effets de radiothérapie synchrotron par microfaisceaux sur la microvascularisation corticale de la souris [Vérant 2006].

Comme le montre la figure III.8, des impulsions centrées sur la longueur d'onde  $\lambda_{ex} = 800nm$  et de 80 femtosecondes de durée sont émises par un laser Titane-Saphir (Tsunami pompé par un laser Nd-YAG continu et doublé en fréquence; Millennia V; Spectra-Physics, Inc., Mountain View, California) et envoyées sur l'objectif d'un microscope de type Olympus BX50WI. Cet objectif, conçu initialement pour la microscopie confocale de

fluorescence, a été modifié pour qu'il soit adapté à la microscopie biphotonique. Dans notre travail, nous avons utilisé deux types d'objectifs à immersion dans l'eau avec des grossissements différents ( $\times 20$  et  $\times 60$ ). L'objectif focalise le faisceau laser dans l'échantillon contenu dans une cuve remplie de colorants et la fluorescence, qui n'a lieu qu'au niveau du volume focal, est collecté par rétrodiffusion sur des photomultiplicateurs (PM) placés à l'extérieur du microscope. La séparation des fluorescences des colorants (généralement deux colorants, un rouge et un vert) se fait par un filtre dichroïque. Cette même méthode est utilisée pour séparer le laser d'excitation du spectre de fluorescence après la rétrodiffusion.



La construction d'une image 2D est faite en balayant le laser par la rotation de deux miroirs galvanométriques (BioRad MRC 1024), ce qui permet d'obtenir une image de  $512 \times 512$  pixels en 0.9 seconde. Chaque pixel donne l'intensité de la lumière collectée à une position donnée du faisceau laser d'excitation.

Pour la construction d'images 3D, l'objectif est doté d'un système de translation motorisé permettant un déplacement en Z avec des pas variables allant de 0.1 à plusieurs micromètres. Dans notre cas, la limite de résolution en profondeur, correspondant à la taille du volume focal, est de l'ordre de  $2\mu\text{m}$  et le pas du déplacement de l'objectif est donc fixé à cette valeur. Une pile d'images séparées de  $2\mu\text{m}$  est ainsi obtenue et le nombre d'images, limité à la profondeur de pénétration du faisceau laser, dépend de la nature du milieu (perte par absorption ou par diffusion). Notons que la puissance du laser peut être ajustée par la rotation d'une lame  $\lambda/2$ , insérée dans le dispositif entre un polariseur et un analyseur.



L'acquisition et la construction d'images sont réalisées par le système d'exploitation Bio Rad, et les images obtenues sont traitées avec Image J (<http://rsbweb.nih.gov/ij/>).

Nous n'avons pas fait une étude exhaustive en fonction de  $T$  car il est difficile d'adapter une régulation de température sur le dispositif de la microscopie. Cependant, nous l'avons fait pour 23, 28 et 34°C à l'aide d'une plaque chauffante conçue par les biophysiciens pour stabiliser la température dans leurs études in-vivo pour le traitement des tumeurs chez les souris [Vérant 2006].

## 2.2 CHOIX DU COLORANT

Dans la microscopie de fluorescence mono ou biphotonique, il est impératif d'avoir un fluorophore qui puisse répondre à une excitation laser. Ces composés luminescents peuvent être intrinsèques au milieu, comme dans le cas de certains organes biologiques dans lesquels des protéines sont phosphorescentes, ou être injectés dans le milieu à analyser en guise de marqueurs. Dans ce cas, trois critères doivent être satisfaits :

- Le colorant doit absorber par le processus mono ou biphotonique à la longueur d'onde d'excitation.
- Le colorant doit être soluble dans le solvant dans lequel est mis l'échantillon, (eau dans notre cas).
- Le colorant doit avoir une bonne affinité chimique avec le matériau constituant les parois de l'échantillon. Il peut être ainsi adsorbé par les parois afin que ces dernières soient marquées et distinguées des macropores remplis de solution aqueuse de colorant.

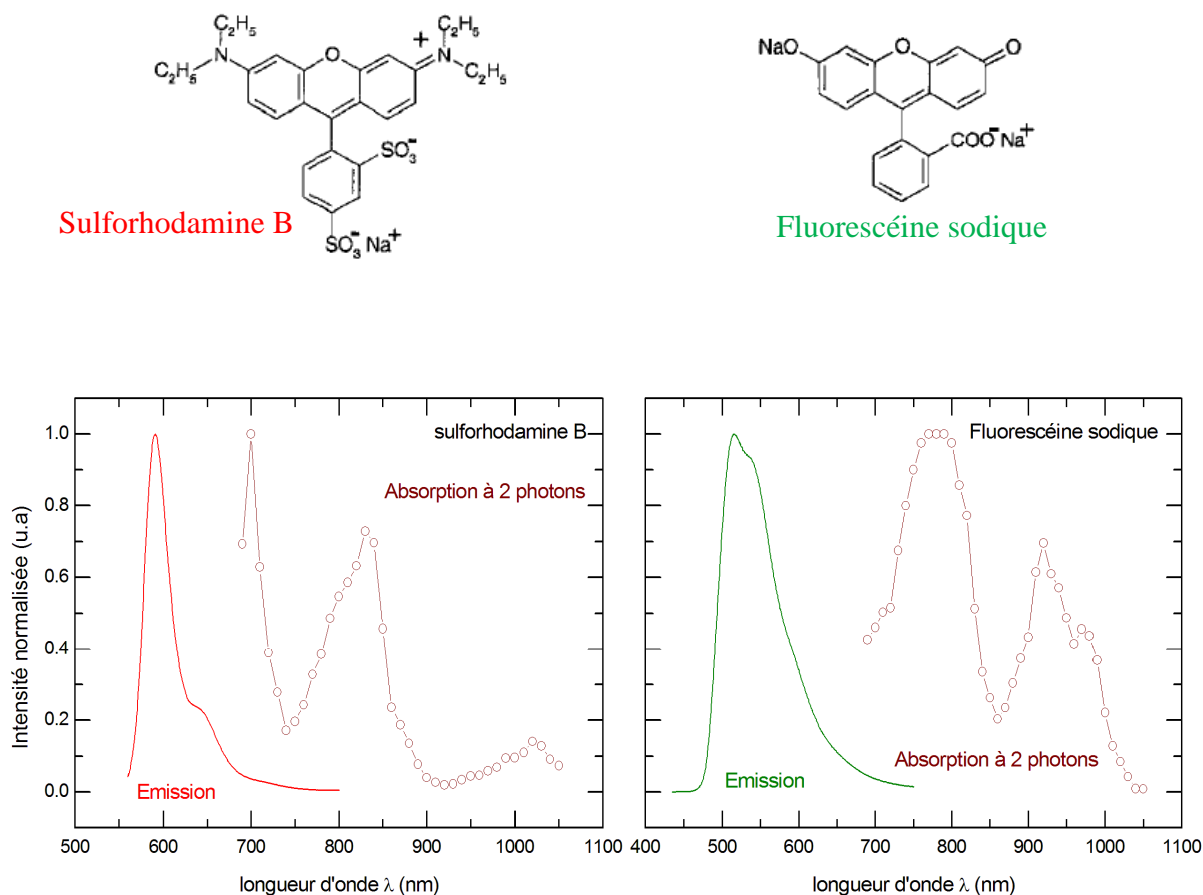
Deux colorants potentiels ont été testés; la fluorescéine sodique (uranine) et la sulforhodamine B (SRB) dont les spectres expérimentaux d'émission et d'absorption à deux photons, ainsi que leurs structures moléculaires sont présentés dans la figure III.9. Les spectres d'absorption à deux photons, montrent que les deux colorants présentent une forte section efficace d'absorption aux alentours de 800nm .

Ces colorants sont aussi choisis pour leur appartenance à la famille de colorants xanthines et leur utilisation dans l'imagerie intravitale [Huault 2006]. La solubilité dans l'eau de la SRB et de l'uranine sont respectivement 75 g/l et 25 g/l [Kasnavia 1999]. Le caractère hydrophile ou hydrophobe (lipophile) d'une molécule est quantifié par le coefficient de partition  $K$ , donné par la relation suivante :

$$K = C_{octanol} / C_{eau}$$

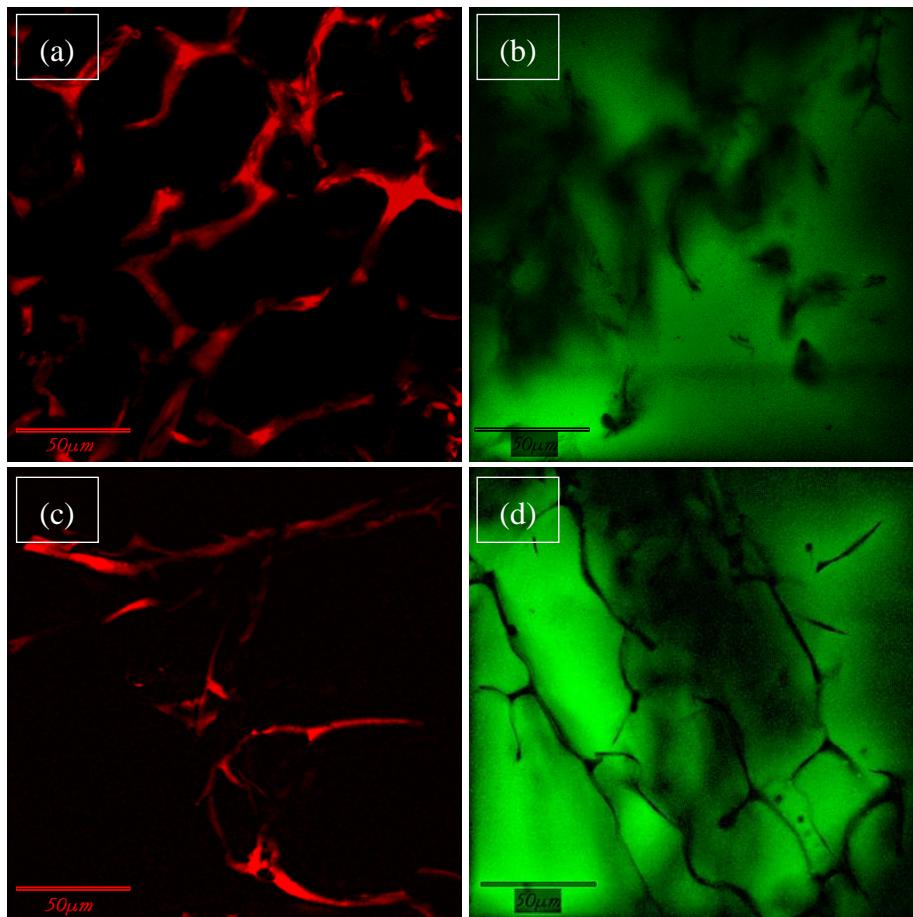
$C_{octanol}$  et  $C_{eau}$  sont respectivement les concentrations du colorant dans l'acétone et dans l'eau [Yem 2006]. La valeur est obtenue expérimentalement à partir d'un mélange de solvants constitué de la même quantité d'octanol et d'eau, dans lequel on dilue une certaine quantité de colorant. La concentration de ce dernier se répartit dans l'eau ou l'octanol selon l'affinité chimique entre le colorant et le solvant. On observe dans le cas d'un colorant hydrophile une concentration plus élevée dans l'eau que dans l'octanol et le contraire dans le cas d'un

colorant hydrophobe. Pour la SRB et l'uranine, les valeurs de  $K$  sont respectivement égales à 0.03 et 0.13 ce qui indique que la SRB est plus hydrophile que l'uranine.



**Figure III. 9** Structure moléculaire (en haut) et spectres d'émission [<http://omlc.org.edu/spectra/PhotochemCAD/html/index.html>.] et d'absorption à deux photons [[http://www.drbio.cornell.edu/cross\\_sections.html](http://www.drbio.cornell.edu/cross_sections.html)] (en bas) de la sulforhodamine B et de la fluorescéine sodique

La figure III.10 montre les images des cryogels pNIPA et pHEMA-LLA-D, obtenues par la microscopie biphotonique en utilisant ces deux colorants. On remarque que dans le cas de la SRB, l'intensité de fluorescence est importante uniquement à certains endroits. On a constaté que ces zones correspondent aux parois des échantillons de cryogels aussi bien pour le cas du pNIPA que pour celui du pHEMA-LLA-D. Ceci est dû au fait que l'intensité de fluorescence de ces zones est beaucoup plus élevée que dans la solution de colorant (concentration initiale de 20 mg/l). Au dessous de la saturation, l'intensité de fluorescence augmente avec la concentration du colorant (relation de Beer-Lambert). Ainsi, la 'superfluorescence' observée dans certaines zones est due à une concentration plus élevée en ces endroits, en raison de l'adsorption du colorant dans les parois des échantillons de cryogel. Ces observations montrent que le colorant SRB a une excellente affinité chimique avec les constituants de ces cryogels.

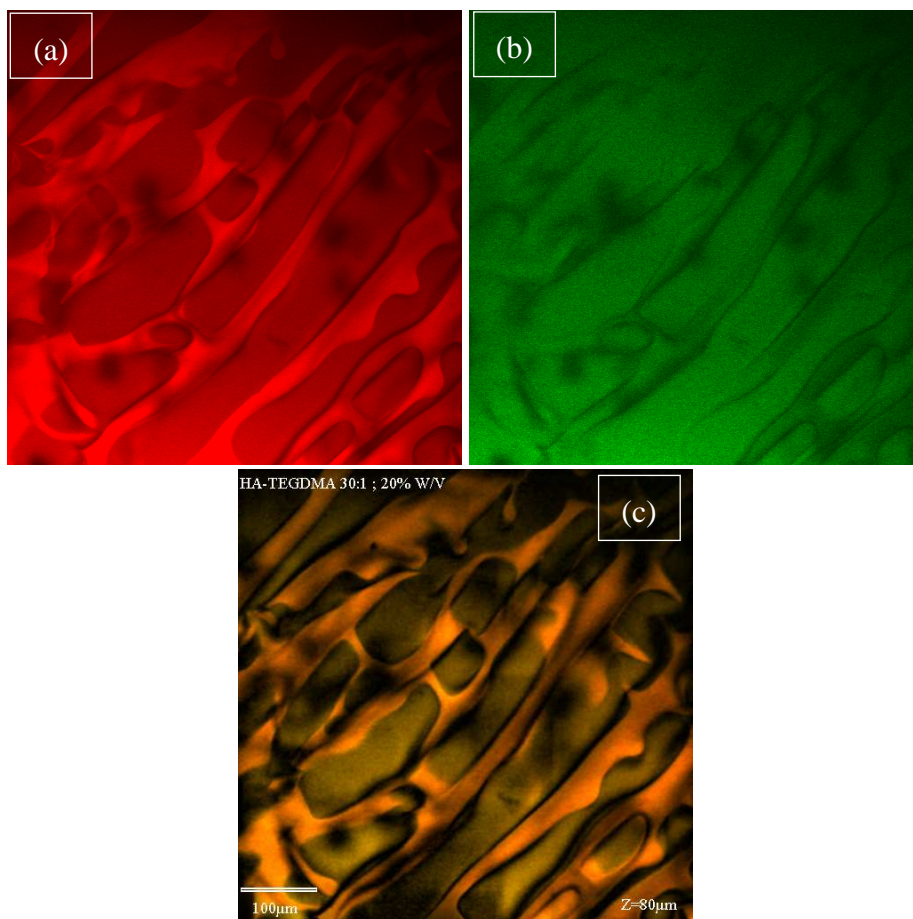


**Figure III. 10** Images en profondeur  $z \approx 100\mu\text{m}$  au dessous de la surface des cryogels pNIPA (a, b) et pHEMA-LLA-D (c, d) en utilisant deux colorants SRB (à gauche) et uranine (à droite).

Contrairement à la SRB, l'uranine ne présente aucune affinité chimique avec ces matériaux. Les images de la figure III.10 (b et d), montrent que les macropores sont remplis de colorant dont l'intensité de fluorescence correspond à la concentration du colorant dans la solution. Les parois, quant à elles, sont complètement obscures (noires) en raison de l'absence de colorant. Dans la majorité de nos expériences, nous avons donc utilisé la SRB comme colorant de marquage de nos échantillons. On note que dans certaines situations, le mélange des deux colorants donne un meilleur contraste comme dans le cas des images de la figure III.11, obtenues sur un autre type de cryogel à base d'acide hyaluronique.

L'adsorption du colorant SRB par le pNIPA et le pHEMA-LLA-D est vraisemblablement due à la présence des groupements sulfonate. Ces derniers sont responsables du comportement hydrophile du SRB et ont une affinité avec les groupements hydrophiles du pNIPA et du pHEMA. A cela s'ajoute le caractère lipophile de la SRB dû à la présence des deux chaînes alkyles et du cycle aromatique. Pour mieux comprendre la différence de comportements entre les deux colorants (SRB et Uranine) en présence des cryogels, nous avons cherché dans la littérature les cas où ces colorants sont utilisés pour l'analyse des objets biologiques. On trouve que la SRB marque les acides amino-basiques des protéines et non pas l'albumine qui est une protéine acide. [Vérant 2006]. Par ailleurs, en hydrologie, dans l'étude des mécanismes de transport dans les sols, il a été montré [Kasnavia 1999] que les

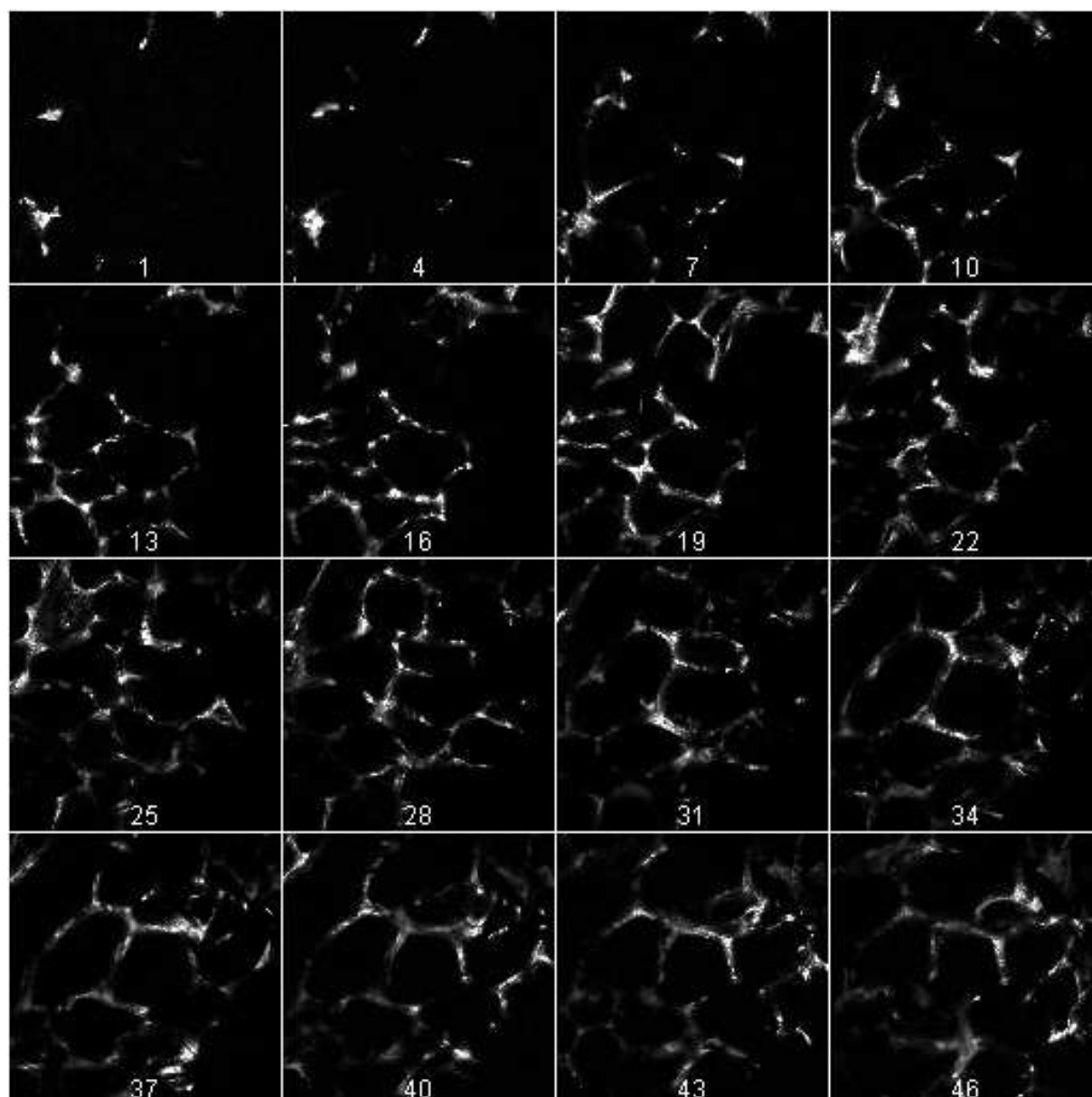
surfaces de silice dont la charge électrostatique est négative (basique) adsorbent la SRB et non pas l'uranine (phénomène similaire au nôtre). Par contre, on observe le contraire dans le cas des surfaces d'alumine pour lesquelles la charge est positive (acide). Ces observations ne contredisent pas les résultats obtenus avec les cryogels.



**Figure III. 11** Images en profondeur  $z \approx 80\mu\text{m}$  au dessous de la surface des cryogels d'acide hyaluronique en utilisant un mélange de deux colorants. (a) image due à la présence du colorant SRB, (b) celle due à l'uranine. (c) correspond à la combinaison avec imageJ des deux images (a) et (b).

### 2.3 ANALYSE D'IMAGE

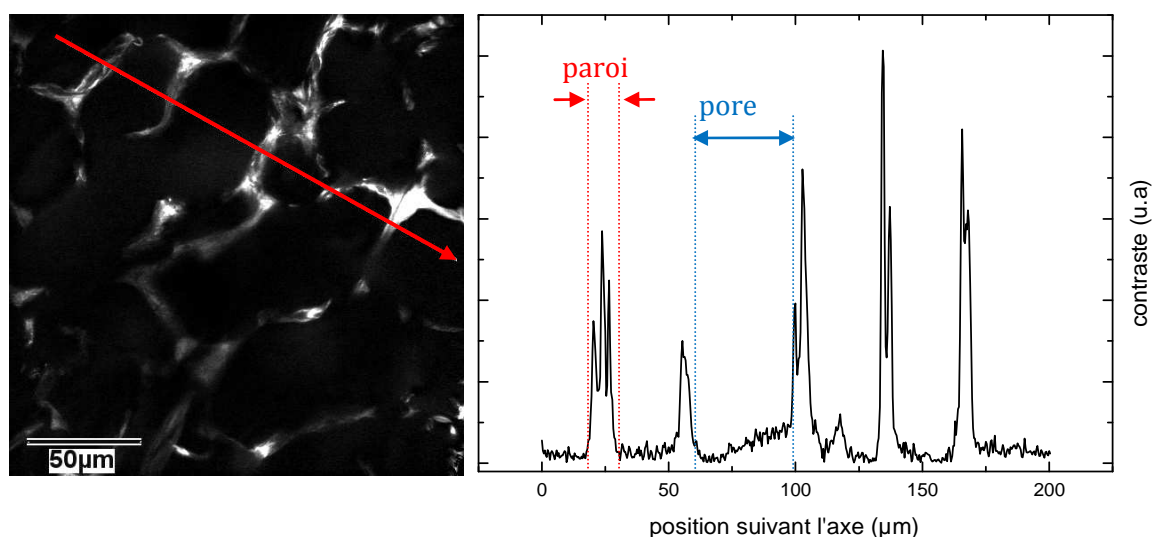
Nous présentons sur la figure III.12, une série d'images obtenues en 2D correspondant aux différentes profondeurs dans le cryogel pNIPA. Ces images montrent qu'il n'y a aucun effet de superposition d'une image sur une autre, chaque image présentant une coupe horizontale de l'échantillon. Un tel résultat ne peut être obtenu que grâce à la fluorescence par absorption à deux photons.



**Figure III. 12** Images 2D obtenues par microscopie biphotonique pour différents  $z$  ( $z = \text{numéro de l'image} \times 2\mu\text{m}$ ) dans la profondeur de l'échantillon du cryogel pNIPAA.

Ce type d'images est très intéressant pour la quantification de la taille des macropores et la détermination de l'épaisseur de leurs parois. En effet, ces images donnent un outil direct de mesures dimensionnelles des milieux macroporeux. Pour ces mesures, nous avons utilisé le logiciel d'imageJ pour tracer le profil d'intensité lumineuse (le contraste) suivant une direction quelconque sur ces images. On obtient alors le résultat de la figure III.13 où chaque pic indique la présence d'une paroi dont l'épaisseur représente la largeur du pic et la distance entre deux pics successifs représente la largeur du macropore (vide). Par cette méthode, nous avons fait une étude statistique sur l'évolution de la taille des macropores et l'épaisseur des parois des différents échantillons de cryogels, suivant leurs constituants chimiques ou les conditions extérieures telle que la température pour le pNIPAA.



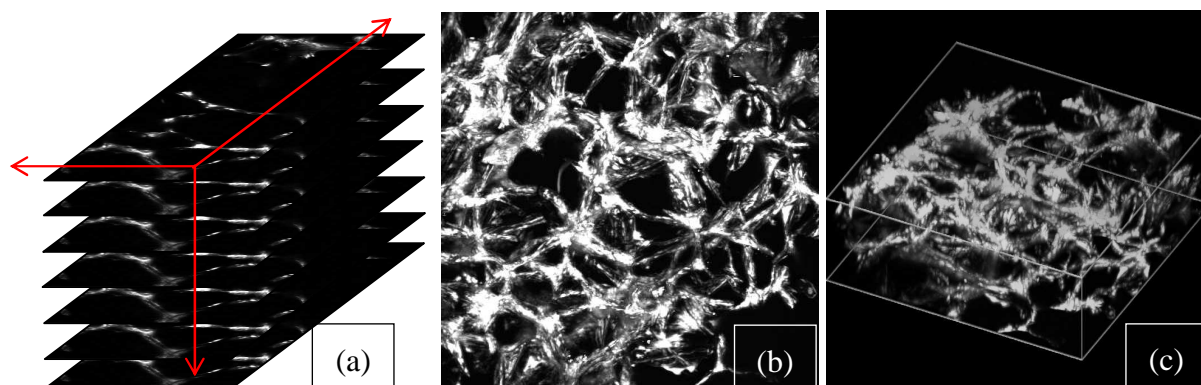


**Figure III. 13** Image 2D à 100µm en profondeur du cryogel pNIPA (à droite), et le rapport de contraste suivant l'axe en rouge dans l'image (à gauche).

A l'aide du même logiciel, on peut aussi avoir une analyse qualitative. En effet, l'obtention d'une pile d'images décrivant les différentes profondeurs de l'échantillon permet de réaliser (Figure III.14) :

- soit des images 3D par la projection de toutes les images de la pile sur un seul plan (projection z). On obtient ainsi une image avec des effets de relief équivalente à celle obtenue par la microscopie environnementale à balayage électronique (EFEM).
- soit une construction d'images pour l'obtention d'un objet 3D.

Nous avons fait une série d'analyse d'un ensemble composé de plusieurs échantillons de cryogels de pNIPA de pHEMA-LLA-D et de leurs copolymères coNIPA-60/40 et coNIPA-40/60.



**Figure III. 14** Pile d'images obtenue par la microscopie biphotonique (a). Avec imageJ on obtient une image 3D correspondant à la projection en z (b) ou à la construction d'un objet 3D (c)

### 3 RESULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1 ÉVOLUTION DE LA STRUCTURE MACROPOREUSE DU CRYOGEL PNIPA EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

L'effet de la température sur la structure du cryogel pNIPA peut être qualitativement observé sur les images de la figure III.15. On constate ainsi des variations de l'épaisseur des parois et des changements de structure quand la température varie. En effet, le profil d'intensité dans différentes directions et pour différentes températures, montre que la structuration du profil des pics pour une température de 23°C diminue à 28° et disparaît complètement à 34°C. Les variations d'intensité dans les pics pourraient être attribuées à des hétérogénéités structurales ou chimiques dans les parois, montrées par certaines zones plus au moins colorées que d'autres. Ces hétérogénéités disparaissent ou deviennent moins visibles quand la température dépasse la température critique car les parois rétrécissent. Le colorant demeure néanmoins adsorbé sur les parois et ce, malgré le changement de comportement de l'échantillon et son passage de l'état hydrophile à 23°C vers l'état hydrophobe à 34°C. Ceci montre le caractère moins lipophile dont nous avons déjà parlé dans le choix du colorant, la Sulforhodamine B (SRB).

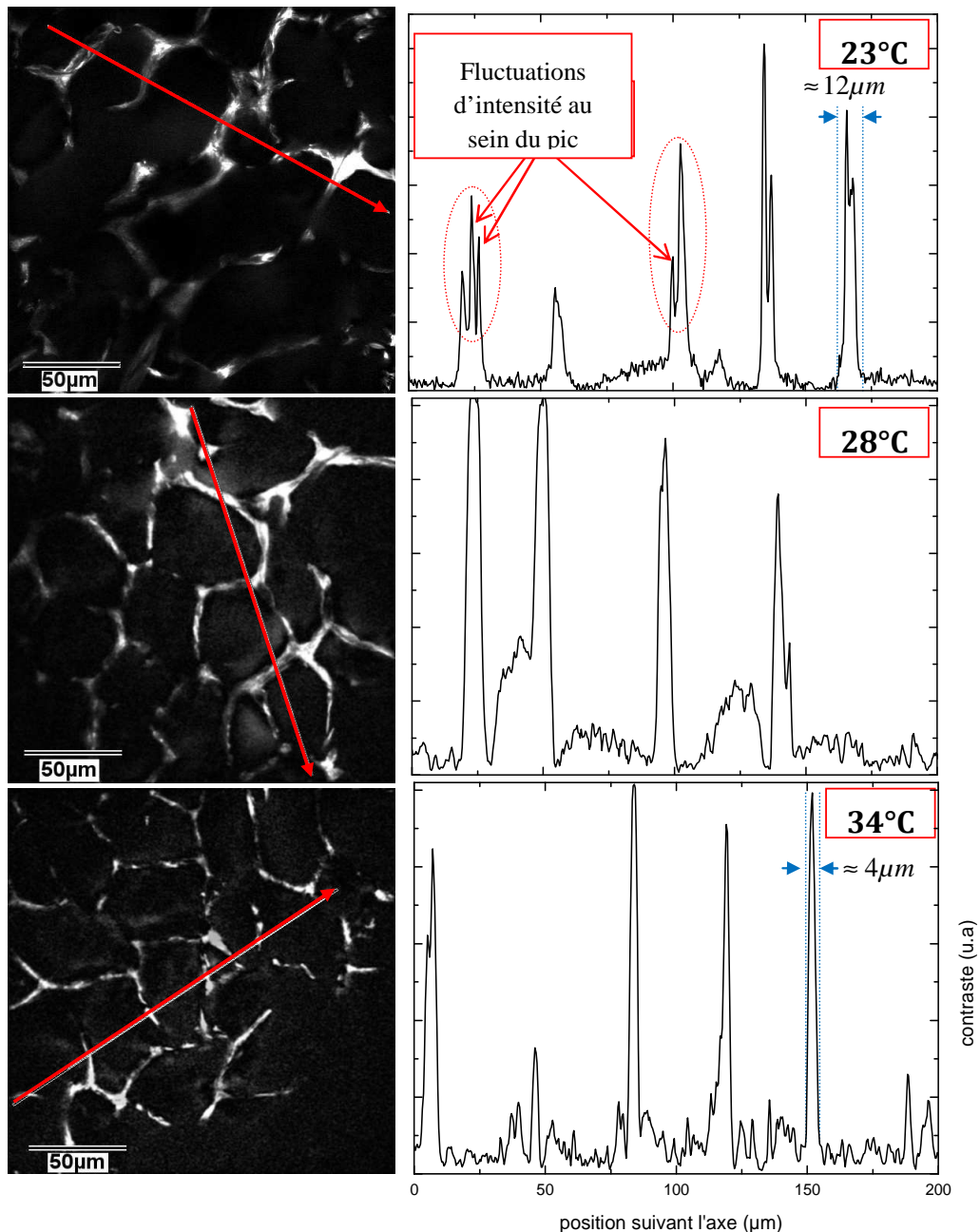
Ces variations du rapport de contraste au niveau des parois ont aussi été observées par Hirokawa et coll. [Hirokawa1999] par microscopie confocale à balayage laser sur des gels massifs synthétisés à des températures supérieures à 24°C. Cette technique a aussi révélé l'existence de surfaces brillantes et obscures à une échelle de 10 $\mu$ m dont l'origine est attribuée aux fluctuations spatiales de la concentration de polymères constituant le gel. Ces résultats ont été confirmés par diffusion de neutrons aux ultra-petits angles (USANS) [Hirokawa 2008] sur des gels colorés avec un fluorophore (8-anilino-1-naphtalene sulfonic acid ammonium salt, ANSA) présentant une fluorescence uniquement dans un environnement hydrophobe. Cette caractéristique a permis d'attribuer les points lumineux où la concentration de colorant est très élevée aux zones hydrophobes dans le gel. Il est probable que des phénomènes semblables avec des effets similaires existent à l'échelle de la paroi de nos échantillons de cryogel pNIPA.

Quantitativement, l'épaisseur des parois diminue de  $(12 \pm 2)\mu$ m pour une température de 23°C, à  $(10 \pm 2)\mu$ m pour 28°C. Cette légère diminution correspond au dégonflement linéaire du gel pNIPA en fonction de la température [Perez 2008], ce que nous observons sur la courbe de variation du taux de gonflement  $S_r$  du cryogel pNIPA en fonction de la température (Figure II.5 du chapitre II).

A l'approche de 34°C, l'épaisseur des parois décroît de manière significative pour atteindre  $(4 \pm 2)\mu$ m. A cette température, l'échantillon est turbide ce qui explique l'incertitude élevée de ce résultat.

On s'intéresse maintenant à la variation de la taille des macropores du cryogel pNIPA en fonction de la température. A cet effet, nous avons fait une analyse statistique de la distribution de taille des macropores pris à différents endroits. Nous avons pour cela utilisé un objectif de microscope de faible grossissement ( $\times 20$ ) (voir l'image de la figure III.16). Cet

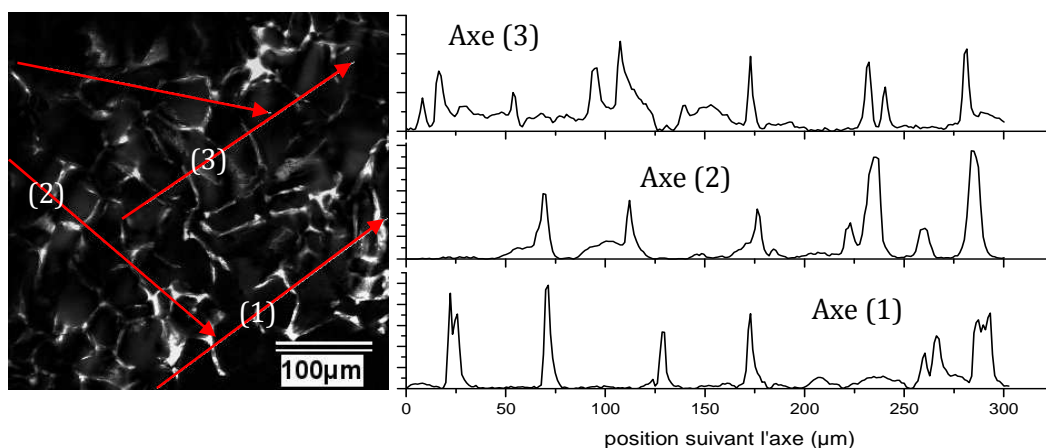
objectif permet d'obtenir une image de plus grande dimension  $(598 \times 598) \mu\text{m}^2$  contenant un plus grand nombre de macropores. Ainsi, à la température ambiante de  $23^\circ\text{C}$ , le nombre de macropores considérés est d'environ 350. Au voisinage de la température de dégonflement le cryogel, de même que le gel non macroporeux, devient turbide ce qui est une conséquence directe de la présence de fluctuations critiques lors de la transition [Hu 2001]. Pour cette raison la profondeur de pénétration du faisceau laser diminue de moitié entre  $23^\circ\text{C}$  et  $34^\circ\text{C}$  passant de  $\approx 200 \mu\text{m}$  à  $\approx 100 \mu\text{m}$  ce qui limite à une centaine le nombre de macropores utilisables pour la mesure.



**Figure III. 15** À droite, images 2D en profondeur du cryogel pNIPAA pour différentes températures. À gauche, le profil d'intensité suivant l'axe tracé sur les images correspondantes. Cette figure montre qualitativement les changements structuraux du cryogel pNIPAA en fonction de la température.



Deux types d'évaluation sont faits pour obtenir la distribution des tailles des macropores : La première consiste à balayer un maximum de macropores pour une profondeur donnée, comme le montre la figure III.16 où on donne trois profils d'intensité correspondant à trois directions (1, 2 et 3) d'un même plan (image du cryogel pNIPA prise à une profondeur  $z \approx 40\mu\text{m}$ ). La seconde évaluation consiste à faire un balayage en profondeur pour la même direction, ce qui permet de suivre l'évolution en Z de la morphologie des parois des macropores. La figure III.17 montre les profils d'intensité suivant une direction donnée pour une pile d'images du pNIPA à des profondeurs situées entre  $70\mu\text{m}$  et  $90\mu\text{m}$ .

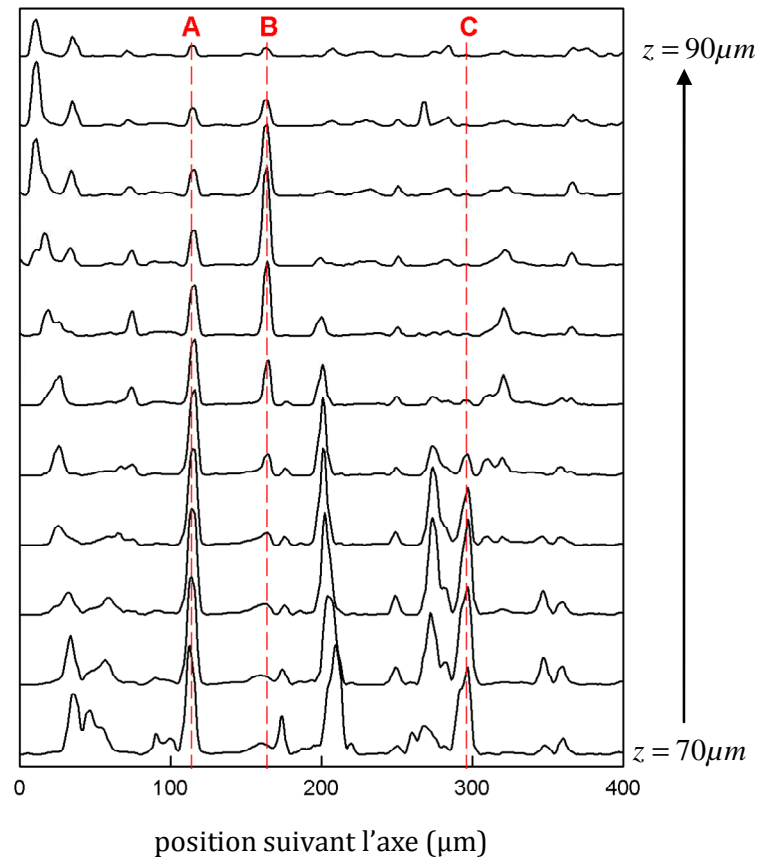


**Figure III. 16** Exemple de variation du profil d'intensité (contraste) suivant plusieurs directions dans le même plan x-y à une profondeur donnée (z constante) correspondant à l'image de gauche qui est celle du cryogel pNIPA prise avec un objectif  $\times 20$ .

L'évolution du niveau du gris (contraste) d'une image à l'autre suivant la figure III.17 permet de noter les points suivants :

- Cas de la ligne A : le pic correspond à la présence d'une paroi dont le contraste diminue avec la profondeur. Ceci est dû d'une part à la diminution progressive du volume de la paroi sondée par le laser donc à la diminution de la quantité de colorant sondée et d'autre part, à une diffusion plus importante de la lumière de fluorescence, car le volume de la paroi se trouvant au dessus du point de focalisation augmente et devient un obstacle pour la lumière de fluorescence rétrodiffusée.
- Cas de la ligne B : La figure montre l'apparition d'une paroi. Dans ce cas, le contraste augmente car le volume sondé, donc la quantité de colorant sondée par le laser, augmente au fur et à mesure qu'on pénètre dans la paroi, les pertes par diffusion étant compensées par cette augmentation. Cependant, à une certaine profondeur, on observe un maximum avant que le contraste ne commence à décroître pour les mêmes raisons que le cas A.
- Cas de la ligne (C) : on montre presque la même chose que pour le cas (A), mais avec un effet de diffusion plus important. Nous notons que nous avons gardé la même intensité du laser d'excitation en fonction de la profondeur. Il est néanmoins

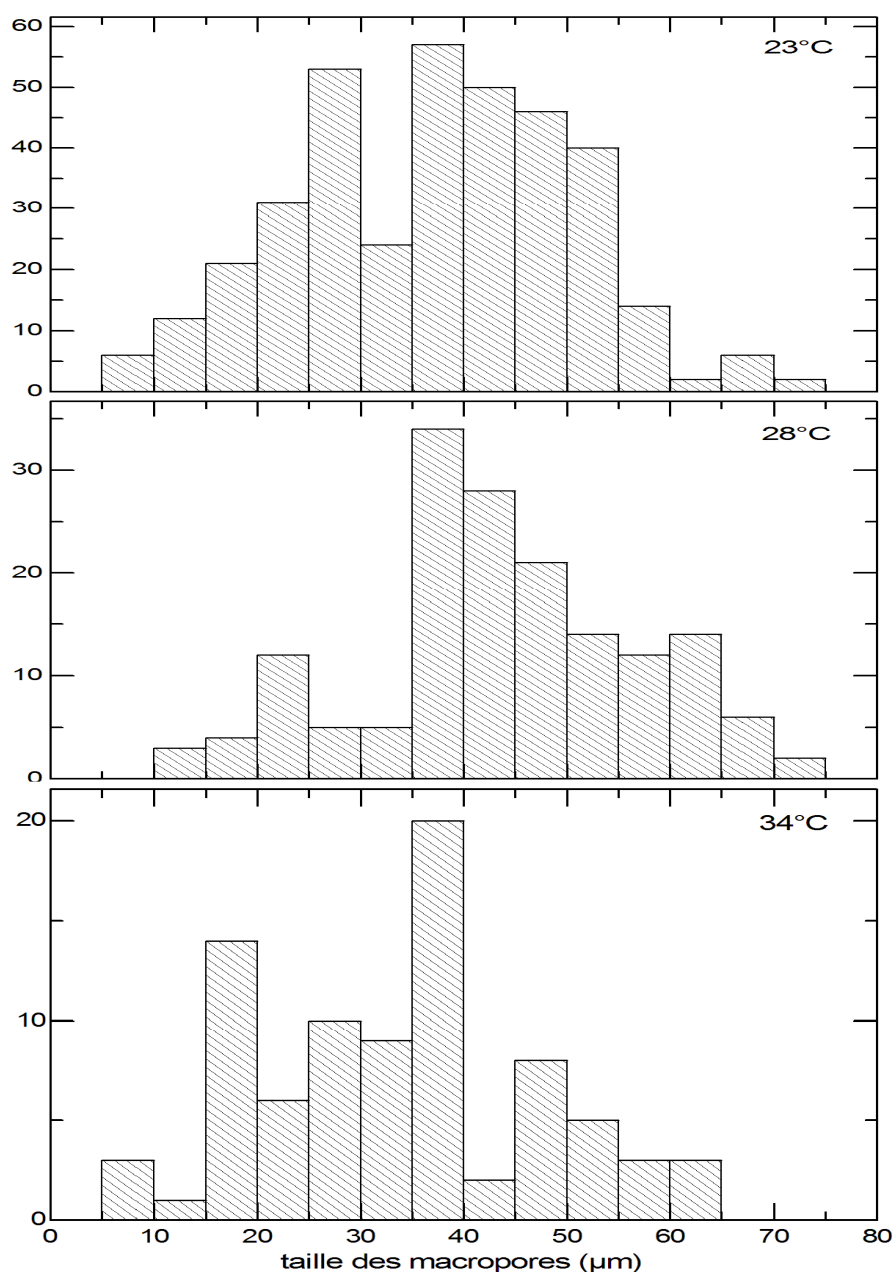
souhaitable de compenser les effets de pertes par diffusion en augmentant légèrement cette intensité d'excitation [Vérant 2008].



**Figure III. 17** Exemple de variation en  $z$  du profil d'intensité (contraste) suivant une direction donnée sur des plans parallèles  $x$ - $y$ : cas du cryogel pNIPA entre  $z \approx 70\mu\text{m}$  et  $z \approx 90\mu\text{m}$  avec un pas de  $2\mu\text{m}$ . Pour les discerner, les courbes sont décalées suivant l'axe des ordonnées.

La figure III.18 montre les histogrammes présentant la distribution de la taille des macropores du cryogel pNIPA pour les trois températures précédentes ( $23^\circ\text{C}$ ,  $28^\circ\text{C}$  et  $34^\circ\text{C}$ ). On constate qu'à  $23^\circ\text{C}$ , la forme de la distribution est quasi-gaussienne avec un maximum correspondant à une taille située entre  $35$  et  $40\mu\text{m}$ . Cette valeur du maximum ne change pas à  $28^\circ\text{C}$  mais on peut remarquer que la forme de la distribution est asymétrique car les pores de faibles tailles ont presque disparu. Cela affecte la valeur moyenne de la taille des pores qui augmente légèrement puisqu'elle passe de  $38\mu\text{m}$  pour  $T = 23^\circ\text{C}$  à  $42\mu\text{m}$  pour  $T = 28^\circ\text{C}$ . On peut dire que le dégonflement linéaire de l'échantillon entre ces deux valeurs n'est pas dû uniquement au faible rétrécissement des parois mais aussi à la réduction des pores de faible taille. Ces derniers se trouvent entre des parois proches les unes des autres et leur contraction entraîne le fusionnement des micropores.

A la température de  $34^\circ\text{C}$ , le cryogel se contracte et l'histogramme s'étale sur un domaine moins large que celui à  $23$  ou  $28^\circ\text{C}$ . Le maximum de la courbe demeure quasi inchangé ( $35 - 40\mu\text{m}$ ), mais la moyenne diminue à  $33\mu\text{m}$  à cause du rétrécissement des pores de plus grande taille.



**Figure III. 18** Histogrammes de distribution de la taille des macropores (nombre de macropores en fonction de leurs tailles) du cryogel pNIPAA pour différentes températures.

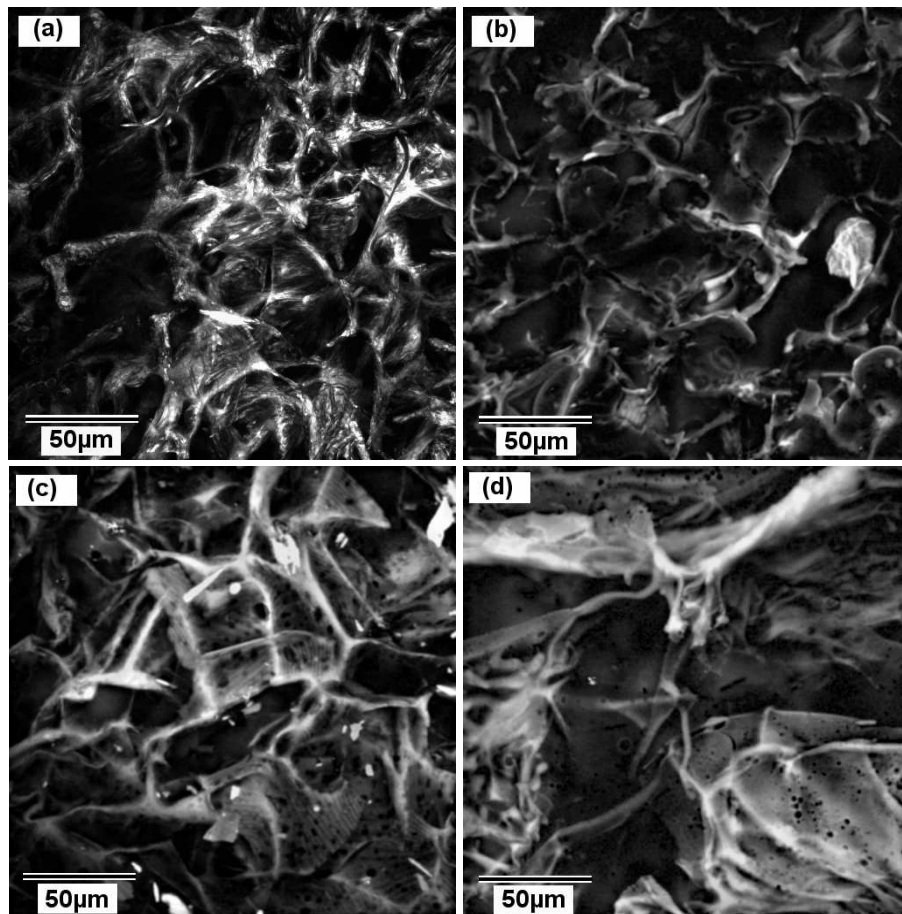
Comme on le constate sur la figure II.5 (chapitre II), le taux de gonflement à 23°C est d'environ 8 et diminue à 2.5 à 34°C, ce qui donne un rapport de  $\approx 3.2$ . Cette valeur est voisine de celle du taux de rétrécissement de l'épaisseur des parois pour les mêmes températures qui est estimé à 3. Ces valeurs justifient le lien existant entre l'échelle microscopique et l'échelle macroscopique des changements structuraux du cryogel pNIPAA.

### 3.2 STRUCTURE MACROPOREUSE DES CRYOGELS DE POLYMERES pHEMA-LLA-D ET DES COPOLYMERES coNIPAA-60/40, coNIPAA-40/60

Nous étudions dans ce paragraphe l'effet sur la structure des cryogels de la copolymérisation du pNIPAA avec le pHEMA-LLA-D. Nous nous intéressons à deux types de copolymères le coNIPAA-60/40, coNIPAA-40/60 (décrits dans le chapitre II). A titre comparatif

nous avons aussi étudié le cryogel de pHEMA-LLA-D seul. Notons que nos expériences ont été réalisées dans les mêmes conditions de température ( $T = 23^{\circ}\text{C}$ ).

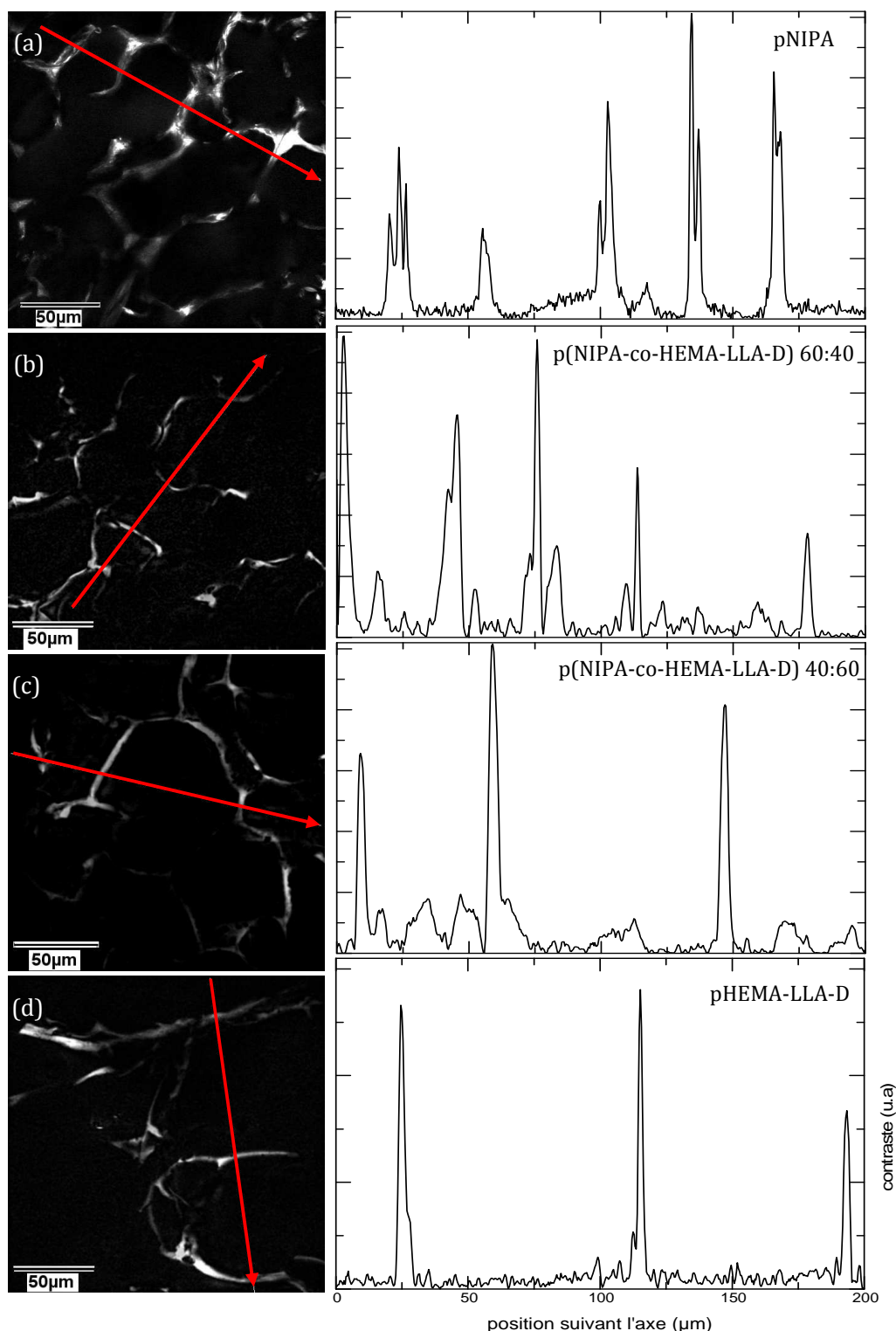
La figure III.19 montre les images 2D obtenues par la projection-z des piles de 100 images en profondeur pour ces quatre échantillons. Ce type d'images permet une visualisation globale de la morphologie de l'échantillon sur une épaisseur de  $200\mu\text{m}$ . L'allure et la structure des parois sont ainsi facilement décrites par une observation directe. En comparant le cryogel pNIPA (Figure III.19(a)) et pHEMA-LLA-D (Figure III.19(d)), on constate que les deux matériaux ont des morphologies assez différentes. Le pNIPA est constitué de parois dont la structure est d'une forme membranaire permettant alors une interconnexion entre les macropores. Comme on l'a déjà mentionné dans la partie précédente, ces parois présentent des hétérogénéités structurale ou chimique qui se manifestent sur l'image par des zones plus aux moins lumineuses. Quant au cryogel pHEMA-LLA-D, et contrairement au pNIPA, il est constitué de parois plus lisses et plus étalées qui enveloppent ainsi des macropores de plus grande taille. Ces parois présentent des trous micrométriques permettant une interconnexion entre les macropores.



**Figure III. 19** Images 3D représentant une projection-z des 100 images 2D prises en profondeur par microscopie biphotonique sur des cryogels : pNIPA (a), p(NIPA-Co-HEMA-LLA-D)60/40 (b), p(NIPA-Co-HEMA-LLA-D)40/60 (c) et pHEMA-LLA-D(d).

La cryo-copolymérisation conduit à des structures intermédiaires suivant les concentrations des deux polymères. Comme on peut le remarquer sur les images (b) et (c) de la figure III.19, l'augmentation de la concentration du pHEMA-LLA-D s'accompagne d'un effet de "lissage"

des parois des macropores avec l'apparition de micro-trous pour coNIPA-40/60. Cependant, la structure du réseau polymérique de ces échantillons, est semblable à celle du cryogel pNIPA.



**Figure III. 20** À droite, images 2D en profondeur des cryogels : pNIPA (a), p(NIPA-Co-HEMA-LLA-D)60/40 (b), p(NIPA-Co-HEMA-LLA-D)40/60 (c) et pHEMA-LLA-D(d). À gauche, le profil d'intensité suivant l'axe tracé sur les images correspondantes.

L'effet de la présence du polymère pHEMA-LLA-D sur la structure des cryogels de copolymère est visible sur l'épaisseur des parois et la taille des macropores. Comme cela a déjà été fait pour le pNIPA en fonction de la température, la méthode d'analyse consiste à tracer les profils d'intensité suivant différentes directions sur des images 2D. La figure III.20 montre des images 2D prises à une certaine profondeur pour les quatre échantillons. Elle montre aussi les profils d'intensité suivant l'axe tracé correspondant à chaque image. Nous confirmons ainsi ce que nous avons constaté qualitativement dans le paragraphe précédent :

— L'épaisseur des parois du cryogel pHEMA-LLA-D estimée à  $(6 \pm 2)\mu\text{m}$  est donc deux fois plus faible que celle du pNIPA. Pour les deux autres cryogels, on constate que plus la concentration du pHEMA-LLA-D est importante plus l'épaisseur des parois est faible.

— L'allure des pics est d'autant moins inégale que la concentration en pHEMA-LLA-D est élevée. La forme de ces pics décrit l'état correspondant aux hétérogénéités dans les parois. De ce fait, la présence du pHEMA-LLA-D permet une homogénéisation du gel constituant les parois.

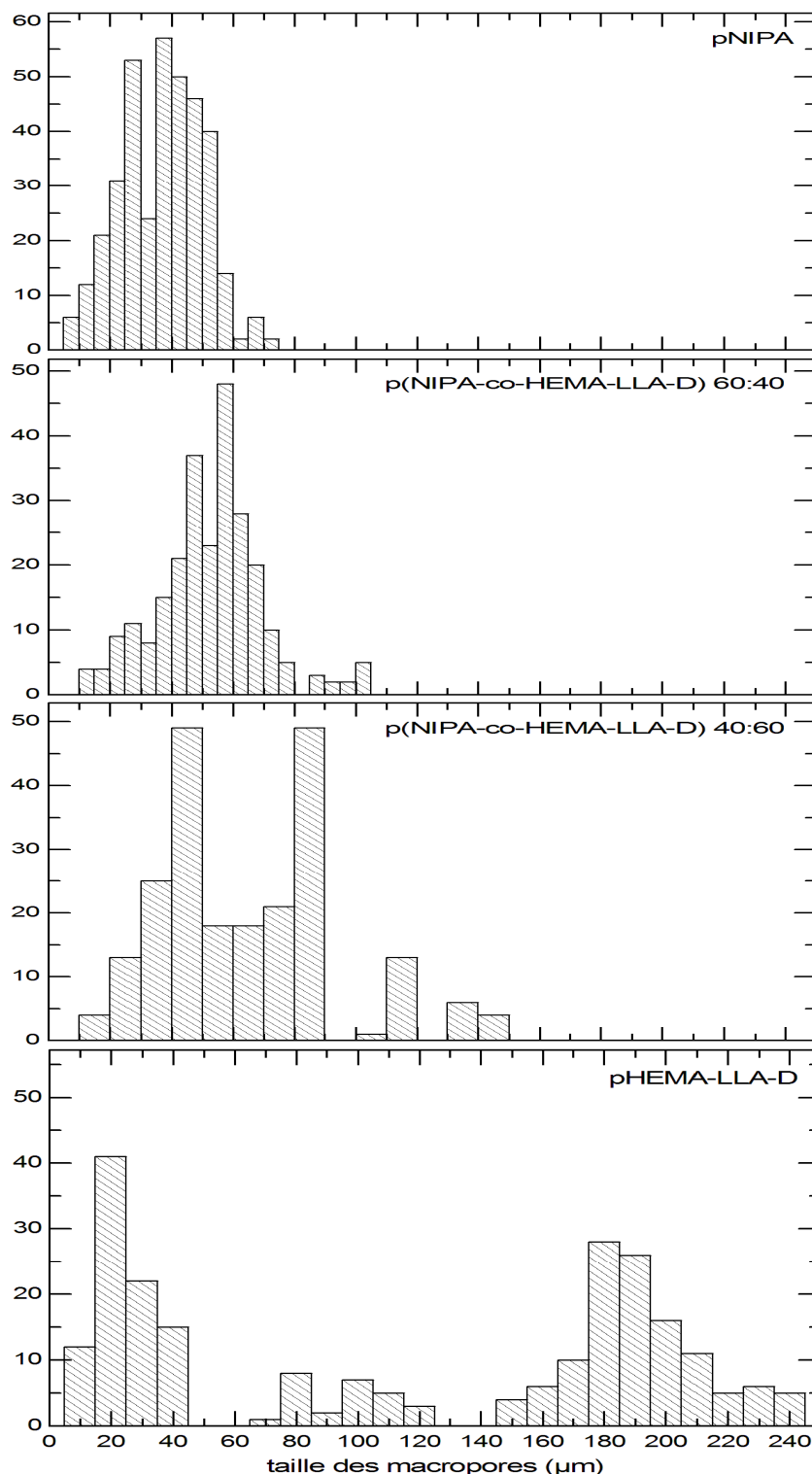
— La taille des macropores paraît nettement plus grande dans le cryogel pHEMA-LLA-D que dans le pNIPA. Cette taille augmente avec la concentration en pHEMA-LLA-D.

Les distributions des tailles des macropores des cryogels de copolymère coNIPA-60/40, coNIPA-40/60 et du pHEMA-LLA-D sont comparées à celle du pNIPA sur la figure III.21. Notons que l'histogramme (pNIPA) de cette figure est le même que celui de la figure III.18 correspondant au cryogel pNIPA à la température de  $23^\circ\text{C}$ . Suivant leur taille, le nombre total de macropores pris en compte dans cette analyse statistique diffère d'un échantillon à l'autre. Il est de l'ordre de 400 pour le pNIPA et de 250 pour le pHEMA-LLA-D. Sur la figure III.21, tous les histogrammes vont jusqu'à des tailles de macropores de  $250\mu\text{m}$  pour permettre une comparaison visuelle entre ces quatre distributions.

Ces histogrammes confirment que la cryopolymérisation du pNIPA développe des macropores nettement plus petits que ceux du cryogel pHEMA-LLA-D. En effet, contrairement au pNIPA pour lequel on observe une monodispersion de la courbe de distribution dont la taille maximale des macropores ne dépasse pas  $(70 \pm 5)\mu\text{m}$  avec un maximum situé à  $(37.5 \pm 2.5)\mu\text{m}$ , le cryogel pHEMA-LLA-D présente une distribution bimodale montrant le développement de deux type de macropores : (i) ceux de faible taille dont le maximum de la distribution correspond à une taille de  $(25 \pm 5)\mu\text{m}$  et (ii) ceux de plus grande taille dont le maximum est centré à  $(185 \pm 5)\mu\text{m}$ . L'image de la figure III.19 (d), montre que les pores de faible taille se situent au niveau de la surface des parois et se comportent comme des « micro-cavités » [Chalal 2009]. Nous notons que la largeur des colonnes dans les courbes de distribution suit l'incertitude des mesures sur la taille des macropores. Cette incertitude est de  $5\mu\text{m}$  pour le pNIPA et  $10\mu\text{m}$  pour le pHEMA-LLA-D.

Pour les cryogels des copolymères coNIPA-60/40, coNIPA-40/60, les distributions de taille de leurs macropores présentent des situations intermédiaires entre les cryogels pNIPA et pHEMA-LLA-D. Nous confirmons que la présence du pHEMA-LLA-D dans la

cryopolymérisation du pNIPA facilite le développement de macropores de plus grande taille. On constate que la taille des macropores s'étale de  $(105 \pm 10) \mu\text{m}$  pour un rapport de concentration de 60/40 à  $(140 \pm 10) \mu\text{m}$  pour le rapport 40/60.



**Figure III. 21** Histogrammes de distribution de la taille des macropores (nombre de macropores en fonction de leurs tailles) des différents cryogels. Effet de la cryopolymérisation du pNIPA avec le pHEMA-LLA-D sur la taille et la structure des macropores.



La concentration du pNIPA a donc un effet dans la largeur des macropores lors d'une copolymérisation. Cet effet a déjà été montré par d'autres expériences de mesure de la porosité. Les courbes de gonflement des échantillons de cryogels en fonction de la concentration du pNIPA ont montré un taux de gonflement plus élevé à plus faible concentration du pNIPA et l'imagerie par résonance magnétique nucléaire (iRMN) a révélé une porosité plus élevée dans les mêmes cas. La présence du pHEMA-LLA-D dans les cryogels utilisés dans notre cas donne des surfaces de parois très étalées qui enveloppent des macropores de plus grande taille. Nous notons aussi que la concentration des agents de réticulation a aussi un effet sur la structure des parois et la morphologie globale de gels macroporeux.

## RESUME ET CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons utilisé la microscopie de fluorescence par absorption à deux photons (microscopie biphotonique) pour l'étude structurale à l'échelle macroscopique allant du micromètre à plusieurs dizaines voire de centaines de micromètres, des cryogels à base de pNIPA. Le choix du colorant est un paramètre important pour l'imagerie de ce type de milieu. La sulforhodamine B (SRB) s'avère le colorant le plus adéquat. L'analyse des images ainsi obtenues a permis de faire une étude quantitative de l'épaisseur des parois de cryogels et de la distribution de taille des macropores qui le constituent.

Nous avons mené une étude systématique qui consiste à suivre l'évolution structurale (taille des macropores et épaisseur des parois) des cryogels de pNIPA en fonction de la température d'une part et d'autre part en fonction du taux de copolymérisation avec le pHEMA-LLA-D (coNIPA-60/40 et 40/60). Nous avons obtenus les résultats suivants :

- L'épaisseur des parois du cryogel pNIPA diminue de  $(12 \pm 2)\mu\text{m}$  à la température ambiante  $23^\circ\text{C}$ , à  $(4 \pm 2)\mu\text{m}$  à  $34^\circ\text{C}$ , au dessous de la température de transition de volume. Cependant, la taille des macropores n'est pas très affectée par la réduction de la taille des parois. Elle diminue en moyenne de  $38\mu\text{m}$  pour  $T = 23^\circ\text{C}$ , à  $33\mu\text{m}$  pour  $T = 34^\circ\text{C}$ . Ces résultats sont en accord avec la variation du taux de gonflement ( $Sr$ ) qui diminue d'un facteur de 3.5 entre les deux températures.
- Les images du cryogel pNIPA montrent des hétérogénéités structurales à l'échelle de la paroi. Ces dernières sont attribuées à des fluctuations de concentration de polymère constituant le gel.
- La microscopie biphotonique montre aussi l'effet de la copolymérisation du pNIPA avec le pHEMA-LLA-D. L'augmentation de la concentration du pHEMA-LLA-D lors de la polymérisation du pNIPA, conduit à l'obtention des cryogels ayant des parois à la fois plus lisses (réduction des hétérogénéités spatiales) et plus fine avec des macropores de plus en plus larges. Quantitativement, la courbe de distribution de la taille des macropores des cryogels coNIPA-60/40 s'étale jusqu'à  $(105 \pm 10)\mu\text{m}$  et  $(140 \pm 10)\mu\text{m}$  pour coNIPA-40/60 alors que la taille des macropores du pNIPA seul ne dépasse pas  $(70 \pm 5)\mu\text{m}$ . A titre comparatif, le cryogel à base du pHEMA-LLA-D



seul, présente une structure macroporeuse dont la taille des macropores peut atteindre  $(240 \pm 10)\mu m$  et dont l'épaisseur des parois à l'état gonflé n'est que de  $(6 \pm 2)\mu m$ .

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Brakenhoff 1996] G.J. Brakenhoff, M. Müller and R.I. Ghauharali., *Journal of Microscopy*, 183, 140, 1996.
- [Centonze 1998] V.E. Centonze and J.G. White., *Biophysical Journal*, 75, 2015, 1998.
- [Chalal 2009] M. Chalal, F. Ehrburger-Dolle, I. Morfin, J.-C. Vial, M.-R. Aguilar de Armas, J. San Roman, N. Bolgen, E. Piskin, O. Ziane and R. Casalegno., *Macromolecules*, 42, 2749, 2009.
- [Denk 1990] W. Denk, J.H.Strickler and W.W. Webb., *Science*, 248, 73, 1990.
- [Göpper-Mayer 1931] M. Göpper-Mayer., *Ann. Phys.*, **9**, 273, 1931.
- [Guiot 2001] E. Guiot, “Microscopie de fluorescence sous excitation à deux photons: application à des études de corrélation et de déclin de fluorescence en milieu biologique”. Thèse de doctorat, 2001.
- [Hirokawa 1999] Y. Hirokawa, H. Jinnai, Y. Nishikawa, T. Okamoto and T. Hashimoto., *Macromolecules*, 32, 7093, 1999.
- [Hirokawa 2008] Y. Hirokawa, T. Okamoto, K. Kimishima, S. Koizumi, K. Aizawa and T. Hashimoto., *Macromolecules*, 41, 8210, 2008.
- [Hu 2001] Z. Hu, C. Wang, Y. Chen, X. Zhang, Y. Li, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 39, 2168, 2001.
- [Huault 2006] T. Huault, DEA Report 2006, [http://www-lsp.ujf-grenoble.fr/IMG/html/rapport\\_Thomas.html](http://www-lsp.ujf-grenoble.fr/IMG/html/rapport_Thomas.html)
- [Kaiser 1961] W. Kaiser and C.G.B. Garrett., *Physical Review Letters*, 7, 229, 1961.
- [Kasnavia 1999] T. Kasnavia, D. Vu and D. A. Sabatini., *Ground Water*, 37, 376, 1999
- [König 1996] K. König, U. Simon and K.J. Halbhuber., *Cellular and Molecular Biology*, 42, 1181, 1996.
- [Lakowicz 1983] J.R. Lakowicz, “Introduction to Fluorescence” in “Principle of Fluorescence”, Plenum Press New-York, Chapitre1, 3-15, 1983.

- [Mertz 2004] J. Mertz., *Current Opinion in Neurobiology*. 14, 610, 2004.
- [Minsky 1957] M. Minsky, “Microscopy apparatus”, US Patent, 3013467, 1957.
- [Minsky 1988] M. Minsky, “Memoir on inventing the confocal scanning microscope”, *Scanning* 10, 128, 1988.
- [Perez 2008] P. Perez, F.M. Plieva, A. Alberto Gallardo, J. San Roman, M.-R. Aguilar, I. Morfin, F. Ehrburger-Dolle, F. Bley, S. Mikhalovsky, I. Y. Galaev and B. Mattiasson., *Biomacromolecules*, 9, 66, 2008.
- [Serduc 2006] Raphaël Serduc, ‘Effets de la radiothérapie par microfaisceaux synchrotron sur la microvascularisation cérébrale saine et tumorale chez la souris’, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier – Grenoble I, 2006.
- [Rubart 2004] M. Rubart., *Circ. Res*, 95, N° 12, 1154, 2004.
- [Terasaky 1995] M. Terasaky and M.E. Dailey, “ Confocal microscopy of living cells”, in the *Handbook of biological confocal microscopy*, J.B. Pawley., Ed Plenum Press New York and London, Chapitre 19, 327, 1995.
- [Vérant 2006] P. Vérant, “Imagerie intravitale par microscopie biphotonique : application à l’étude des effets de la radiothérapie synchrotron par microfaisceaux sur la microvascularisation corticale de la souris”. Thèse de doctorat, 2006.
- [Vérant 2008] P. Vérant, R. Serduc, B. van-der-Sanden, C. Rémy, C. Ricard, J.A. Coles, J.-C. Vial., *J. Biomed. Opt.* 13, 011002, 2008.
- [Vroom 1999] J.M. Vroom, K.J. De Grauw, H.C. Gerritsen, D.J. Bradshaw, P.D. Marsch, G.K. Watson, J.J. Birmingham and C. Allison., *Applied and Environmental Microbiology*, 65, 3502, 1999.
- [Yem 2006] S. Yem, Report Master 2006, <http://www-lsp.ujf-grenoble.fr/IMG/html/SOUNY.html>

# CHAPITRE IV

---

## STRUCTURE MESO ET NANOSCOPIQUE DES CRYOGELS A BASE DE PNIPA : ETUDE PAR LA DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ET AUX GRANDS ANGLES (SAXS ET WAXS)

---

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>91</b>
1.1	Principes théoriques de la diffusion des rayonnements	91
1.2	Diffusion des rayons X aux petits angles	93
1.2.1	Absence de corrélations entre particules identiques : particules isolées	95
—	Petites valeurs de $q$ ( $q \rightarrow 0$ ) : domaine de Guinier	95
—	Grandes valeurs de $q$ ( $q \rightarrow \infty$ ) : domaine de Porod	96
1.2.2	Présence de corrélations entre particules : particules non isolées	96
1.2.3	Cas des gels de polymère	97
<b>2</b>	<b>DISPOSITIF DE MESURE ET TRAITEMENT DES DONNÉES</b>	<b>99</b>
2.1	Dispositif expérimental	99
2.2	Protocole de mesure	100
2.3	ANALYSE DES DONNEES: Determination des courbes $I(q)$	100
2.3.1	Détermination de l'intensité diffusée	100
2.3.2	Détermination du vecteur d'onde de diffusion $q$	101
<b>3</b>	<b>RÉSULTATS ET DISCUSSION</b>	<b>102</b>
3.1	Evolution de la structure du cryogel de pNIPA en-fonction de la température	102
3.1.1	Ajustement des courbes $I(q)$	103
3.1.2	Analyse de la variation des paramètres obtenus par l'ajustement en fonction de la température	109
a)	Paramètres de l'équation d'Ornstein-Zernike $I_{oz}(q) = \frac{I_{oz}^0}{1 + q^2 \xi^2}$	109
b)	Paramètres de l'équation de Voigt	112
c)	Origine du point d'iso-intensité observé pour $T < T_c$	115

d) Paramètres de l'équation de Guinier $I_G(q) = I_G^0 \exp\left[-\frac{R_G^2 q^2}{3}\right]$	115
e) Domaine de Porod $I_p(q) = I_p^0 q^{-p}$	116
<b>3.2 Cryogels de copolymère p(NIPA-CO-HEMA-LLA-D)</b>	<b>117</b>
3.2.1 Comparaison des courbes $I(q)$ obtenues à la température ambiante pour les différents échantillons	117
3.2.2 Influence de la température sur la structure des copolymères	118
<b>RÉSUMÉ ET CONCLUSION</b>	<b>122</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>124</b>

## 1 INTRODUCTION

Nous étudions dans ce chapitre les modifications structurales à des échelles méso et nanoscopiques dans les parois de cryogels en fonction de la température. Pour cela, nous avons utilisé la technique de diffusion de rayons X aux petits et aux grands angles (SAXS : Small-Angle X-ray Scattering, et WAXS : Wide-Angle X-ray Scattering). Notons que la technique de diffusion de rayons X, ajoutée à celle de la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) sont les méthodes les plus utilisées dans l'étude de la structure allant du nanomètre à quelque centaines de nanomètres [Shibayama 2006]. Cependant, pour les gels transparents, l'échelle peut être étendue à quelques micromètres avec la diffusion de lumière aux petits angles (SALS).

Shibayama et coll. ont étudié d'une manière exhaustive, la transition de volume en fonction de la température dans les gels de pNIPA en utilisant la diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) [Shibayama 1992]. Puis plusieurs travaux ont été effectués en utilisant SAXS ou SANS dans l'analyse structurale et les modifications induites par les effets thermiques dans ce genre de matériau [Liao 1999 ; Norisuye 2003 ; Koizumi 2004 ; Kosik 2007 ; Hirokawa 2008]. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, la vitesse de la transition de volume avec la température est inversement proportionnelle à la taille du gel [Tanaka 1979]. En raison de l'importance de la rapidité du processus dans les applications, les chercheurs se sont intéressés alors à l'étude de la structure de microgels [Kratz 2001 ; Fernandez-Barbero 2002], de gels de colloïdes [Seelenmeyer 2001 ; Karg 2008] et de cryogels. Ces derniers ont un aspect proche des microgels à l'échelle de la paroi et un aspect macrogel à l'échelle macroscopique. Une étude comparative entre la structure des gels et celle des cryogels avait été faite en utilisant une combinaison entre SAXS et WAXS [Perez 2008]. Nous utilisons ainsi cette combinaison pour voir l'évolution structurale de différents cryogels à base de pNIPA en fonction de la température non pas uniquement à l'échelle mésoscopique mais aussi à l'échelle des tailles moléculaires.

### 1.1 PRINCIPES THEORIQUES DE LA DIFFUSION DES RAYONNEMENTS

Les techniques basées sur la diffusion de rayonnements sont des outils essentiels pour la description de la structure des matériaux à des échelles allant du dixième de nanomètre (angström) à quelques dizaines de microns. On distingue trois types de rayonnement dans les expériences de diffusion :

- la diffusion de la lumière.
- la diffusion de rayons X.
- la diffusion de neutrons.

Le processus de la diffusion est commun pour ces trois rayonnements lors de leur interaction avec la matière sauf que la nature des interactions diffère d'un rayonnement à

l'autre. En effet, dans le cas de la diffusion de la lumière, les interactions sont de type moment dipolaire où le champ électrique de l'onde électromagnétique agit sur le moment dipolaire de la molécule, ce qui conduit à une variation d'indice via la susceptibilité électrique du milieu (état de polarisation). Dans le cas des rayons X, ce sont les électrons qui sont responsables de la diffusion alors que pour les neutrons, les interactions sont de type nucléaire ou magnétiques (action sur le moment magnétique des atomes ou molécules).

La diffusion des rayonnements consiste en la déviation du rayonnement de sa trajectoire initiale. Cette diffusion peut être élastique (le photon incident et le photon diffusé ont la même énergie), comme elle peut être inélastique (perte d'énergie). On parle ainsi de la diffusion Raman, Compton, ..., etc. Dans notre cas on ne s'intéresse qu'à la diffusion élastique. L'intensité diffusée suivant une direction donnée, est en lien direct avec la structure et la forme des objets diffusants qui constituent le milieu. Lorsqu'un faisceau monochromatique de longueur d'onde  $\lambda$  est envoyé sur un échantillon, on enregistre l'intensité diffusée en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$ . Il est plus judicieux de décrire le rayonnement diffusé par le vecteur d'onde de diffusion  $\vec{q}$  qui représente la différence entre le vecteur d'onde de l'onde incidente  $\vec{k}_i$  et celui de l'onde diffusée  $\vec{k}_d$  dont les modules sont égaux (Figure IV.1). Le module de  $\vec{q}$  s'écrit alors comme suit :

$$q = \|\vec{k}_i - \vec{k}_d\| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{IV.1})$$

L'intensité de rayonnement diffusée représente le flux de rayonnement qu'on peut détecter suivant la direction de  $\vec{q}$ . Elle s'écrit comme le carré de l'amplitude diffusée  $A(\vec{q})$  :

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q})A^*(\vec{q}) \quad (\text{IV.2})$$

où  $A^*(\vec{q})$  est le complexe conjugué de l'amplitude  $A(\vec{q})$ .

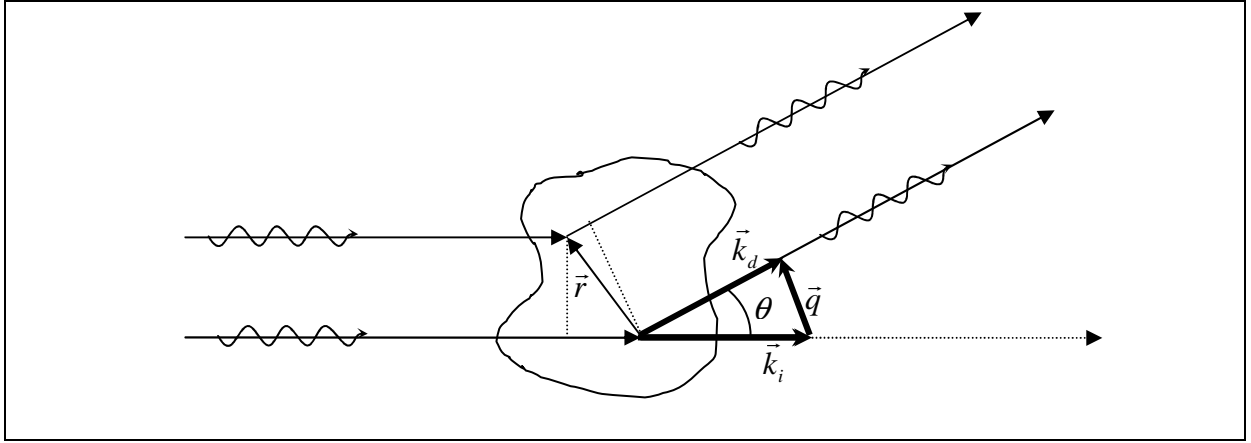
L'amplitude  $dA(\vec{q})$  diffusée par un volume infinitésimal  $dV$  s'écrit comme la somme de toutes les amplitudes des particules diffusantes en multipliant par un terme de déphasage ( $\exp(-i\vec{q}\vec{r})$ ) :

$$dA(\vec{q}) = C_e \rho(\vec{r}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}) dV \quad (\text{IV.3})$$

où  $C_e$  est l'amplitude diffusée par chaque centre diffuseur qui dépend de la nature des particules diffusantes.  $\rho(\vec{r})$  représente la densité de centres diffuseurs à la position  $\vec{r}$  (dans le cas des rayons X, cela représente la densité électronique) :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 + \Delta\rho(\vec{r}) \quad (\text{IV.4})$$

$\Delta\rho(\vec{r})$  représente les fluctuations de densité au point  $\vec{r}$  et  $\rho_0$  la densité moyenne du milieu.



**Figure IV. 1** Schéma de principe de la diffusion de rayonnement

On peut remarquer que  $\rho(\vec{r})dV$  représente le nombre total de particules diffusantes dans l'élément de volume  $dV$ . En négligeant le terme de Dirac centré à l'origine des vecteurs de diffusion  $\vec{q}$ , on écrit l'expression de l'intensité diffusée comme suit:

$$I(\vec{q}) = C_e^2 \int_V \int_V \Delta\rho(\vec{r})\Delta\rho(\vec{r}')\exp[-i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}')]dVdV' \quad (\text{IV.5})$$

En posant  $(\vec{x} = \vec{r}-\vec{r}')$  et en définissant la fonction d'autocorrélation (ou fonction de Patterson) qui s'écrit comme suit :

$$g(\vec{x}) = \int_V \Delta\rho(\vec{r}')\Delta\rho(\vec{r}'+\vec{x})dV' \quad (\text{IV.6})$$

On remarque que l'intensité diffusée représente la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation :

$$I(\vec{q}) = C_e^2 \int_V g(\vec{x})\exp[-i\vec{q}\vec{x}]dV \quad (\text{IV.7})$$

Dans le cas d'un milieu isotrope, l'intensité diffusée est la moyenne sur toutes les orientations dans l'espace :

$$I(q) = C_e^2 \int_0^\infty 4\pi x^2 g(x) \frac{\sin qx}{qx} dx \quad (\text{IV.8})$$

## 1.2 DIFFUSION DES RAYONS X AUX PETITS ANGLES



La diffusion de rayonnement aux petits angles permet l'étude structurale des matériaux pour des petites valeurs du vecteur d'onde de diffusion  $\vec{q}$  (dans l'espace réciproque) ce qui correspond à plus grande échelle par rapport à la taille atomique ou moléculaire dans l'espace réel. Dans le cas des rayons X, la longueur d'onde  $\lambda$  est de l'ordre de l'angström et l'échelle des objets sondés, s'étend à quelques dizaines de nanomètres. La constante  $C_e$  des équations précédentes, représente l'intensité diffusée par un électron et s'écrit comme suit [Espinat 1992]:

$$C_e^2 = \frac{e^4}{m^2 c^4} \left( \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \right) \quad (\text{IV.9})$$

Pour la diffusion aux petits angles,  $\theta$  est petit d'où :  $C_e = e^2/mc^2$ .

Pour écrire l'intensité diffusée en faisant apparaître tous les paramètres du milieu (volume, forme et fluctuation de densité des particules diffusantes), on a introduit la fonction de corrélation normée par rapport à  $g(x=0)$ :

$$g_0(x) = \frac{g(x)}{V \langle \Delta\rho^2 \rangle} \quad (\text{IV.10})$$

$\langle \Delta\rho^2 \rangle$  représente la moyenne du carré des fluctuations de densité du milieu et  $V$  le volume diffusant. Dans le cas d'un milieu constitué de deux phases séparées (comme une solution de colloïdes), l'une de densité  $\rho_1$  (colloïde) et l'autre de densité  $\rho_2$  (solvant), sachant que les fractions volumiques de l'une et de l'autre sont respectivement  $\phi_1$  et  $\phi_2 = 1 - \phi_1$ , la moyenne des fluctuations de densité du système est alors :

$$\langle \Delta\rho^2 \rangle = (\rho_1 - \rho_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (\text{IV.11})$$

La quantité  $(\rho_1 - \rho_2)^2$  est appelée "terme de contraste". L'intensité diffusée est d'autant plus élevée que ce terme de contraste est grand. Dans nos expériences sur les gels macroporeux nous allons voir que le terme de contraste du système eau-polymère est moins élevé que celui du système air-polymère (gel sec).

Dans ce cas l'expression de l'intensité diffusée s'écrit:

$$I(q) = V \langle \Delta\rho^2 \rangle C_e^2 F(q) \quad (\text{IV.12})$$

avec,

$$F(q) = \int_0^\infty 4\pi x^2 g_0(x) \frac{\sin qx}{qx} dx \quad (\text{IV.13})$$

La fonction  $F(q)$  contient des informations très importantes et sa connaissance permet de déduire la taille et la forme des particules diffusantes.

Le cas le plus simple à traiter, est celui des systèmes dilués pour lesquels les particules sont isolées. En effet, dans ce cas, il n'existe aucune corrélation entre particules et l'intensité totale diffusée est la somme des intensités diffusées par chacune des particules constituant le volume irradié.

### *1.2.1 ABSENCE DE CORRELATIONS ENTRE PARTICULES IDENTIQUES : PARTICULES ISOLEES*

Une solution de particules très diluée peut être définie comme un système dont les corrélations interparticulaires sont absentes. La diffusion aux petits angles dans cette approximation permet d'avoir des informations sur la taille, le volume ou la masse moléculaire des particules diffusantes. Cependant pour aboutir à ces grandeurs, il est nécessaire de connaître au préalable le terme de contraste ou plus exactement la densité des particules. Ceci peut se faire en changeant la nature du solvant (choisir un solvant de densité égale à celle des particules pour annuler le terme de contraste). En connaissant la forme des particules diffusantes, on peut alors calculer la fonction  $F(q)$ , puis déduire leurs tailles à partir des courbes de diffusion. Cependant, les courbes de diffusion peuvent donner des résultats tout à fait semblables pour des géométries complètement différentes. On définit ainsi des domaines de diffusion pour lesquels un changement de régime de diffusion donne l'information sur la taille de la particule. Deux cas limites sont alors traités:

— *PETITES VALEURS DE  $q$  ( $q \rightarrow 0$ ): DOMAINE DE GUINIER*

Pour les petites valeurs de  $q$  et donc les grandes valeurs de  $x$ , l'intensité diffusée a l'allure d'une gaussienne appelée fonction de Guinier (lorsque la distribution des tailles des particules est large). Son expression est écrite, en développant le terme  $(\sin qx/qx)$  sous forme d'un développement limité:

$$I(q) = I(0) \exp\left(-\frac{q^2 R_G^2}{3}\right) \quad (\text{IV.14})$$

$R_G$  est appelé rayon de giration de la particule diffusante. Il est lié essentiellement à la forme et la géométrie de la particule en question. Le cas le plus fréquent est celui des particules de forme sphérique. Dans ce cas, le diamètre  $d$  est relié à  $R_G$  par la relation  $R_G = 2\sqrt{3/5}$ .

— GRANDES VALEURS DE  $q$  ( $q \rightarrow \infty$ ) : DOMAINE DE POROD

Les grandes valeurs de  $q$  correspondent à des petites valeurs de  $x$ . On peut écrire la fonction  $g_0(x)$  sous forme d'un développement limité dont l'expression est la suivante [Espinat 1992] :

$$g_0(x) = 1 - \frac{S_{1,2}}{\phi_1 \phi_2 V} x + \dots \quad (\text{IV.15})$$

$S_{1,2}$  est la surface des particules diffusantes (l'aire séparant les deux phases du système ou interface). L'intensité diffusée est due à l'interface et s'écrit sous la forme suivante:

$$I(q) \approx C_e^2 (\rho_1 - \rho_2)^2 \frac{S_{1,2}}{V} \frac{2\pi}{q^4} \quad (\text{IV.16})$$

Cette expression montre que l'intensité diffusée varie comme une loi de puissance en  $q^{-4}$  correspondant au domaine de Porod. Ce domaine est d'autant observable que le terme de contraste est très important, en d'autres termes la différence de densité est grande.

### 1.2.2 PRESENCE DE CORRELATIONS ENTRE PARTICULES : PARTICULES NON ISOLEES

Dans le cas où les particules ne sont plus isolées, l'amplitude totale diffusée n'est plus égale à la somme des amplitudes diffusées par chacune des particules. Il faut tenir compte du terme d'interaction qui joue sur le déphasage entre les rayonnements diffusés. On peut décomposer l'intensité totale en deux termes comme suit :

$$I(q) = \sum_{i=1}^N a_i^2(\vec{q}) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i=1}^N \langle a_i(\vec{q}) a_j^*(\vec{q}) \exp(-i\vec{q}\vec{r}_{ij}) \rangle \quad (\text{IV.17})$$

$a_i(\vec{q})$  représente l'amplitude de l'onde diffusée par chaque particule. Le premier terme de droite de cette équation correspond donc à la diffusion sans effet corrélation (déjà décrit dans le paragraphe précédent) et le second terme contient les effets de corrélation entre deux particules ( $i$  et  $j$ ) distantes de  $r_{ij}$  (défini précédemment comme  $x$ ). Notons que les sommations sont faites sur l'ensemble des particules  $N$  constituant le volume diffuseur. Pour simplifier, nous prenons le cas d'un potentiel à symétrie sphérique tout en supposant que les particules sont identiques et forment un milieu isotrope. L'équation précédente s'écrit comme le produit de deux fonctions :

$$I(q) = F(q)S(q) \quad (\text{IV.18})$$

—  $F(q) = Na^2(q)$  : terme de diffusion des particules seules (sans interaction interparticulaires).

—  $S(q) = \left[ 1 - \frac{N}{V} \int_0^\infty 4\pi(1 - P(x)) \frac{\sin(qx)}{qx} x^2 dx \right]$  : facteur de structure mettant en évidence la corrélation spatiale.

On a introduit la fonction de corrélation de paire  $(1 - P(x))$  où  $P(x)$  est la fonction de distribution radiale qui détermine la probabilité de trouver deux particules distantes de  $x$ . Cette fonction renferme les informations sur la structure du milieu diffuseur. Toute la problématique se résume alors à la détermination de la fonction  $P(x)$ . Dans le cas de solutions diluées, des interactions simples de type “cœur dur” sont utilisées pour calculer le facteur de structure  $S(q)$ . Lorsque les solutions sont plus concentrées ou dans le cas des gels, les potentiels d’interactions sont déterminés par des mécanismes basés sur la thermodynamique statistique décrits par la fonction d’Ornstein-Zenike (OZ).

### 1.2.3 CAS DES GELS DE POLYMERE

Comme nous l’avons décrit dans le chapitre I, un gel de polymère est un ensemble de chaînes réticulées gonflés dans un solvant. Cette composition donne des spectres de diffusion de rayonnement constitués de plusieurs contributions et leur étude structurale avec les techniques de diffusion devient très difficile à analyser. Cependant, la structure des gels est semblable à celle des solutions de polymères en régime semi-dilué [de Gennes 1979].

La structure des solutions de polymères est très largement étudiée par la diffusion de différents types de rayonnements (diffusion de la lumière, SAXS et SANS) [Shibayama 1992]. L’intensité diffusée par un polymère dans un solvant peut s’écrire sous forme de deux contributions :

$$I(q) = C_e \left( \frac{(\rho - \rho_s)^2}{Ad^2} \right) (cM_w P_1(q) - c^2 A P_2(q)) \quad (\text{IV.19})$$

où  $d$  est la densité du polymère,  $c$  la concentration en polymère dans la solution,  $M_w$  la masse moléculaire de la chaîne et  $A$  le nombre d’Avogadro. La première contribution tient compte des interactions intrachânes liées aux groupements de monomères dans une chaîne via la fonction  $P_1(q)$ . La seconde représentée par  $P_2(q)$ , correspond aux interactions interchaînes (interparticules).

Dans le cas d’une solution diluée, les interactions entre polymères sont faibles et la fonction  $P_1(q)$  est donnée par Debye sous la forme suivante [Espinat 1992] :

$$P_1(q) = \frac{2}{(R_g q)^2} [\exp(-R_g q) - 1 + R_g q] \quad (\text{IV.20})$$

On peut distinguer trois domaines :

- Un domaine de Guinier pour les faibles valeurs de  $q$  ( $R_g q < 1$ ).
- Un domaine intermédiaire pour  $1/R_g < q < 1/l$  :  $l$  est appelé longueur de persistance qui correspond à la longueur du plus petit élément linéaire et rigide de la chaîne.
- Un domaine pour les plus grandes valeurs de  $q$  ( $q > 1/l$ ) : l'intensité diffusée varie en  $q^{-1}$ . Elle correspond à la diffusion des petits éléments linéaires et semblables à des bâtonnets de longueur  $l$ .

Dans le cas d'une solution concentrée (semi-diluée), la fonction  $P_2(q)$  n'est plus négligeable et l'étude devient plus complexe. Flory et de Gennes ont introduit la notion de 'blob' formé de groupements de monomères dans un bon solvant (chapitre I). Cette notion permet de définir la taille des domaines qui limitent l'interaction entre une chaîne et une autre. Nous rappelons que les blobs représentent les fluctuations de densité ou de concentration qui sont spatialement corrélées dans un domaine de taille  $\xi$ . En d'autres termes,  $\xi$  définit tout simplement une longueur de corrélation. En outre, la fonction de corrélation ou de distribution de distances dans un milieu constitué de chaînes de polymères est décrite par l'équation d'Ornstein-Zernike sous la forme suivante [Bergé 1971]:

$$g(x) = \frac{\exp(x/\xi)}{x} \quad (\text{IV.21})$$

et sa transformée de Fourier donne une intensité diffusée sous la forme d'une lorentzienne qui s'écrit comme suit :

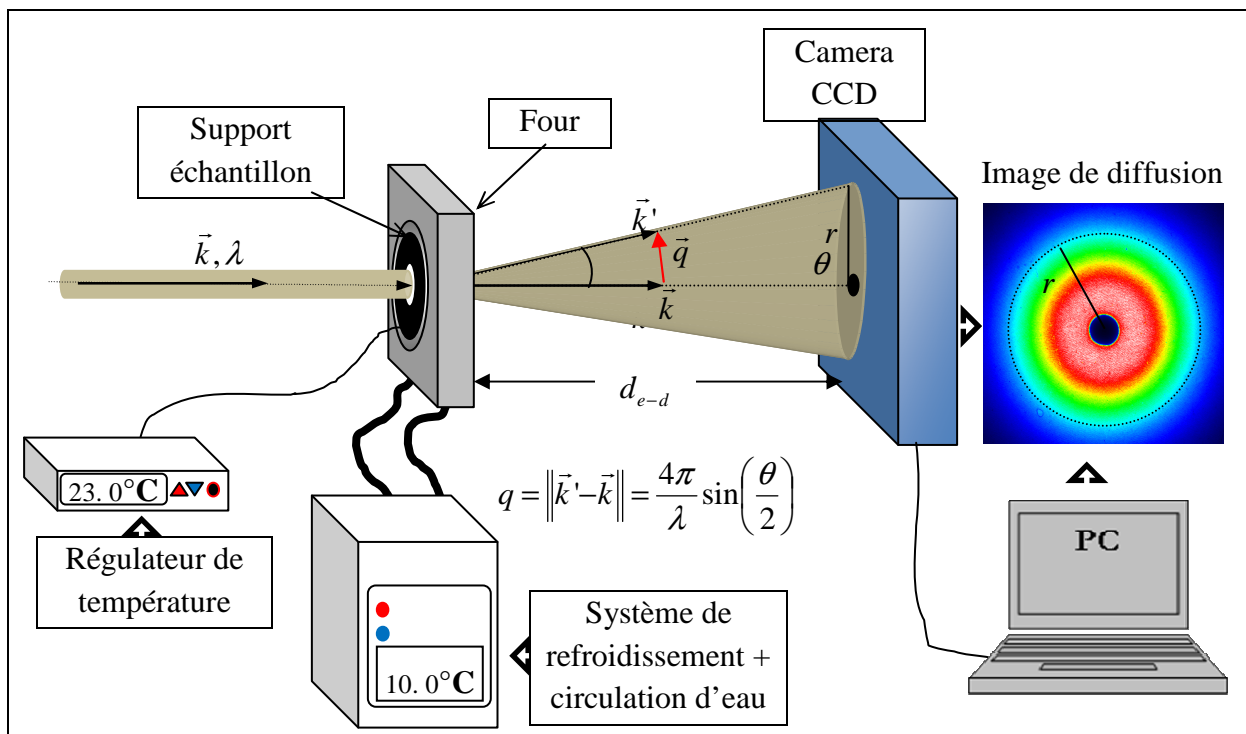
$$I_{oz}(q) \approx \frac{1}{1 + q^2 \xi^2} \quad (\text{IV.22})$$

Les blobs dans un gel sont décrits de la même manière que dans une solution concentrée (semi-diluée). Par conséquent, la distribution d'intensité diffusée par ces composés est décrite par la même expression. Cependant, la seule différence entre les deux systèmes (solution et gel) réside dans l'existence des points de réticulation dans les gels, ce qui conduit à une autre contribution dans les spectres de diffusion dont l'intensité suit une loi de Guinier. Les zones de réticulation sont considérées comme des hétérogénéités dans le système polymérique et leur contribution (répartition spatiale), est décrite indépendamment des chaînes de polymères.

## 2 DISPOSITIF DE MESURE ET TRAITEMENT DES DONNEES

### 2.1 DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Les expériences de diffusion de rayons X sur les cryogels sont réalisées sur la ligne CRG française D2AM (ligne BM2 au synchrotron européen ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) de Grenoble, France. L'énergie des rayons X choisie est de  $16 \text{ keV}$  correspondant à une longueur d'onde  $\lambda = 0.77 \text{ \AA}$ . Le rayonnement diffusé est détecté par une caméra CCD 16 bits à illumination indirecte comprenant  $1340 \times 1300 \text{ pixels}^2$  (Princeton Instruments) refroidie à  $-50^\circ\text{C}$ . La taille de chaque pixel est  $p = 50 \mu\text{m}$ . Cette camera est placée à différentes distances de l'échantillon  $d_{e-d}$ , suivant la valeur souhaitée du domaine de vecteurs d'onde  $q$  (figure IV.2). Dans notre cas, deux séries de mesures sont faites. La première correspond à une distance échantillon-détecteur voisine de  $2.10 \text{ m}$ . Pour la seconde, la distance est de  $0.30 \text{ m}$  environ. La première configuration permet de mesurer l'intensité diffusée dans un domaine de vecteurs d'onde  $q$  compris entre  $0.045$  et  $1.79 \text{ nm}^{-1}$ . La seconde configuration (distance de  $0.30 \text{ m}$ ) permet de mesurer la diffusion aux grands angles (WAXS) dans un domaine de  $q$  compris entre  $0.26$  et  $11.28 \text{ nm}^{-1}$ . Cette procédure de mesure permet de sonder, dans l'espace réel, des domaines de taille  $2\pi/q$  allant de  $0.55$  à  $140 \text{ nm}$  environ. Dans les deux cas, le puits ("beamstop") est un disque de plomb de  $2 \text{ mm}$  de diamètre. Le centre du faisceau est déterminé, pour chaque géométrie, par l'image du faisceau direct (sans puits) dont l'intensité est fortement atténuée par une série de filtres.



**Figure IV. 2** Schéma du dispositif expérimental de diffusion de rayons X (sur ce schéma,  $r$  correspondant à la distance au centre du faisceau exprimée en pixels)

Le support de l'échantillon est une cellule cylindrique en inox fermée par deux fenêtres en mica de  $10\mu\text{m}$  d'épaisseur. L'étanchéité est assurée par un joint torique et l'épaisseur de l'échantillon est limitée à  $1\text{mm}$ . Cette cellule est encastrée dans un four en inox. Le chauffage est assuré par un fil Thermocoax® entourant la cellule et tout le système est en contact avec un circuit de refroidissement en eau permettant ainsi une variation rapide de la température avec une erreur sur sa valeur ne dépassant pas  $0.2^\circ\text{C}$ . Le contrôle de la température se fait par un régulateur de type Eurotherm® et sa mesure se fait par une résistance Pt placée juste à côté de l'échantillon. L'ensemble cellule-four a été élaboré au laboratoire.

## 2.2 PROTOCOLE DE MESURE

A chaque température, cinq séries de mesures de l'intensité diffusée par l'échantillon sont effectuées; la détermination de la durée d'exposition (généralement 30 s) pour chaque image est faite de façon à obtenir un maximum d'intensité par pixel sans atteindre la saturation ( $2^{16}$  Analogic to Digital Units ou ADU); au cours de chaque série de mesure 5 images ("frames") sont enregistrées et additionnées afin d'améliorer la statistique. Le bruit de fond ("dark") est mesuré dans les mêmes conditions temporelles.

Compte tenu du temps de lecture de la caméra CCD (2.5s/image), la durée d'une série de mesures est d'environ 3 minutes et la durée totale des mesures à chaque palier est d'environ 18 minutes. La comparaison entre les séries de courbes 1 à 5, permet de montrer que seules les 2 ou 3 premières sont différentes des dernières. Par conséquent, nous pouvons admettre que l'équilibre thermique est atteint et que le système n'évolue plus au cours de la cinquième série de mesure qui sera considérée dans ce qui suit. La même procédure a été appliquée, à température ambiante, pour la détermination des courbes de diffusion des fenêtres de mica et de l'eau. Ces différentes séries de mesures se déroulent automatiquement grâce à un programme ("macro").

Les mesures ont été réalisées à neuf températures (18, 21, 24, 26, 28, 30, 32, 34 et  $37^\circ\text{C}$ ) pour trois types de cryogels gonflés : le pNIPA, le p(NIPA-co-HEMA-LLA-D)60:40 (coNIPA-60/40) et le p(NIPA-co-HEMA-LLA-D)40:60 (coNIPA-40/60). Les cryogels secs correspondants ont été étudiés à température ambiante.

## 2.3 ANALYSE DES DONNEES: DETERMINATION DES COURBES I(Q)

### 2.3.1 DETERMINATION DE L'INTENSITE DIFFUSEE

La camera CCD donne le résultat de la diffusion sous forme d'une image 16bits de  $1340\times 1300$  pixels<sup>2</sup>. Le logiciel *bm2img* disponible sur la ligne permet:

- la soustraction du bruit de fond de la caméra (dark) mesuré sans faisceau.
- la division par le "flat field" qui permet de tenir compte de la réponse de chaque pixel. Le « flat field » est obtenu à partir de la mesure de la fluorescence d'un composé, (dans notre cas, le chlorure de strontium), indépendante de l'angle  $\theta$ , suivie d'une normalisation.

- la correction des distorsions de l'image (dus à de légères erreurs de positionnement des pixels de la caméra CCD) [Béarar 2003].
- le regroupement radial déterminant le nombre d'ADU présents dans les pixels situés entre une distance  $pr$  et  $p(r+1)$  du centre.

L'intensité ainsi obtenue doit ensuite être corrigée par la différence d'angle solide:  $D_{\Omega} = (p/d_{e-d})^2 (\cos \theta)^3$ , particulièrement importante pour les petites distances échantillon-détecteur et par la transmission de l'échantillon.

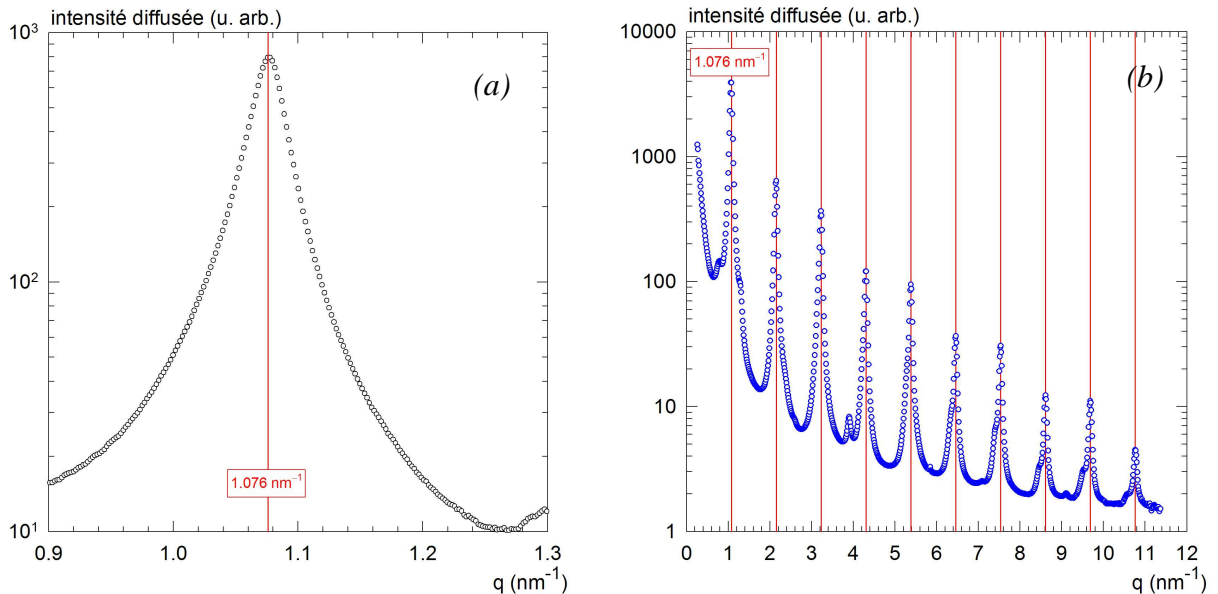
Ensuite, à l'intensité de chaque échantillon, est retranchée celle de la cellule vide. Pour tous les échantillons gonflés dans l'eau, l'intensité diffusée par le polymère est obtenue en retranchant l'intensité diffusée par la même épaisseur d'eau (1mm). Les intensités mesurées n'ont pas été calibrées à l'aide d'un standard. L'unité de mesure de l'intensité est donc arbitraire mais elle est la même pour toutes les mesures effectuées au cours de ce travail.

### 2.3.2 DETERMINATION DU VECTEUR D'ONDE DE DIFFUSION $q$

Pour avoir une précision sur les valeurs du vecteurs d'onde de diffusion  $q$ , il est nécessaire de mesurer avec une grande précision la valeur de la distance échantillon-détecteur  $d_{e-d}$ . A cet effet des matériaux de référence tels le béménate d'argent [Huang 1993] sont utilisés. Ce dernier a une structure lamellaire ( $d_{001} = 5.8380 \text{ nm}$ ). Le premier pic se situe à  $q_1 = 1.076 \text{ nm}^{-1}$ , le second à  $q_2 = 2q_1 = 2.152 \text{ nm}^{-1}$  et ainsi de suite. La figure IV.2 montre que:

$$\theta = \arctg(pr/d_{e-d}) \quad (\text{IV.23})$$

$$q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$$



**Figure IV. 3** Spectres de diffraction, (a) aux petits angles (SAXS) et (b) aux grands angles (WAXS) du Béménate d'argent (BeAg).



Les courbes présentées sur la figure IV.3 sont tracées dans un premier temps en introduisant une valeur approximative de  $d_{e-d}$  dans l'équation (IV.23) puis en modifiant cette valeur jusqu'à ce que les pics se positionnent sur les valeurs correctes  $q_1, q_2, \dots$  etc. Les distances échantillon-détecteur  $d_{e-d}$  ainsi déterminées sont respectivement 213.6 et 33.1cm dans le cas de la géométrie longue (SAXS) et la géométrie courte (WAXS).

### 3 RESULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1 EVOLUTION DE LA STRUCTURE DU CRYOGEL DE pNIPA EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Dans cette partie nous exposons l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus pour le cryogel pNIPA. Nous étudions ainsi les variations structurales de ce cryogel en fonction de la température (au dessous et au-dessus de la température de transition de volume  $T_c$ ).

La figure IV.4a montre la variation de l'intensité diffusée  $I(q)$  en fonction de  $q$  en coordonnées logarithmiques aux différentes températures pour le cryogel pNIPA gonflé. A titre comparatif, nous avons ajouté la courbe SAXS (décalée arbitrairement selon l'axe des intensités) du même échantillon à l'état sec. La comparaison entre cette courbe et celles obtenues pour les échantillons gonflés au-dessus de 32°C révèle les mêmes tendances que celles déjà observées pour une précédente série de cryogels de pNIPA [Perez 2008]:

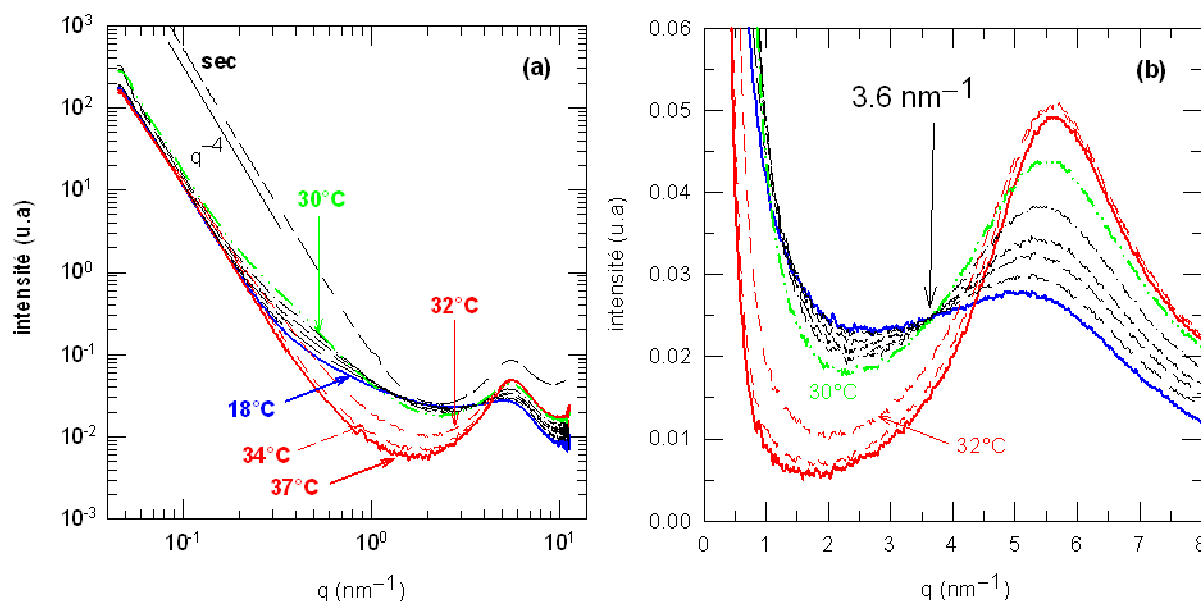
- l'augmentation sensible de l'intensité de la bosse de corrélation observée aux grandes valeurs de  $q$ .
- aux valeurs intermédiaires de  $q$ , l'existence d'un domaine dans lequel l'intensité diffusée est sensiblement plus faible que celle mesurée entre 18 et 30°C.
- dans le domaine des petites valeurs de  $q$ , pour l'ensemble des courbes, la variation en  $q^{-p}$  de l'intensité résultant de la diffusion par la surface du gel (c'est à dire les parois des macropores); la valeur de l'exposant  $p$  sera discutée dans un paragraphe suivant; il apparaît aussi que dans ce domaine, l'intensité diffusée par l'échantillon sec reste, proportionnellement à celle de la bosse de corrélation, supérieure à celle mesurée pour les échantillons gonflés. Cette observation s'explique en partie par une densité plus élevée que dans le cas des échantillons gonflés voire effondrés au dessus de 32°C en raison d'un effondrement considérable lors du séchage. La seconde raison est l'augmentation du contraste (polymère-air) par rapport au contraste polymère-eau.

Un point important à remarquer sur ces courbes (Figure IV.4b) est l'existence d'un point d'iso-intensité situé à une valeur de  $q = 3.63nm^{-1}$  et ce, pour des températures  $T \leq 30^\circ C$ . A notre connaissance, ce point n'a jamais été observé auparavant sur des gels de polymère

thermosensibles, probablement en raison du fait que toutes les investigations de diffusion de rayon X ou de neutrons aux petits angles sur les gels pNIPA, ont été faites sur des domaines de  $q$  ne dépassant pas  $1 \text{ nm}^{-1}$ . L'existence d'un point d'iso-intensité résultant généralement de la croissance d'une phase au détriment d'une autre a été observée pour d'autres systèmes parmi lesquels:

- la transition de phase apparaissant lors de l'augmentation de température dans certains polymères cristaux liquides comme la transition de la Smectique C vers Smectique A [Vargas 2008].
- le processus de cristallisation isotherme entre 19 et 23°C du beurre de cacao [Dewettinck 2004]
- des processus de séparation microphasique [Nicolai 2006 , Dubois 1999 , Gibaud 2009].

L'origine du point d'iso-intensité observé dans le cas du cryogel pNIPA sera discutée plus loin.



**Figure IV. 4** Evolution de l'intensité diffusée (SAXS et WAXS) par le cryogel pNIPA en fonction de la température. (a) courbes tracées en coordonnées logarithmiques montrant la différence entre le cryogel gonflé et l'échantillon sec. (b) courbes tracées dans un système d'axes linéaires mettant en évidence un point d'iso-intensité pour les températures inférieures à 32°C.

### 3.1.1 AJUSTEMENT DES COURBES $I(Q)$

Les travaux utilisant la diffusion aux petits angles des rayons X (SAXS) ou de neutrons (SANS) pour l'étude de gels de polymère neutres, montrent que pour les valeurs de  $q$

comprises entre  $0.01$  et  $1 \text{ nm}^{-1}$ , l'intensité diffusée résulte de deux contributions [Shibayama 1992] :

— la diffusion due aux fluctuations de densité qui existent aussi dans les solutions de polymère semi-diluées. Ce type de diffusion est décrit par la fonction d'Ornstein-Zernike:

$$I_{\text{oz}}(q) = \frac{I_{\text{oz}}^0}{1 + q^2 \xi^2} \quad (\text{IV.24})$$

où  $\xi$  est la longueur de corrélation qui représente la taille des domaines de fluctuations de densité dues à la présence des zones riches en polymères (zones d'interactions hydrophobes) dans un milieu peu dense en polymère (zones d'interaction hydrophiles) [Shibayama 1992, Mendes 1993]. Dans ce qui suit nous appellerons ces domaines riches en polymère «T-blobs».

— la diffusion due aux hétérogénéités constituées par la présence des points de réticulation. Ces zones sont généralement considérées comme des domaines solides ayant un rayon de giration  $R_G$ . L'intensité diffusée par ces domaines peut être décrite par une équation de Guinier:

$$I_G(q) = I_G^0 \exp\left[-\frac{R_G^2 q^2}{3}\right] \quad (\text{IV.25})$$

Dans notre cas, deux autres contributions doivent être considérées pour décrire la totalité de l'intensité diffusée. La première est observée dans le domaine des petites valeurs de  $q$  résultant de la diffusion par l'interface eau/gel (due à la structure macroporeuse des cryogels) qui est décrite par une loi de puissance. La seconde est relative à l'extension des domaines à des grandes valeurs de  $q$ , ce qui permet d'observer une bosse de corrélation. Ces contributions sont décrites comme suit :

— La diffusion de surface s'exprime par une loi de puissance qui s'écrit sous forme:

$$I_P(q) = I_P^0 q^{-p} \quad (\text{IV.26})$$

où  $p$  est relié à la dimension fractale de la surface  $D_S$  par:

$$D_S = 6 - p \quad (\text{IV.27})$$

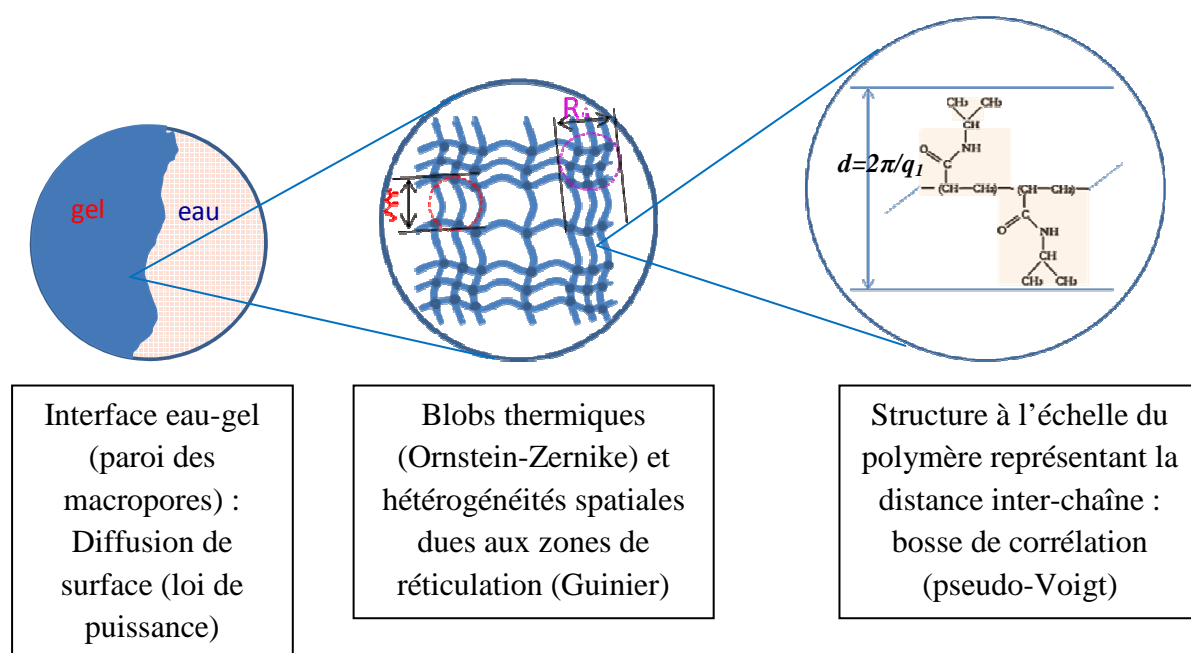
Dans le cas d'une surface lisse,  $D_S = 2$  donc  $p = 4$ . On retrouve ainsi la loi de Porod.

— La diffusion se produisant à l'échelle des distances inter-chaînes de polymère donne lieu à une bosse de corrélation. La présence de cette bosse a été récemment observée dans les gels et cryogels de pNIPA [Perez 2008]. Elle a été décrite par une équation de type pseudo-Voigt qui s'écrit comme suit [Vargas 2008]:

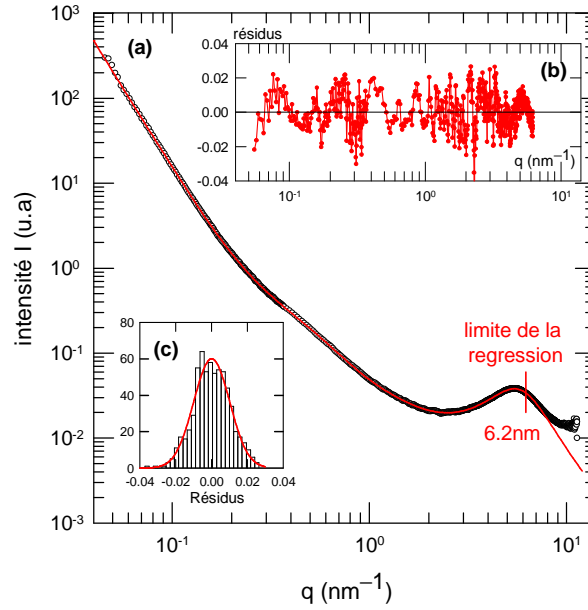
$$I_v(q) = a \left[ \frac{c}{1 + (q - q_1)^2 \xi_1^2} + (1 - c) \exp\left(-\frac{(q - q_1)^2 \xi_1^2}{2}\right) \right] \quad (\text{IV.28})$$

dans laquelle  $a$  est l'amplitude,  $c$  représente la contribution de l'amplitude de la lorentzienne et  $(1 - c)$  celle de la gaussienne,  $\xi_1$  est relié à l'étendue du domaine organisé (la largeur à mi-hauteur dans l'espace réciproque) et  $q_1$  correspond à la position du maximum de la bosse.

La figure IV.5 montre un schéma décrivant les principaux centres diffuseurs dans les cryogels de pNIPA à différentes échelles.



**Figure IV. 5** Schéma descriptif de la structure des cryogels de l'échelle macroscopique (interface gel macropores) à la taille moléculaire. La figure décrit qualitativement les différentes contributions qui sont responsables de la diffusion des rayons X aux petits et aux grands angles.



**Figure IV. 6** Exemple d'ajustement (courbe rouge) des données expérimentales ( $T=28^{\circ}\text{C}$ ) par l'équation IV.30 (a); variation (b) et courbe de distribution (c) des résidus.

Les courbes  $I(q)$  peuvent donc être décrites par la somme des quatre équations précédentes:

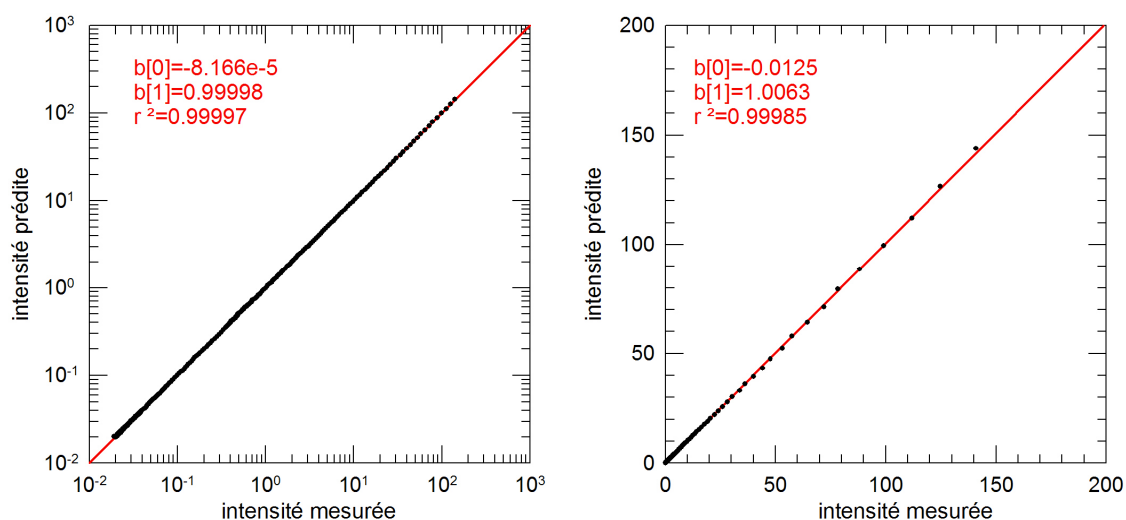
$$I(q) = I_p(q) + I_G(q) + I_{OZ}(q) + I_v(q) \quad (\text{IV.29})$$

qui contient 10 paramètres ajustables:  $I_p^0$  et  $p$  dans la loi de puissance (Eq. IV.26),  $I_G^0$  et  $R_G$  dans l'équation de Guinier (Eq. IV.25),  $I_{OZ}^0$  et  $\xi$  dans l'équation d'Ornstein-Zernike (Eq. IV.24),  $a$ ,  $c$ ,  $q_1$  et  $\xi_1$  dans l'équation pseudo-Voigt (Eq. IV.28).

La régression non-linéaire est effectuée à l'aide d'un algorithme de Marquart-Levenberg existant dans le logiciel SigmaPlot 10.0. Les valeurs expérimentales de  $I(q)$  variant dans un domaine de plus de 5 décades, une pondération  $w=1/I^2(q)$  est introduite. La tolérance est fixée à  $10^{-20}$  ou moins. La limite supérieure de  $q$  choisie est  $6.2\text{nm}^{-1}$  afin d'éliminer la contribution d'une diffusion probable se produisant aux valeurs de  $q$  plus grandes. La courbe rouge tracée sur la figure IV.6(a) résulte de l'ajustement des valeurs expérimentales mesurées à  $28^{\circ}\text{C}$  par l'équation (IV.29). Le coefficient de régression  $r^2$  est égal à 0.997. La valeur des paramètres, l'erreur standard correspondant à cet ajustement et les dépendances sont données dans le *Tableau IV.1*. En raison de la valeur élevée du nombre de paramètres ajustables, il est indispensable de vérifier que les dépendances sont toutes strictement inférieures à 1 et d'analyser les résidus. La courbe de variations des résidus en fonction de la variable  $q$  est tracée sur la figure IV.6(b). La courbe de distribution des résidus est tracée sur la figure IV.6(c) et nous avons vérifié son caractère gaussien; le pic est situé à une valeur très proche de zéro ( $9.11 \times 10^{-5}$ ) et sa largeur à mi-hauteur est égale à 0.01.

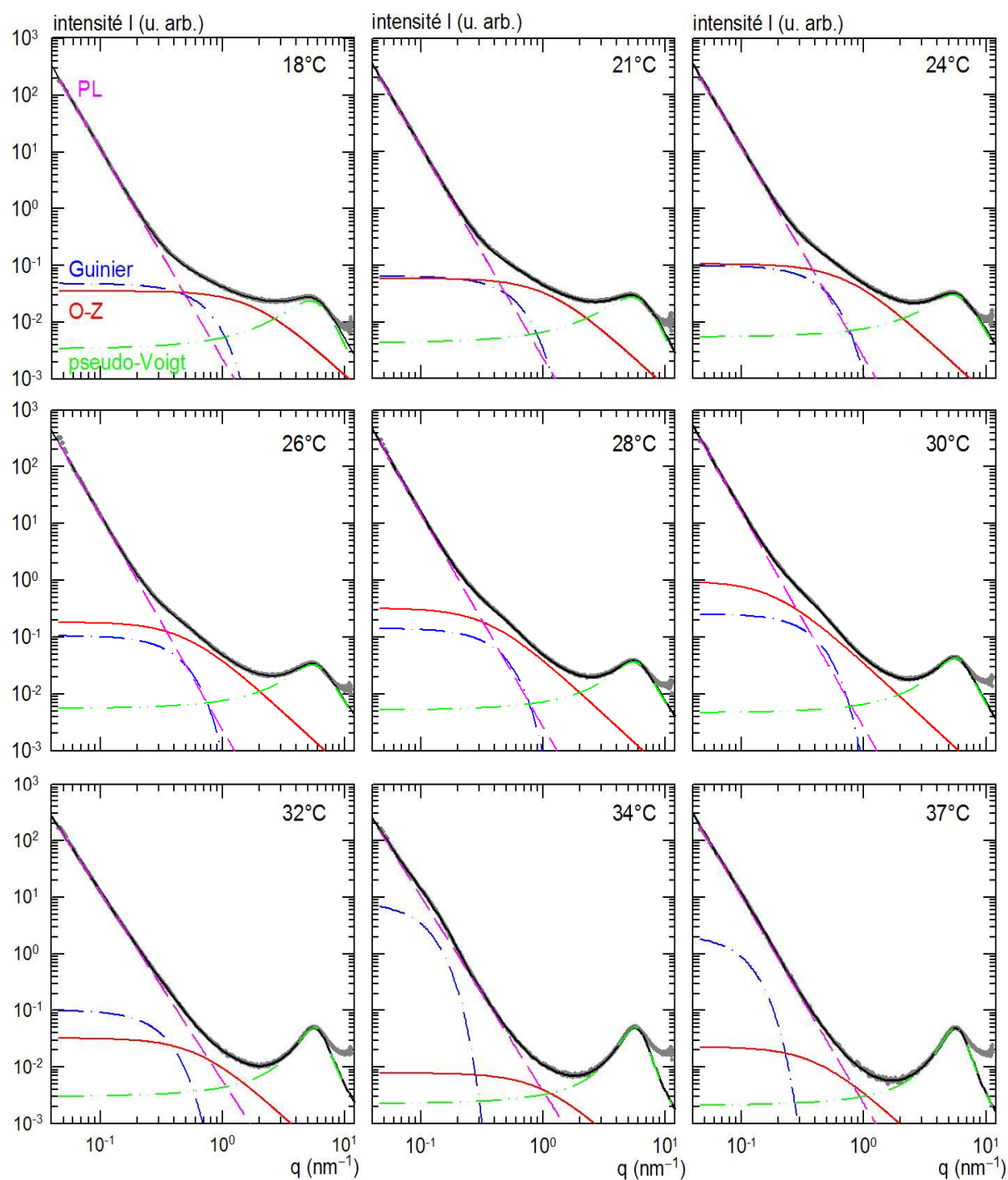
Paramètre	Valeur	Erreur standard	Relative (%)	Dépendance
$I_{p0}$	$2.67 \times 10^{-3}$	$0.04 \times 10^{-3}$	1.42	0.994
$p$	3.755	0.006	0.15	0.991
$I_G(0)$	0.142	0.009	6.29	0.992
$R_G$ (nm)	3.89	0.04	0.96	0.922
$I_{OZ}(0)$	0.32	0.02	6.37	0.999
$\xi$ (nm)	2.7	0.1	3.72	0.999
$a$	$3.657 \times 10^{-2}$	$0.004 \times 10^{-2}$	0.11	0.693
$c$	1.00	0.03	3.18	0.974
$q_1$ (nm $^{-1}$ )	5.477	0.005	0.09	0.855
$\xi_1$ (nm)	0.452	0.004	0.77	0.986

**Tableau IV.1** : Valeurs des paramètres obtenues par la régression non linéaire des valeurs expérimentales  $I(q)$  mesurées à  $T = 28^\circ\text{C}$



**Figure IV.7** Variation de l'intensité prédite en fonction de l'intensité mesurée ( $T=28^\circ\text{C}$ ) en coordonnées logarithmiques (à gauche) et en coordonnées linéaires (à droite).

Enfin, la variation de l'intensité prédite en fonction de l'intensité mesurée (Figure IV.7) confirme le bien-fondé de la régression par l'équation (IV.29). Cette analyse critique a été effectuée pour les données mesurées à toutes les températures (Figure IV.8). Elle a conduit à des résultats semblables et permet ainsi d'étayer le réalisme des paramètres ainsi obtenus dont l'évolution en fonction de la température sera étudiée dans le paragraphe suivant.

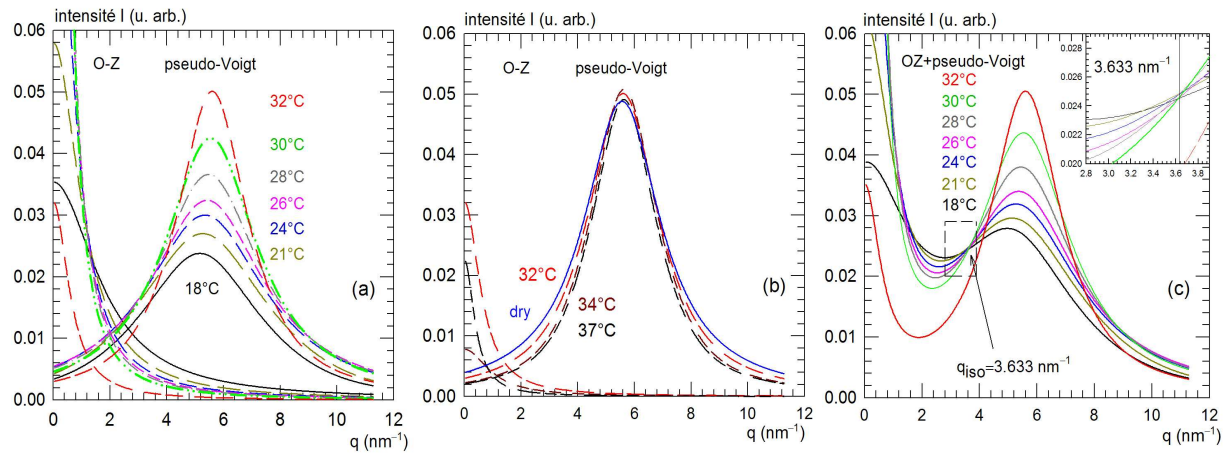


**Figure IV. 8** Résultats de l'ajustement global des courbes SAXS du cryogel pNIPA pour les différentes températures. La figure montre aussi l'évolution de l'allure des différentes contributions. La contribution des 4 termes  $I_P(q)$ ,  $I_G(q)$ ,  $I_{OZ}(q)$  et  $I_V(q)$  a été calculée à partir des paramètres de l'ajustement et représentée et tracée pour chaque température.

Sur la figure IV.9 nous traçons les courbes calculées à partir de la régression non linéaire représentant les contributions d'Ornstein-Zernike et celle de la bosse de corrélation représentée par la pseudo-Voigt pour différentes températures. On remarque que pour  $T \leq 30^\circ\text{C}$  les deux fonctions augmentent progressivement en intensité (Figure IV.9 (a)) puis à partir de  $32^\circ\text{C}$  (Figure IV.9 (b)), l'intensité  $I_{OZ}(q)$  diminue brusquement alors que celle de

la pseudo-Voigt ( $I_V(q)$ ) atteint une limite de saturation comparable à celle de l'échantillon sec. Ce phénomène, repris au paragraphe (4.1.2.2), a été est déjà observé sur d'autres cryogels de pNIPA [Perez 2008].

La figure IV.9(c) montre que le point d'iso-intensité apparaît sur la courbe résultant de la somme des intensités  $I_{OZ}(q) + I_V(q)$  à la même valeur de  $q$  ( $q_{iso} = 3.633 \text{ nm}^{-1}$ ) que pour les courbes expérimentales (Figure IV.4) aux températures  $T \leq 30^\circ\text{C}$ . Ce résultat est logique puisque, comme le montre la Figure IV.8, les contributions de la loi de puissance ( $I_P(q)$ ) et celle de Guinier ( $I_G(q)$ ) deviennent négligeables dans ce domaine de  $q$ . Ceci montre que ce point est lié à l'évolution de la structure des T-blobs en fonction de la température [Chalal 2010].



**Figure IV. 9** Comparaison entre l'évolution des courbes  $I_{OZ}(q)$  (Ornstein-Zernike) et  $I_V(q)$  (pseudo-Voigt) (a) entre 18 et 32°C et (b) au dessus de la transition. (c) Evolution de la somme des deux contributions ( $I_{OZ}(q) + I_V(q)$ ) mettant en évidence le point d'iso-intensité au dessous de 32°C.

### 3.1.2 ANALYSE DE LA VARIATION DES PARAMETRES OBTENUS PAR L'AJUSTEMENT EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

Dans cette partie, nous étudions la variation des différents paramètres issus de la régression non linéaire des courbes expérimentales. L'évolution de chaque contribution a son importance pour la description des changements structuraux induits par la température dans le cryogel de pNIPA.

a) Paramètres de l'équation d'Ornstein-Zernike 
$$I_{OZ}(q) = \frac{I_{OZ}^0}{1 + q^2 \xi^2}$$

La figure IV.10 montre la variation en fonction de la température des paramètres  $\xi$  et  $I_{OZ}^0$  de la contribution OZ. Dans une approche de type phénomène critique des transitions de phase [Shibayama 1992] l'évolution de ces deux paramètres devrait suivre les relations suivantes:



$$\xi(T) = A|T_c - T|^{-\nu} \quad (\text{IV.30})$$

$$I_{oz}^0(T) = B|T_c - T|^{-\gamma} \quad (\text{IV.31})$$

Li et Tanaka [Li 1989] ont montré par le biais d'une série d'expériences de mesures du taux de dégonflement d'une part et de la chaleur spécifique  $C_v$  d'autre part, que les gels de pNIPA appartiennent à la classe universelle d'Ising (modèle Ising 3D). Dans cette hypothèse, les valeurs théoriques des exposants  $\nu$  et  $\gamma$  sont respectivement:  $\nu = 0.631$  et  $\gamma = 1.238$ . Ces valeurs sont plus grandes que dans le modèle de champ moyen ( $\nu = 0.5$  et  $\gamma = 1$ ). Cependant, dans les deux cas, les équations (IV.30) et (IV.31) impliquent la relation suivante:

$$\xi \propto (I_{oz}^0)^{\nu/\gamma} \quad (\text{IV.32})$$

dans laquelle  $\nu/\gamma = 0.5$  aussi bien pour le modèle d'Ising 3D que celui du champ moyen.

Nous allons donc commencer par vérifier cette relation afin de déterminer le domaine de température dans lequel il serait raisonnable d'envisager une régression non linéaire par les équations (IV.30) et (IV.31). La figure IV.11 montre que la loi d'échelle est vérifiée lorsque les points correspondant à  $T = 26, 28$  et  $30^\circ\text{C}$  sont pris en compte (droite des moindres carrés), le point situé à  $T = 24^\circ\text{C}$  se situant très près de cette droite. La valeur de l'exposant obtenu (0.586) est légèrement supérieure à la valeur attendue ( $\nu/\gamma = 0.5$ ).

Une régression non-linéaire effectuée sur ces 3 points (courbe en trait plein sur la figure IV.10) conduit aux résultats suivants:

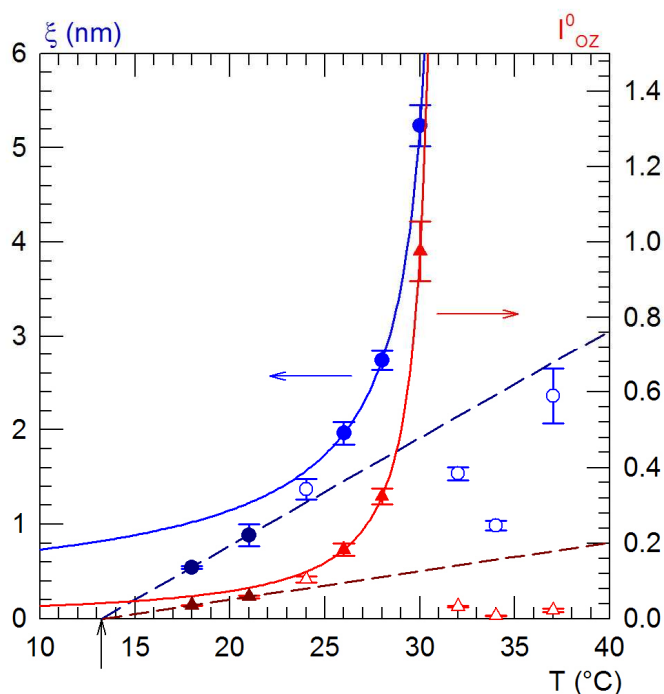
—équation (IV.30):  $\nu = 0.712$  et  $T_c = 31.34^\circ\text{C}$ ; la valeur de  $\nu$  est un peu supérieure à celle du modèle d'Ising à 3D (0.631) mais plus proche de cette dernière que de celle du champ moyen (0.5); la valeur de  $\nu$  est aussi un peu supérieure à celles obtenues par Shibayama [Shibayama 1992] pour des gels de pNIPA, comprises entre 0.564 et 0.656.

—équation (IV.31):  $\gamma = 1.22$  et  $T_c = 31.35^\circ\text{C}$ ; la valeur de  $\gamma$  est très voisine de la valeur théorique d'Ising (1.238) et de celles obtenues par Shibayama [Shibayama 1992], comprises entre 1.08 et 1.18.

La température de transition  $T_c$  est quasiment la même pour  $\xi$  ( $T_c = 31.34^\circ\text{C}$ ) et pour  $I_{oz}^0$  ( $T_c = 31.35^\circ\text{C}$ ). Ce résultat est d'autant plus satisfaisant qu'il est en accord avec les mesures faites par la DSC qui donnent  $T_f = 31.4^\circ\text{C}$  (figure II.11 du chapitre II) pour la

température de "fusion" des molécules d'eau formant une cage autour des groupements méthyles [Cho 2003].

La régression non linéaire étant effectuée sur 3 points seulement, les erreurs standard sont sans signification. Il était cependant utile de tester l'introduction du quatrième point ( $T = 24^\circ\text{C}$ ) sur le résultat des régressions non-linéaires. Pour commencer, les températures  $T_c$  associées à  $\nu$  ( $T_c = 31.90^\circ\text{C}$ ) et à  $\gamma$  ( $T_c = 32.30^\circ\text{C}$ ) sont différentes. Ensuite, les valeurs de  $\nu$  (1.015) et de  $\gamma$  obtenues sont irréalistes. Il faut noter que ces lois d'échelles (équations (IV.30) et (IV.31)) ne sont valables qu'au voisinage de la transition. Le fait que le résultat des régressions soient profondément modifié si les valeurs de  $\xi$  et de  $I_{oz}^0$  obtenues à  $24^\circ\text{C}$  sont prises en compte n'est donc pas en désaccord avec la remarque précédente. Cependant, il est évident qu'il aurait été souhaitable d'avoir davantage de points expérimentaux entre  $24$  et  $31^\circ\text{C}$ , ce qui n'a pas été possible durant la période allouée pour ces mesures.

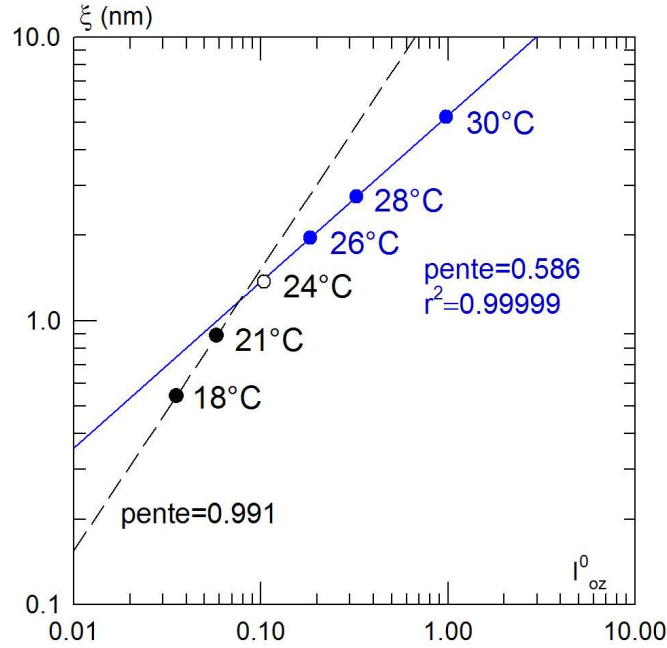


**Figure IV. 10** Variation en fonction de la température de la longueur de corrélation  $\xi$  (axe de gauche) et l'amplitude  $I_{oz}^0$  (axe de droite). Les courbes trait plein sont les résultats de la régression non linéaire avec les équations (IV.30) et (IV.31) effectuée sur les 3 températures (26, 28 et  $30^\circ\text{C}$ ). A basses températures les deux paramètres convergent vers la même température  $13.3^\circ\text{C}$  (droite en pointillé).

La figure IV.10 montre également que les droites (en pointillé) passant par les points situés à  $18$  et à  $21^\circ\text{C}$  s'extrapolent sur l'axe  $\xi = 0$  et  $I_{oz}^0 = 0$  à la même température ( $T = 13.3^\circ\text{C}$ ). Par ailleurs, sur la figure IV.11 tracée en coordonnées logarithmiques, la pente de la droite passant par les points correspondant à  $T = 18^\circ\text{C}$  et  $T = 21^\circ\text{C}$ , est voisine de 1. Cette remarque ne peut en aucun cas permettre de prouver une dépendance linéaire entre  $\xi$ ,  $I_{oz}^0$  et

$T$  au dessous de  $21^\circ\text{C}$  car la droite ne comporte que 2 points. Il serait sans doute intéressant d'examiner cette question à l'avenir.

Dans le domaine de températures situées au-dessus de  $T_C$ , (entre  $32$  et  $37^\circ\text{C}$ ), la valeur de  $I_{oz}^0$  devient très faible et la valeur de  $\xi$  varie entre  $1$  et  $2.5\text{nm}$ , ce qui montre que la structure du gel est devenue très différente de ce qu'elle était au-dessous du point critique.



**Figure IV. 11** Variation de la longueur de corrélation  $\xi$  en fonction du préfacteur  $I_{oz}^0$ .

#### b) Paramètres de l'équation de Voigt

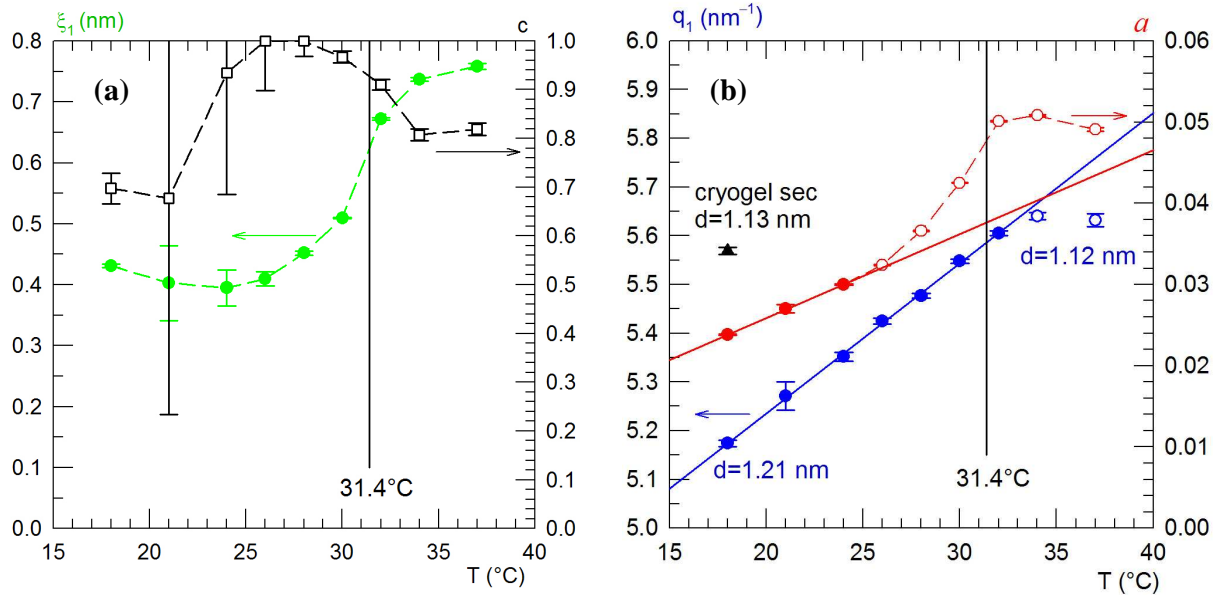
Les polymères de même que les liquides ou les solides amorphes présentent une (ou plusieurs) bosse (pic large) dans le domaine des grandes valeurs de  $q$ . Cette bosse résulte de la corrélation entre les distances séparant les chaînes (ou entre les molécules) arrangées de façon désordonnée. Il s'agit donc d'une corrélation entre les centres diffuseurs séparés par une distance moyenne  $d$  (Figure IV.5). La position de cette bosse,  $q_1$  est reliée à cette distance par une relation de Bragg:

$$d = \frac{2\pi}{q_1} \quad (\text{IV.33})$$

Rappelons que cette bosse a été ajustée par une équation pseudo-Voigt (équation IV.29) :

$$I_v(q) = a \left[ \frac{c}{1 + (q - q_1)^2 \xi_1^2} + (1 - c) \exp\left(-\frac{(q - q_1)^2 \xi_1^2}{2}\right) \right]$$

caractérisée par quatre paramètres ( $a$ ,  $c$ ,  $\xi_1$  et  $q_1$ ), dont nous allons analyser la variation en fonction de la température (Figure IV.12).



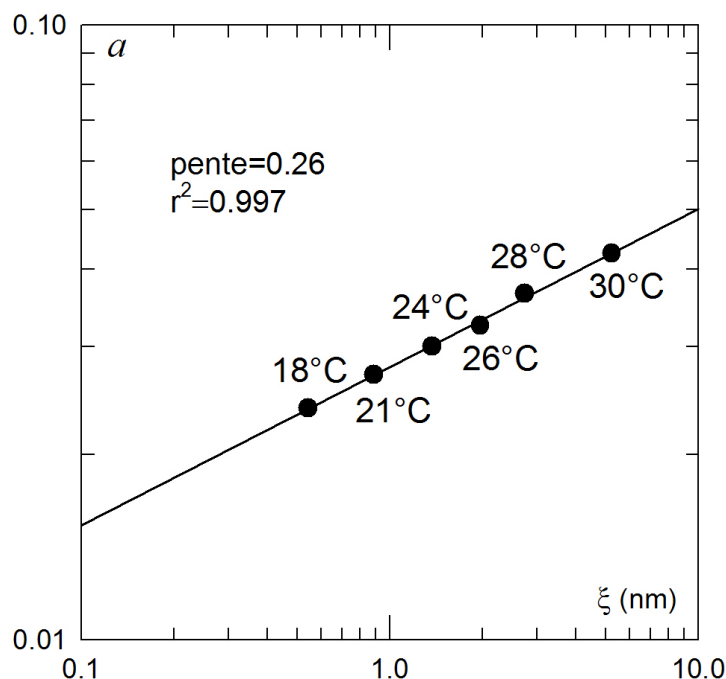
**Figure IV. 12** Variation des paramètres caractéristiques de la bosse de corrélation en fonction de la température. Comparaison des distances ( $d = 2\pi/q_1$ ) par rapport à sa valeur obtenue pour cryogel sec.

Le paramètre  $c$  (Figure IV.12a) qui correspond à la contribution relative de la lorentzienne dans l'équation de Voigt, semble avoir peu d'influence sur l'ajustement; de plus, la signification physique de ce paramètre et donc de sa variation éventuelle avec la température n'est pas évidente et ne sera pas discutée plus en détails.

La valeur de  $\xi_1$  qui est reliée à la largeur du pic, caractérise l'étendue des domaines organisés. Son augmentation au voisinage de la température de transition, est semblable à celle de l'intensité  $a$  du pic (Figure IV.12b). Pour cette dernière, on peut distinguer 3 régimes différents:

- entre 18 et  $24^\circ\text{C}$ ,  $a$  semble augmenter linéairement avec  $T$
- entre  $24^\circ\text{C}$  et la température de transition, l'augmentation de  $a$  est plus forte
- au delà de  $32^\circ\text{C}$ ,  $a$  reste sensiblement constant.

Ces observations suggèrent une similitude de comportement avec la longueur de corrélation  $\xi$  déduite de l'équation d'Ornstein-Zernicke (Figure IV.10). La figure IV.13 permet de valider quantitativement cette observation par la mise en évidence d'une loi d'échelle entre  $a$  et  $\xi$ :  $a \propto \xi^{0.26}$ .



**Figure IV. 13** Variation de l'intensité  $a$  de la bosse de corrélation des distances inter-chaîne en fonction de la longueur de corrélation  $\xi$ .

La signification physique de cet exposant n'est pas connue mais il devrait être possible de trouver une loi d'échelle justifiant la variation de  $a$  en fonction de  $\xi$  en utilisant la fraction volumique en polymère ( $\phi$ ) (c'est-à-dire la variation de  $\xi$  en fonction de  $\phi$ ). Contrairement à son intensité  $a$ , la position  $q_1$  de la bosse de corrélation se déplace légèrement mais régulièrement (et de façon linéaire) en fonction de la température entre  $5.174\text{nm}^{-1}$  (à  $18^\circ\text{C}$ ) et  $5.605\text{nm}^{-1}$  (à  $32^\circ\text{C}$ ) puis reste constante et voisine de  $5.635\text{nm}^{-1}$  au delà. Ces valeurs sont voisines de celles obtenues précédemment pour d'autres cryogels de pNIPA [Perez 2008]. L'augmentation de  $q_1$  correspond, dans l'espace réel, à une diminution de la valeur du maximum de la courbe de distribution des distances inter-chaîne  $d$  entre  $1.21$  et  $1.12\text{nm}$ , ce qui est proche de la valeur obtenue pour le cryogel sec ( $d = 1.13\text{nm}$ ). Comme cela avait déjà été souligné [Perez 2008], la valeur de  $d$  déduite de la bosse de corrélation est sensiblement égale au double de la longueur des chaînes latérales acrylamides, c'est à dire au diamètre d'une chaîne de pNIPA. Au dessous de la température de transition, les chaînes de pNIPA sont gainées par les molécules d'eau liées [Cho 2003] dont la "fusion" est à l'origine du pic endothermique observé par la DSC (chapitre II) à  $31.4^\circ\text{C}$ . La distance moyenne inter-chaîne est donc plus grande. De plus, dans cet état gonflé, la distribution de ces distances est large, ce qui fait qu'aucun pic de corrélation ne devrait être observable. Ceci est vérifié dans le cas d'un cryogel de pNIPA plus faiblement réticulé [Perez 2008]. Dans le cas d'un gel de pNIPA et du cryogel étudié ici, la bosse de corrélation est déjà visible à  $18^\circ\text{C}$ . En d'autres termes, il existe à  $18^\circ\text{C}$  des amas denses. Des expériences de résonance Raman dans l'ultra-violet effectuées sur des nanoparticules de pNIPA ont conduit Ahmed et coll. [Ahmed 2009] à une conclusion semblable. Le dégonflement de ces nanoparticules de pNIPA se traduit par un changement brutal dans la bande spectrale des amides qui devient caractéristique de celle d'amas

hydrophobes ("nanopockets"). Ces auteurs montrent qu'un petit nombre de ces amas existent déjà au-dessous de la température de transition. La faible variation de  $q_1$  (et de  $d$ ) en fonction de la température pourrait être associée à une modification du degré d'interpénétration des chaînes latérales lié au changement des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les sites C=O et les sites N-H. La figure IV.12 montre également que la distance inter-chaîne  $d$  est très légèrement plus grande dans le cryogel sec ( $d = 1.13\text{nm}$ ) que dans le cryogel au-dessus de  $T_C$  ( $d = 1.12\text{nm}$ ), résultat observé également par Ahmed et coll. [Ahmed 2009] sur les nanoparticules de pNIPA. Les informations obtenues par spectroscopie de résonance Raman dans l'UV amènent ces auteurs aux conclusions suivantes: dans l'échantillon sec, il existerait des liaisons hydrogène entre les groupes amides alors que, dans le cas du gel effondré, ces liaisons se feraient par l'intermédiaire de molécules d'eau. Il faut noter cependant, que les différences entre ces valeurs de  $d$  sont très faibles et ne permettent pas une discussion plus détaillée.

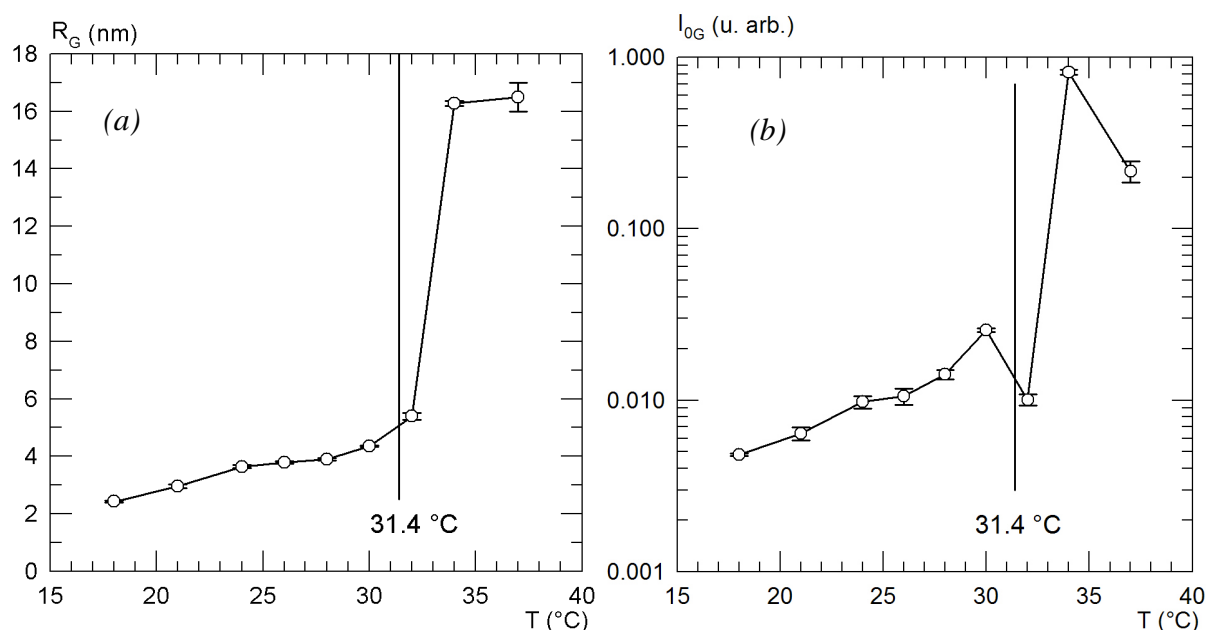
*c) Origine du point d'iso-intensité observé pour  $T < T_C$*

La figure IV.9 montre que les courbes résultant de la somme  $I_{oz}(q) + I_v(q)$  calculée à partir des paramètres d'ajustement, présentent un point d'iso-intensité dont les coordonnées ( $q_{iso}$ ,  $I_{iso}$ ) sont les mêmes que celles du point expérimental. Les deux termes de la somme,  $I_{oz}(q)$  et  $I_v(q)$  contiennent des paramètres corrélés dont la dépendance en température est décrite par des équations qui restent les mêmes dans le domaine de température inférieur à  $T_C$ . En d'autres termes,  $I(q)$  résulte d'une combinaison linéaire de deux fonctions qui est à l'origine de l'existence d'un point d'iso-intensité [Panda 2008]. Au delà de  $T_C$ , il n'y a plus de point d'iso-intensité car la dépendance en température des paramètres change.

*d) Paramètres de l'équation de Guinier  $I_G(q) = I_G^0 \exp\left[-\frac{R_G^2 q^2}{3}\right]$*

La présence d'un domaine de Guinier résulte de la diffusion par des hétérogénéités solides (IV.5) qui ne gonflent pas dans l'eau et dont les caractéristiques devraient être indépendantes de la température. La figure IV.14 montre que:

- au-dessous de  $32^\circ\text{C}$ ,  $I_G^0$  et  $R_G$  augmentent faiblement avec la température;  $R_G$  passe de  $2.5$  à  $5.4\text{nm}$ , ce qui correspond, dans l'hypothèse d'objets sphériques, à une variation de diamètre entre  $6.5\text{nm}$  et  $14\text{nm}$ .
- au-dessus de  $32^\circ\text{C}$ ,  $I_G^0$  devient 50 à 100 fois plus grand et  $R_G$  est multiplié par un facteur 4 environ, ce qui donne une augmentation de volume d'un facteur 64 environ. Ce résultat semble logique car l'intensité diffusée est proportionnelle au volume des centres diffuseurs ( $I_G^0 \propto R_G^3$ ).



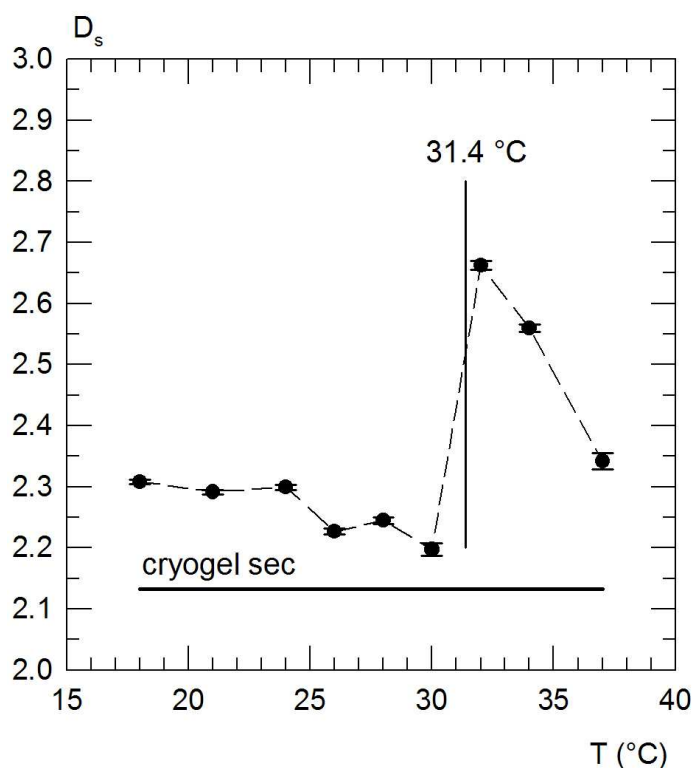
**Figure IV. 14** Variation en fonction de la température du rayon de giration  $R_G$  des hétérogénéités(a) et du préfacteur  $I_G^0$  (b). Ces hétérogénéités sont dues à la présence des points de réticulations décrits par la fonction de Guinier.

Des résultats un peu semblables ont été rapportés par Shibayama et coll. [Shibayama 1992] mais ces auteurs estiment que, au-dessus de  $T_C$ , les valeurs de  $I_G^0$  et  $R_G$  ne sont plus significatives. Cependant, il est possible d'imaginer que la diminution du volume du gel résultant de la "fusion" de l'eau liée, engendre localement un rapprochement de certains points de réticulation qui pourrait expliquer la forte augmentations  $I_G^0$  et  $R_G$ . Par ailleurs, il faut noter que les valeurs du rayon de giration  $R_G$  obtenues pour le cryogel de pNIPA au-dessous de 32°C sont bien inférieures à celles obtenue par Shibayama et coll. pour des gels (entre 10 et 15 nm). Ce fait pourrait être lié aux conditions de synthèse (cryopolymérisation) différentes de celles des gels qui conduit à des taux de gonflement différents entre le gel et le cryogel. A ce stade, il semble difficile d'aller plus loin dans la discussion.

e) *Domaine de Porod*  $I_p(q) = I_p^0 q^{-p}$

Pour les faibles valeurs de  $q$ , la diffusion résulte de la présence d'une interface gel-eau constituée par les parois des macropores. L'interface est caractérisée par la valeur de l'exposant  $p$  lié à la dimension fractale  $D_s$  par la relation  $D_s = 6 - p$ . La figure IV.15 montre que pour des températures  $T \leq 30^\circ\text{C}$ ,  $D_s$  diminue faiblement entre 2.3 et 2.2. Cette valeur montre que les surfaces sont peu rugueuses. Au voisinage de 32°C, cette rugosité devient très importante:  $D_s$  augmente brusquement à 2.66 avant de chuter par la suite à 2.55 pour  $T = 34^\circ\text{C}$  puis à 2.34 pour  $T = 37^\circ\text{C}$ . La remontée brusque de  $D_s$  à 32°C (due à la rugosité de la surface) est vraisemblablement liée au processus de dégonflement du cryogel. La forte augmentation de la dimension fractale de l'interface pourrait être reliée au concept de

"froissement" ("crumpled globule state") observé par ailleurs lors de l'effondrement de gels de polymère [Grosberg 1991] ou du repliement des protéines [Dewey 1997]. La valeur de  $D_s = 2.66$  obtenue ici est raisonnablement en accord avec le résultat obtenu par ces auteurs [Grosberg 1991].



**Figure IV. 15** Variation de la dimension fractale  $D_s = 6 - p$  en fonction de la température.

### 3.2 CRYOGELS DE COPOLYMERE P(NIPA-CO-HEMA-LLA-D)

La microscopie biphotonique (chapitre III) a montré que la structure macroscopique des cryogels pNIPA change sous l'effet de la copolymérisation avec le HEMA-LLA-D. Pour compléter cette étude nous rapportons dans cette partie, les résultats obtenus par SAXS et WAXS sur la structure méso et nanoscopique des cryogels de p(NIPA-co-HEMA-LLA-D). Cette étude est réalisée dans les mêmes conditions que le pNIPA seul.

#### 3.2.1 COMPARAISON DES COURBES $I(q)$ OBTENUES A LA TEMPERATURE AMBIANTE POUR LES DIFFERENTS ECHANTILLONS

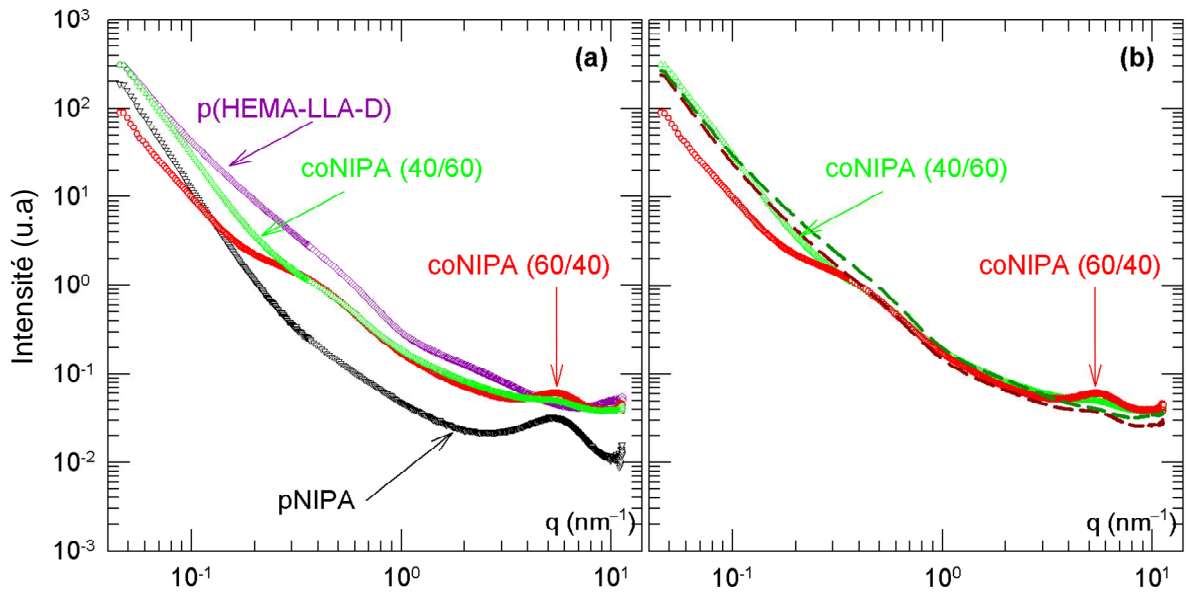
Avant de commencer l'étude en fonction de la température, nous tenons à comparer tout d'abord l'allure des courbes des différents échantillons à la température ambiante. La figure IV.16(a) montre une différence très significative dans l'allure des courbes sur toute l'échelle de  $q$ . Afin d'examiner l'influence possible de la contribution du pNIPA et de p(HEMA-LLA-D) sur les courbes  $I(q)$ , nous avons tracé sur la figure IV.16(b), les courbes calculées par addition des intensités diffusées par les polymères pNIPA et p(HEMA-LLA-D) avec les mêmes pourcentages que les concentrations dans le mélange des copolymères:



$$I(q) = xI_N(q) + [1 - x]I_H(q) \quad (IV.34)$$

$I_N$  et  $I_H$  sont les intensités diffusées par le pNIPA et le p(HEMA-LLA-D) respectivement et  $x$  le rapport des concentrations  $[pNIPA]/[p(HEMA-LLA-D)]$ . Cette figure montre que l'intensité diffusée par les copolymères ne résulte pas d'une simple addition de la diffusion de chaque polymère seul.

Aux grands angles, on remarque que la bosse de corrélation observée n'est due qu'à la présence du pNIPA. De ce fait, son intensité dans le mélange des copolymères est d'autant plus importante que la concentration du pNIPA est plus grande.



**Figure IV. 16** Courbes  $I(q)$  obtenues à température ambiante ( $24^{\circ}\text{C}$ ) pour les cryogels pNIPA, p(HEMA-LLA-D) et de leurs copolymères (a). Comparaison entre les courbes expérimentales (trait continu) et les courbes calculées (trait tireté) à partir de l'équation (IV.33) pour les cryogels coNIPA 60/40 et coNIPA 40/60 (b).

### 3.2.2 INFLUENCE DE LA TEMPERATURE SUR LA STRUCTURE DES COPOLYMERES

La figure IV.17 montre les courbes  $I(q)$  obtenues pour les cryogels de p(HEMA-LLA-D) et coNIPA-60/40. On remarque que les courbes SAXS du p(HEMA-LLA-D) sont peu affectées par la température même si on observe une légère augmentation de l'intensité diffusée aux petits angles ( $q < 0.5 \text{ nm}^{-1}$ ) alors que, dans le cas du copolymère coNIPA-60/40 il existe des modifications structurales induites par la température. Cependant, l'analyse quantitative de ces courbes est difficile à cause de l'existence de composés chimiques différents dans la structure polymérique du p(HEMA-LLA-D) et du p(NIPA-co-HEMA-LLA-D). Il serait nécessaire de compléter cette étude par des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles (SANS) qui permettrait de faire varier le contraste entre les différents composés après deutération de certains composants.

Les courbes SAXS du cryogel p(HEMA-LLA-D) ne présentent pas de point d'iso-intensité mais elles font apparaître un changement de régime au voisinage de  $q^* = 1.11 \text{ nm}^{-1}$  (figure IV.17a). En effet, au dessous de  $q^*$ , l'intensité diffusée décroît selon une loi de puissance en  $q^{-2}$ , caractérisant la présence de pelotes (coil) dans le cas des solutions de polymères. Au-delà de  $q^*$ ,  $I(q)$  varie en  $q^{-1}$ , ce qui est vraisemblablement dû à la présence de segments moléculaires sous forme de bâtonnets (rod). Il est donc probable que la valeur de  $q^*$  soit liée à une longueur de persistance  $L_p$  donnée par l'expression suivante [Buhler 2004] :

$$L_p = \frac{1.91}{q^*} \quad (\text{IV.35})$$

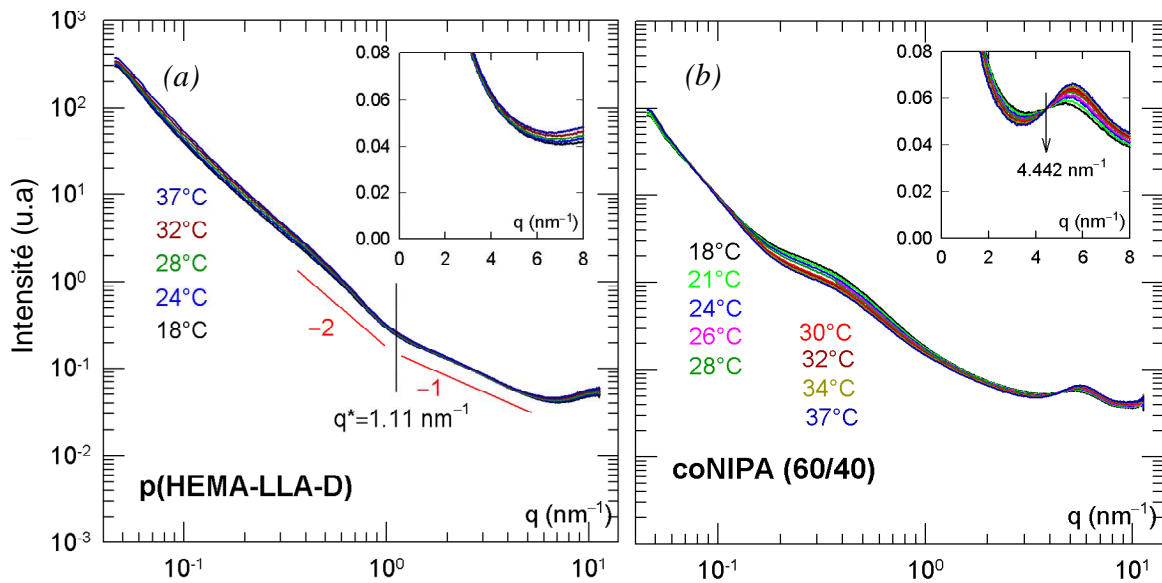


Figure IV. 17 Courbes  $I(q)$  obtenues en fonction de la température pour les cryogels p(HEMA-LLA-D)(a) et coNIPA-60/40 (b).

La longueur de persistance représente la taille au dessous de laquelle le polymère peut être considéré comme rigide (taille limite de flexibilité d'une chaîne polymère) [Hayter 1980]. Dans le cas des échantillons de p(HEMA-LLA-D), la distance  $L_p$  déterminée à partir de l'équation (IV.35) est égale à  $1.72 \text{ nm}$ . Cette valeur est voisine de la longueur de persistance du dextrane observée par White et Deen dans les hydrogels d'agarose-dextrane [White 2002]. Les valeurs reportées par ces auteurs, dépendent du poids moléculaire du dextrane présent dans un gel d'agarose et varient entre  $1.5$  et  $1.8 \text{ nm}$ . Cependant, nous ne connaissons pas le poids moléculaire des chaînes de dextrane utilisé dans ces échantillons.

Le comportement en température de la courbe  $I(q)$  obtenue pour le cryogel coNIPA-60/40 (figure IV.17b), est différent de celui du cryogel pNIPA: on observe une augmentation systématique de l'intensité diffusée en fonction de la température dans le domaine des moyens angles (entre  $0.1$  et  $1\text{ nm}^{-1}$ ). Cette évolution est à l'opposé de celle observée sur le polymère de pNIPA dans le même domaine de  $q$  et pour des températures inférieures ou égales à  $30^\circ\text{C}$ . Par ailleurs, le cryogel coNIPA-60/40 présente un point d'iso-intensité dans tout le domaine de températures étudié ( $18 - 37^\circ\text{C}$ ).

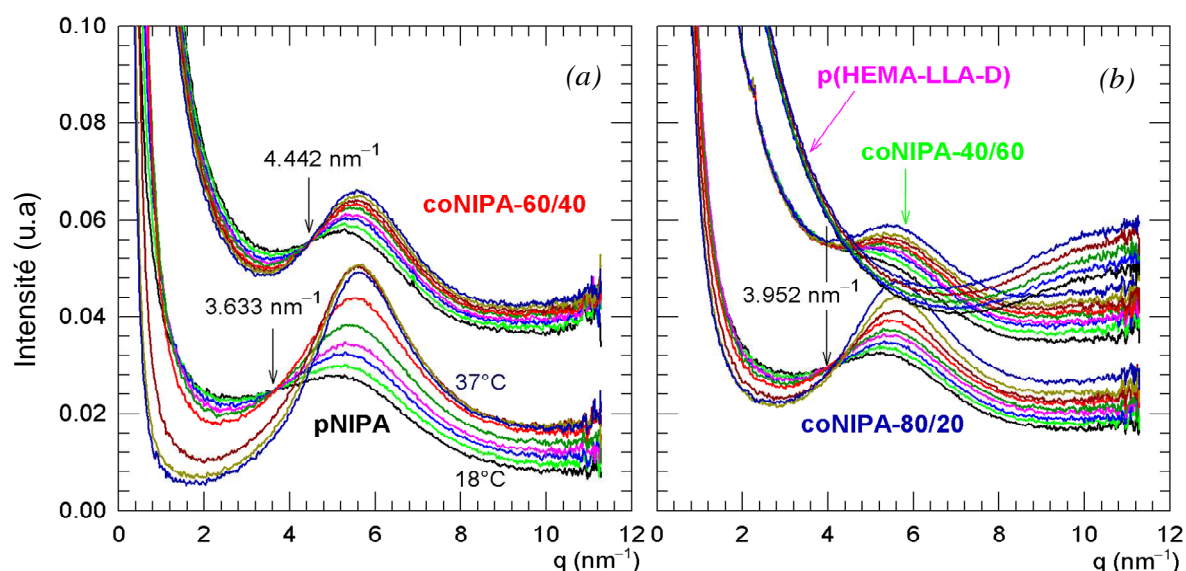
Afin d'étudier l'existence du point d'iso-intensité en fonction des concentrations en NIPA des copolymères, nous avons tracé dans la figure IV.18, l'ensemble des courbes de diffusion dans un système d'axes linéaires. Ces courbes appellent les commentaires suivants:

- dans le cas de coNIPA-40/60, contenant la plus petite concentration molaire en NIPA de cette série de cryogels, il existe une valeur de  $q$  ( $q = 3.952\text{ nm}^{-1}$ ) au-dessous de laquelle, les courbes  $I(q)$  fusionnent en une courbe unique dans tout le domaine de température ( $18-37^\circ\text{C}$ ), ce qui ne constitue pas strictement un point d'iso-intensité
- dans le cas de coNIPA-60/40, il y a un point d'iso-intensité situé à  $4.442\text{ nm}^{-1}$  existant, lui aussi dans tout le domaine de température
- par contre, lorsque la proportion molaire de NIPA est plus élevée (coNIPA-80/20), le point d'iso-intensité (situé à  $3.952\text{ nm}^{-1}$ ) disparaît au-dessus de  $30^\circ\text{C}$  comme dans le cas du cryogel pNIPA.

La valeur de  $q$  correspondant à la position du point d'iso-intensité semble augmenter lorsque la concentration molaire de NIPA diminue. Cependant, la signification de la position de ce point n'étant pas connue, il n'est pas possible de trouver une explication à cette observation.

L'existence d'un point d'iso-intensité observé pour le cryogel de pNIPA a été attribué (voir § 4.1.2.3) au fait que la courbe  $I(q)$  est décrite analytiquement par une combinaison linéaire de deux équations dans lesquelles les paramètres suivent une évolution donnée avec la température. Lorsque cette évolution change de régime, le point d'iso-intensité disparaît. C'est ce qui se passe, pour le cryogel de pNIPA à la température critique ( $T_C = 31.4^\circ\text{C}$ ). La disparition du point d'iso-intensité pour ce cryogel résulte d'un changement dans ces équations correspondant à l'effondrement du gel (visible sur la courbe du taux de gonflement, Figure II.5) causé par la fusion de l'eau liée (visible par DSC, Figure II.11).

Les informations concernant les résultats obtenus par DCS et par mesure du taux de gonflement pour ces différents cryogels sont comparées à celles concernant le point d'iso-intensité dans le tableau IV.2. Ce tableau met en évidence le lien existant entre l'existence du point d'iso-intensité, celle d'un pic de fusion et un saut de volume.



**Figure IV. 18** Courbes  $I(q)$  tracées en coordonnées linéaires obtenues à des températures 18, 21, 24, 26, 28, 30, 32, 34 et 37°C des cryogels pNIPa et coNIP-60/40 (a) coNIPa-80/20, coNIPa-40/60 et p(HEMA-LLA-D) (b). Pour p(HEMA-LLA-D) les températures sont respectivement 18, 24, 28 et 32°C en allant du bas vers le haut.

Echantillons	pNIPa	coNIPa-80/20	coNIPa-60/40	coNIPa-40/60
Position $q$ du point iso-intensité ( $nm^{-1}$ )	3.633	3.952	4.442	Pas de point d'iso-intensité
Domaine de T (°C)	$T \leq 30$	$T \leq 30$	$18 \leq T \leq 37$	Pas de point d'iso-intensité
Résultats de la DSC (Pic de fusion)	Oui ( $T_c = 31.4^\circ C$ )	Oui ( $T_c = 31.4^\circ C$ )	Non	Non
Résultats du taux de gonflement ( $S_r$ )	saut à $T = 31.5^\circ C$	faible saut	aucun saut	aucun saut

**Tableau IV.2 :** Comparaison entre les résultats obtenus par SAXS (point d'iso-intensité), par DSC et par mesure du taux de gonflement pour les cryogels de pNIPa et des copolymères.

Le cas du cryogel coNIPa-60/40 mérite quelques commentaires supplémentaires. L'absence de saut de volume (Figure II.9) indique que la structure du gel n'est pas profondément modifiée lorsque la température augmente, ce qui est en accord avec l'absence de limite supérieure de température pour le point d'iso-intensité [Chalal 2010b]. De même, les courbes de DSC (figure II.13) ne montrent pas de pic de fusion mais un effet endothermique mal résolu s'étalant entre 20°C (ou moins) et 30°C environ qui pourrait être attribué à la

désorption de molécules d'eau adsorbées sur des sites hydrophiles (voir chapitre II); dans cette hypothèse, la présence de groupes chimiques différents des chaînes de pNIPA pourrait empêcher la formation des amas d'eau liée et ainsi supprimer la transition de volume. Cependant, la présence de la bosse de corrélation et l'augmentation de son intensité avec la température montre clairement la formation d'amas hydrophobes, comme dans le cas de pNIPA. L'absence de transition de volume, caractérisée par le saut sur la courbe  $Sr(T)$  pourrait alors s'expliquer par la non-percolation de ces amas hydrophobes.

## RESUME ET CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons étudié, par la diffusion de rayons X aux petits et grands angles (SAXS et WAXS), le comportement et l'évolution structurale, à l'échelle méso et nanoscopique, des cryogels à base de pNIPA en fonction de la température d'une part et d'autre part en fonction du taux de copolymérisation avec le pHEMA-LLA-D. Cette étude correspondant, dans l'espace réel, à un domaine allant de 0.4 à 140 nm, nous permet de conclure les points suivants :

- La combinaison entre SAXS et WAXS dans l'étude de la structure microscopique du cryogels pNIPA a montré que l'intensité diffusée résulte de l'effet attendu de quatre contributions :
  - Diffusion de surface aux plus petits angles, due à l'interface eau-gel, caractérisée par une loi de puissance (domaine de Porod).
  - Diffusion par les hétérogénéités (inhomogénéité spatiale dues à la présence des zones de réticulation) qui peut être caractérisée par la fonction de Guinier.
  - Diffusion par les blobs thermiques (hétérogénéités de concentration dans le gel), décrite par la fonction d'Ornstein-Zernike.
  - Diffusion par des structures corrélées spatialement, caractérisés par une bosse de diffraction aux plus grands angles.

Les paramètres obtenus par la régression, évoluent en fonction de la température. En particulier, on note que la taille des blobs thermiques diverge à l'approche de la température de transition de phase, en suivant le modèle Ising 3D. Ce résultat confirme et complète l'étude menée par Shibayama et coll. sur les gels de même nature que nos échantillons [Shibayama 1992].

- Le tracé des courbes de diffusion en fonction de la température, a montré l'existence d'un point d'isointensité situé à  $q = 3.633 \text{ nm}^{-1}$  dans le cas du cryogel

pNIPA pour  $T \leq 30^\circ\text{C}$ . Ce point disparaît pour des températures  $T \geq 32^\circ\text{C}$ . La position et le comportement du point d'isointensité évoluent en fonction du taux de copolymérisation du pNIPA avec le pHEMA-LLA-D. Pour le coNIPA-80/20, ce point est observé dans les mêmes conditions de température ( $T \leq 30^\circ\text{C}$ ) à  $q = 3.952 \text{ nm}^{-1}$ . Dans le cas du coNIPA-60/40, ce point existe pour toute la gamme des températures ( $18 \leq T \leq 37^\circ\text{C}$ ) à  $q = 4.442 \text{ nm}^{-1}$ . Il est cependant très difficile d'observer ce point pour des faibles proportions du pNIPA dans le mélange copolymérique, ce qui est le cas du coNIPA-40/60. Ces observations sont en accord avec les résultats de la DSC (chapitre II) qui montrent un pic de fusion d'eau à  $T = 31.4^\circ\text{C}$  pour le pNIPA et le co-NIPA-80/20 et non pas pour les autres copolymères. Cette comparaison nous permet de dire que le comportement du point d'isointensité est lié au caractère thermosensible des cryogels.

- La présence du pHEMA-LLA-D dans le copolymère coNIPA, donne des structures complètement différentes de celles du pNIPA et du pHEMA-LLA-D. Nous signalons que les courbes de diffusion du cryogel pHEMA-LLA-D font apparaître un changement de régime aux voisinage de  $q^* = 1.11 \text{ nm}^{-1}$  qui correspond à une longueur de persistance  $L_p = 1.72 \text{ nm}$ , longueur au dessous de laquelle la chaîne polymère est rigide. Cette valeur correspond à la chaîne de dextrane [White 2002].

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [Ahmed 2009] Z. Ahmed, E.A. Gooding, K. Pimenov, L. Wang, S.A. Asher., J. Phys. Chem. B, 113, 4248-4256, 2009.
- [Bergé 1971] P. Bergé., J. Phys. Colloques, 32, C5a-161, 1971.
- [Bérar 2003] J.-F. Bérar, "Grid distorsion on D2am CCD cameras", site ESRF, June 27, 2003.
- [Buhler 2004] E. Buhler and F. Boué., Macromolecules, 37, 1600, 2004.
- [Chalal 2010] M. Chalal, F. Ehrburger-Dolle, I. Morfin, F. Bley, M.R. Aguilar de Armas, M.L. Lopez Donaire, J. San Roman, N. Bölgén, E. Piskin, O. Ziane and R. Casalegno, Macromolecules, 43, 2009, 2010.
- [Chalal 2010b] M. Chalal, F. Ehrburger-Dolle, I. Morfin, M.R. Aguilar de Armas, M.L. López, F. Bley., Journal of Physics: Conference Series, 247, 012041, 2010
- [Cho 2003] E.C. Cho, J. Lee, K. Cho., Macromolecules, 36, 9929, 2003.
- [de Gennes 1979] P. G. de Gennes, 'Scaling concepts in polymer physics', Cornell University Press, Ithaca, 1979.
- [Dewettinck 2004] K. Dewettinck, I. Foubert, M. Basiura, B. Goderis., Cryst. Growth Des., 4, 1295, 2004.
- [Dewey 1997] T.G. Dewey, 'Fractals in molecular biophysics', Oxford University Press, 44, 1997.
- [Dubois 1999] E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, R.J. Perzynski., Chem. Phys., 111, 7147, 1999.
- [Espinat 1992] D. Espinat., « Application des techniques de diffusion de la lumière des rayons X et des neutrons à l'étude des systèmes colloïdaux », Editions TECHNIP, 1992.
- [Fernandez-Barbero 2002] A. Fernandez-Barbero, A. Fernandez-Nieves, I. Grillo, E. Lopez-Cabarcos., Phys. Rev. E, 66, 051803, 2002.

- [Gaboriaud 1999] Fabien Gaboriaud, « étude du rôle de l'ion alcalin au cours de la gélification des solutions silico-alcalines déstabilisées par addition d'ions calcium », Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 1999.
- [Gibaud 2009] T. Gibaud, A. Stradner, J. Oberdisse, P. Lindner, J.S. Pedersen, C.L.P. Oliveira, P. Schurtenberger., arXiv:0901.4077v1 [cond-mat.soft] 26 Jan 2009
- [Grosberg 1991] A. Y. Grosberg, S.K. Nechaev., *Macromolecules*, 24, 2789-2793, 1991.
- [Hayter 1980] J. Hayter, G. Janninck, F. Brochard-Wyart and P. G. de Gennes., *J. Physique – LETTRES*, 41, L-451, 1980.
- [Hirokawa 2008] Y. Hirokawa, T. Okamoto, K. Kimishima, H. Jinnai, S. Koizumi, K. Aizawa, T. Hashimoto., *Macromolecules*, 41, 8210-8219, 2008.
- [Huang 1993] T. C. Huang, H. Toraya, T. N. Blanton and Y. Wu., *J. Appl. Cryst.*, 26, 180, 1993.
- [Karg 2008] M. Karg, S. Wellert, I. Pastoriza-Santos, A. Lapp, L.M. Liz-Marzan, T. Hellweg., *Phys. Chem Chem. Phys.*, 10, 6708-6716, 2008.
- [Koizumi 2004] S. Koizumi; M. Monkenbusch, D. Richter, D. Schwahn, B. Farago., *J. Chem. Phys.*, 121, 12721-12731, 2004.
- [Kosik 2007] K. Kosik, E. Wilk, E. Geissler, K. Laszlo., *Macromolecules*, 40, 2141-2147, 2007.
- [Kratz 2001] K. Kratz, T. Hellweg, W. Eimer, *Polymer*, 42, 6631-6639, 2001.
- [Li 1989] Y. Li, J.J. Tanaka., *Chem. Phys.*, 90, 5161-5166, 1989.
- [Liao 1999] G. Liao, Y. Xie, K.F. Ludwig, R. Bansil, P. Gallagher., *Phys. Rev. E*, 60, 4473-4481, 1999.
- [Liao 1999] G. Liao, Y. Xie, K.F. Ludwig, R. Bansil, P. Gallagher., *Phys. Rev. E*, 60, 4473-4481, 1999.
- [Mendes 1993] E. Mendes, B. Girard, C. Picot, M. Buzier, F. Boué, J. Bastide, *Macromolecules*, 26, 6873, 1993



- [Nicolai 2006] T. Nicolai, M. Pouzot, D. Durand, M. Weijers, R.W. Visschers., Europhys. Lett., 73, 299-305, 2006.
- [Norisuye 2003] T. Norisuye, Y. Kida, N. Masui, Q. Tran-Cong-Miyata, Y. Maekawa, M. Yoshida, M. Shibayama., Macromolecules, 36, 6202-6212. 2003
- [Panda 2008] D. Panda, A. Datta., Appl. Spectrosc., 62, 341, 2008.
- [Perez 2008] P. Perez, F.M. Plieva, A. Gallardo, J. San Roman, M.R. Aguilar, I. Morfin, F. Ehrburger-Dolle, F. Bley, S. Mikhalovsky, I.Y. Galaev, B. Mattiasson., Biomacromolecules., 9, 66–74, 2008.
- [Seelenmeyer 2001] S. Seelenmeyer, I. Deike, S. Rosenfeldt, C. Norhausen, N. Dingenouts, M. Ballauff, T. Narayanan, P. Linder., J. Chem. Phys., 114, 10471-10478, 2001.
- [Shibayama 1992] M. Shibayama, T. Tanaka, C.C. Han., J. Chem. Phys., 97, 6829-6841, 1992.
- [Shibayama 1994] M. Shibayama, M. Morimoto, S. Nomura., Macromolecules, 27, 5060-5066, 1994.
- [Shibayama 2006] M. Shibayama., Bull. Chem. Soc. Jpn., 79, 1799-1819, 2006.
- [Tanaka 1979] T. Tanaka, D.J. Fillmore., J. Chem. Phys., 70, 1214, 1979.
- [Vargas 2008] F. Vargas Pereira, A.A. Merlo, F. Bley, I. Morfin, O.M. Ritter, N. Pesce da Silveira, F. Ehrburger-Dolle., Liquid Crystals, 35, 299-313, 2008.
- [White 2002] J.A. White and W.M. Deen., Biophys. J., 82, 2081-89, 2002.

# CHAPITRE V

---

## ETUDE DE LA TRANSITION DE VOLUME DU GEL DE pNIPA PAR LA TECHNIQUE DES RESEAUX TRANSITOIRES AVEC DETECTION HETERODYNE (HD-TG)

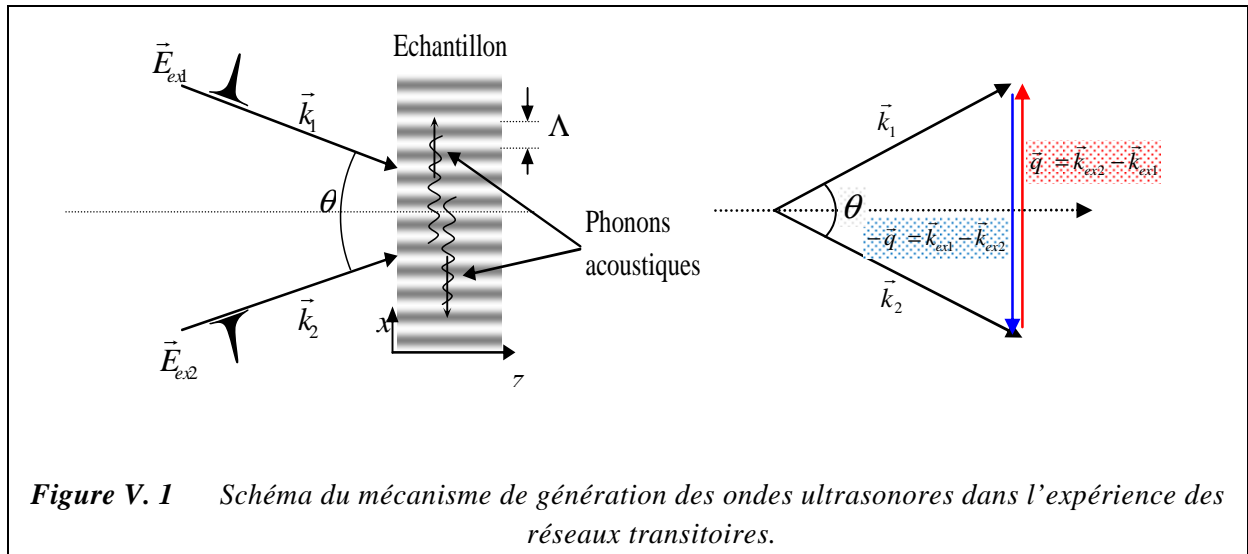
---

<b>1</b>	<b>INTRODUCTION</b>	<b>128</b>
1.1	Rappels théoriques	130
1.2	Mécanismes de génération des phonons hyperfréquence par la méthode des réseaux transitoires	130
1.2.1	Mécanisme d'absorption thermique (ISTS)	131
1.2.2	Mécanisme de diffusion Brillouin stimulée (ISBS)	132
1.3	Approche hydrodynamique dans l'expérience des réseaux transitoires	133
1.4	Détection et processus de diffraction dans l'expérience des réseaux transitoires	134
1.5	Détection hétérodyne (HD) et nature du signal mesuré	134
<b>2</b>	<b>DISPOSITIF DE MESURE ET TRAITEMENT DES DONNEES</b>	<b>136</b>
2.1	Description du dispositif expérimental	136
2.2	Protocole de mesure	140
2.3	Traitement des données	142
<b>3</b>	<b>RESULTATS ET DISCUSSION</b>	<b>143</b>
3.1	Analyse des courbes expérimentales	143
3.2	Vitesse du son	147
3.3	Atténuation acoustique	149
3.4	Atténuation thermique	151
3.5	Application de la méthode HD-TG à l'étude des propriétés mécaniques du gel de pNIPA	152
	<b>RESUME ET CONCLUSION</b>	<b>156</b>
	<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>158</b>

## 1 INTRODUCTION

La technique des réseaux transitoires TG (Transient Grating), appelée aussi LIPS (Laser-Induced Phonon Spectroscopy) [Nelson 1981], est une méthode résolue dans le temps basée sur les effets d'optique non linéaire [Bloembergen 1977]. Elle est ainsi décrite comme un cas particulier du principe de mélange à quatre ondes [Shen 1984 ; AAVV 1986]. Cette technique constitue un outil expérimental approprié aux mesures des paramètres acoustiques, élastiques et thermiques de différents matériaux. Selon sa configuration expérimentale que nous décrivons ci-dessous, la méthode TG s'applique bien aux milieux transparents. Cependant, dans le cas d'un milieu opaque ou turbide, cette technique nécessite un réarrangement expérimental approprié à l'étude en surface [Maznev 1998].

Techniquement, une expérience de réseaux transitoires consiste en la superposition dans l'échantillon de deux impulsions laser qui donnent naissance à des franges d'interférences lumineuses. Cette superposition spatio-temporelle induit une variation périodique des propriétés optiques du milieu (indice de réfraction ou coefficient d'absorption thermique) sous l'effet de l'excitation de certains modes du milieu [Eichler 1986 ; AAVV 1986 ; Yan 1987]. L'ensemble est ainsi équivalent à un réseau de Bragg comme le montre la figure V.1 où les champs électriques sont représentés par leurs amplitudes  $E_{ex1}$  et  $E_{ex2}$  de vecteur d'onde  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$  respectivement.



**Figure V.1** Schéma du mécanisme de génération des ondes ultrasonores dans l'expérience des réseaux transitoires.

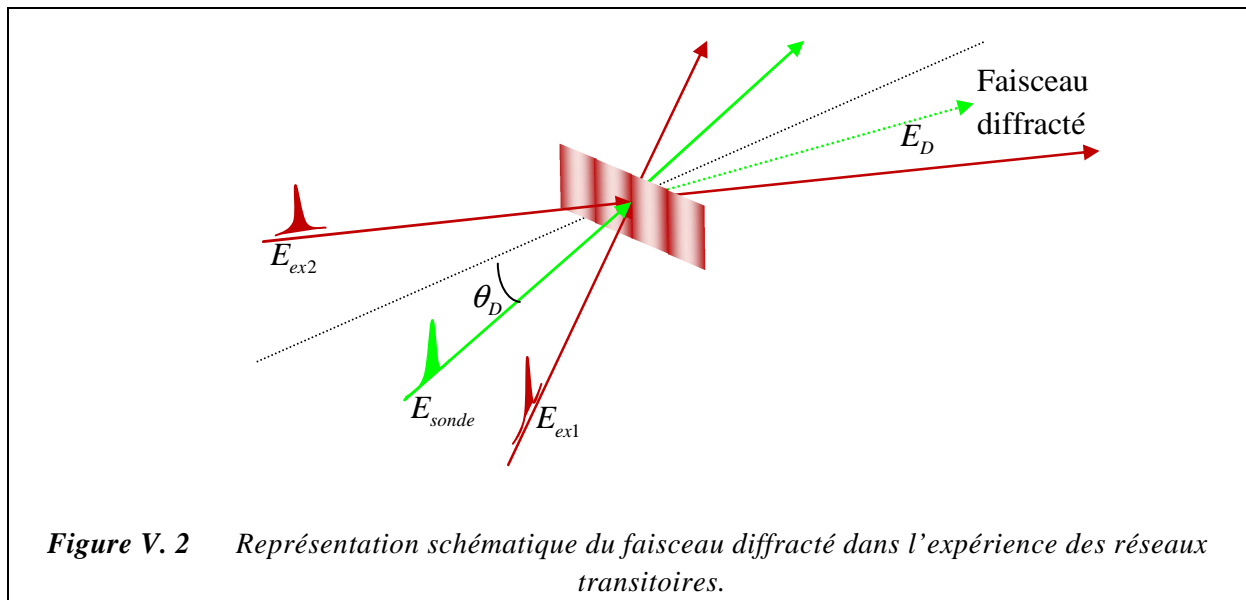
Avec cette configuration, et avec la durée des impulsions laser très courte, on peut générer, suivant deux mécanismes physiques (absorption thermique ou électrostriction), deux ondes acoustiques contre-propagatives associées à des phonons cohérents de vecteur d'onde  $\vec{q}$  et  $-\vec{q}$  dont le module est donné par la relation de Bragg [Nelson 1980 ; Nelson 1981, 1982 ; Miller 1982]:

$$q = \frac{2\pi}{\Lambda} = \frac{4\pi \sin(\theta/2)}{\lambda_{ex}} \quad (\text{V.1})$$

$\Lambda$  est la longueur d'onde du phonon généré qui coïncide avec le pas du réseau,  $\lambda_{ex}$  la longueur d'onde du laser excitateur et  $\theta$  l'angle entre les directions des deux impulsions laser. Compte tenu des longueurs d'onde d'excitation et des angles expérimentalement accessibles, le domaine des fréquences acoustiques produites varie dans un domaine allant de quelques centaines de MHz à quelques GHz.

La mesure de la vitesse de propagation et de l'atténuation des ondes acoustiques générées dans un milieu donné, permet d'avoir des informations sur les propriétés mécaniques du milieu. Comparativement à d'autres techniques, la méthode TG est très intéressante pour plusieurs raisons, essentiellement :

- Pas de contact direct avec le matériau qui risque de perturber sa structure ce qui en fait une technique non invasive contrairement aux transducteurs avec lesquels on peut avoir des problèmes de contact surtout pour des matériaux mous.
- Les mesures se font à l'échelle du millimètre voire du micromètre, ce qui n'est pas possible avec des transducteurs acoustiques dans des volumes inférieurs au  $\text{mm}^3$ .
- La direction du signal diffracté est sélective et sa détection se fait sur fond noir, ce qui donne une meilleure qualité du signal et des mesures plus précises.



En effet, pour la détection de la modulation d'indice et de l'évolution temporelle du phonon généré, on utilise un faisceau laser 'sonde' qui est, soit en régime continu dans le cas de la détection résolue en temps en employant des moyens de détection ultrarapide (photodiode, oscilloscope, ...,etc), soit en régime impulsionnel dans le cas de la méthode pompe-sonde. Comme le montre la figure V.2, le faisceau sonde  $E_{sonde}$  de longueur d'onde

$\lambda_D$ , est envoyé suivant la condition de Bragg ( $q = 4\pi \sin(\theta_D)/\lambda_D$ ), dans la zone où le réseau est généré. Une partie de son intensité est alors diffractée  $E_D$  et l'évolution temporelle de cette dernière donne ainsi des informations sur les propriétés de propagation du phonon généré.

## 1.1 RAPPELS THEORIQUES

Dans l'expérience des réseaux transitoires, on distingue deux processus : l'excitation et la détection.

L'excitation est provoquée par les deux impulsions laser de pompe représentées par les amplitudes de leurs champs électriques  $\vec{E}_{ex1}$  et  $\vec{E}_{ex2}$ . Comme nous l'avons écrit plus haut, la superposition de ces impulsions dans le milieu produit une variation d'indice représentée par la variation de la constante diélectrique (permittivité)  $\delta\mathcal{E}$  qui s'écrit comme suit:

$$\delta\mathcal{E}(\vec{q}, t) \propto R(\vec{q}, t) [\vec{E}_{ex}(\vec{q}, t)]^2 \quad (\text{V.2})$$

où  $\vec{E}_{ex} = \vec{E}_{ex1} + \vec{E}_{ex2}$  est le champ total produit par les deux impulsions et  $R(\vec{q}, t)$  est la fonction de réponse du milieu.

L'amplitude du signal détecté  $S(\vec{q}, t)$  est proportionnelle à l'intensité du faisceau sonde  $\|\vec{E}_s\|^2$  et à l'amplitude de la variation de la constante diélectrique [Taschin 2006a] :

$$S(\vec{q}, t) \propto \|\vec{E}_s\|^2 \|\vec{E}_{ex}\|^2 R(\vec{q}, t) \quad (\text{V.3})$$

Cette expression décrit d'une part, comment le champ électromagnétique interagit avec les propriétés du milieu pour former le réseau et d'autre part, la variation de ces propriétés en fonction du temps par le biais de la variation de l'amplitude du signal détecté.

Il reste ainsi à connaître l'expression ou les paramètres de la fonction de réponse du milieu pour avoir toutes les propriétés désirées via l'amplitude du signal détecté.

## 1.2 MECANISMES DE GENERATION DES PHONONS HYPERFREQUENCE PAR LA METHODE DES RESEAUX TRANSITOIRES

Le traitement de la fonction de réponse exige la description des différents processus d'interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière.

Nous considérons que le matériau n'a aucune résonance électronique avec les champs du faisceau pompe et du faisceau sonde. Avec cette hypothèse il existe principalement deux

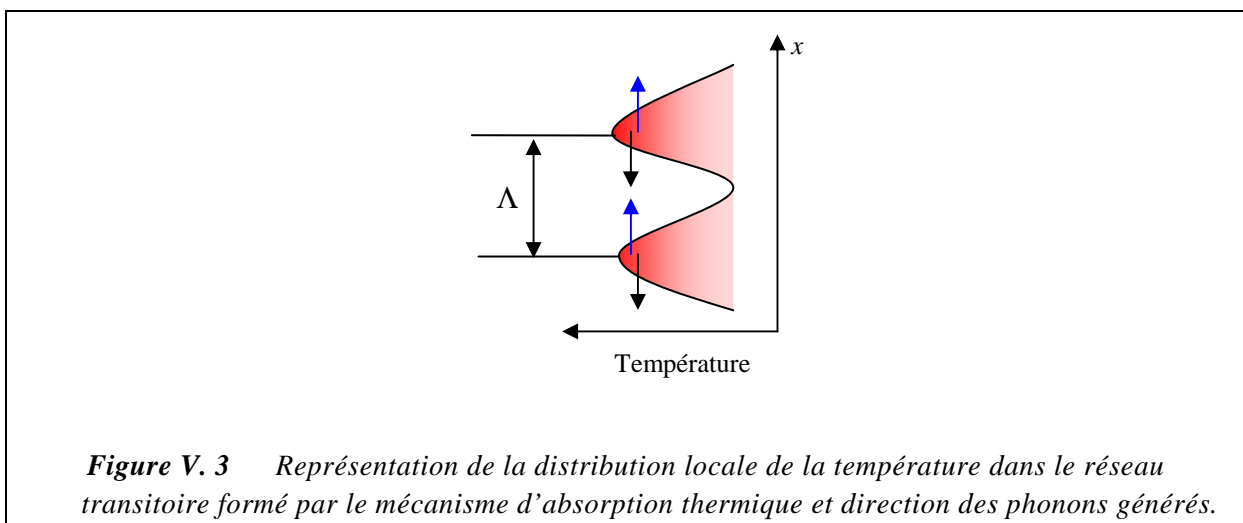
mécanismes d'interaction entre les impulsions excitatrices et le matériau qui sont responsables de la variation des propriétés optiques du système et par conséquent du réseau induit : le mécanisme d'absorption thermique et celui dû à la diffusion Brillouin stimulée.

### 1.2.1 MECANISME D'ABSORPTION THERMIQUE (ISTS)

C'est le premier effet qui doit être considéré dès qu'il y a une absorption, si faible soit elle, à la longueur d'onde d'excitation. Cet effet, lorsqu'il est produit de façon impulsionnelle, est souvent appelé ISTS pour Impulsive-Stimulated Thermal Scattering. L'énergie lumineuse absorbée, après avoir suivi des voies de désexcitation non radiatives extrêmement rapides (généralement dans le domaine picoseconde) se dépose dans le milieu en donnant naissance à un réseau qui coïncide avec le réseau de franges lumineuses produites par les deux impulsions excitatrices. On produit ainsi un réseau de contraintes qui, à son tour produit un réseau de densité par le biais de la dilatation thermique (expansion au niveau des franges lumineuses et rétrécissement au niveau des franges obscures). La rapidité du processus total provoque l'apparition de deux ondes acoustiques contre-propagatives dont la superposition prend la forme d'une onde stationnaire. La période d'oscillation de cette onde est définie par la vitesse du son dans le milieu et le vecteur d'onde  $\vec{q}$ . De plus, à cause de l'atténuation acoustique, son amplitude diminue dans le temps en suivant une loi exponentielle.

De ce fait nous avons donc la superposition de deux réseaux :

- un réseau « thermique » quasi-stationnaire dont la disparition par diffusion thermique va se faire à l'échelle de la microseconde
- un réseau « acoustique », oscillant dans le temps, correspondant à la présence des deux ondes contre-propagatives dont la disparition, due à l'atténuation acoustique, va se faire à une échelle submicroseconde.



**Figure V. 3** Représentation de la distribution locale de la température dans le réseau transitoire formé par le mécanisme d'absorption thermique et direction des phonons générés.

### 1.2.2 MECANISME DE DIFFUSION BRILLOUIN STIMULEE (ISBS)

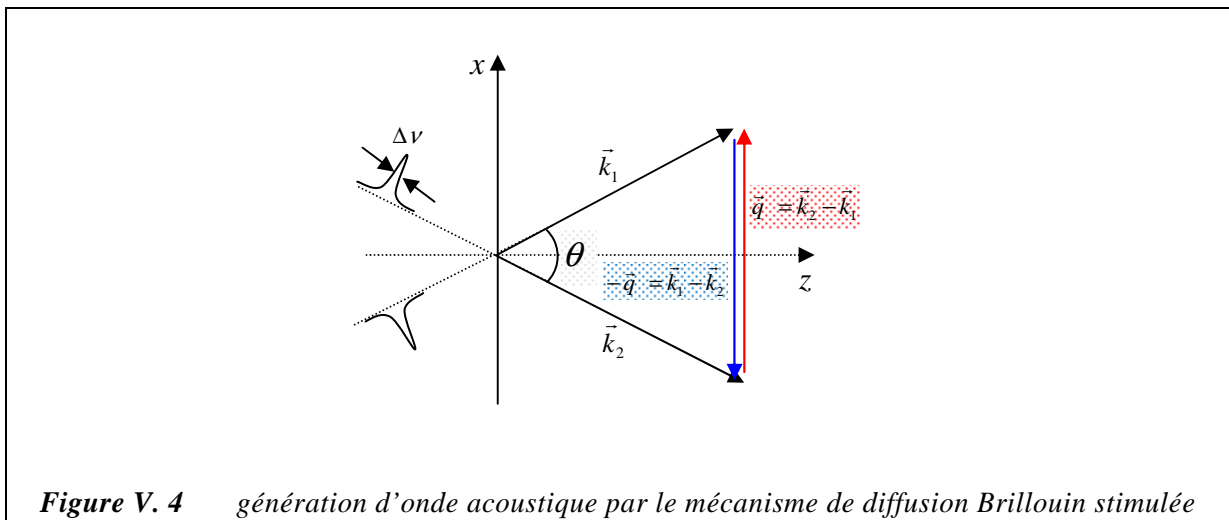
Le mécanisme de diffusion Brillouin, interprété classiquement par le phénomène d'électrostriction, est appelé Impulsive-Stimulated Brillouin Scattering (ISBS) lorsqu'il est stimulé de façon impulsionnelle. C'est un mécanisme qui traduit le résultat de l'interaction entre le champ électromagnétique et le champ acoustique du milieu. En effet, le champ d'interférence produit par les impulsions excitatrices provoque une migration des dipôles induits dans les zones avec une plus grande intensité de champ électrique. Cependant, contrairement au mécanisme d'absorption thermique, les régions du maximum de l'intensité de la lumière (franges lumineuses) correspondent aux zones de compression. L'instauration impulsionnelle de ce réseau de compression, donc de densité, provoque le lancement de deux ondes acoustiques en contre propagation, c'est à dire une onde stationnaire, dont la longueur d'onde  $\Lambda$  coïncide avec le pas du réseau.

La formulation de cette diffusion Brillouin stimulée en terme de photons et phonons peut se faire en décrivant les deux photons incidents par leurs fréquences  $\omega_1$  et  $\omega_2$  ( $\omega_2$  très peu différent de  $\omega_1$ ) et leurs vecteurs d'onde  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$ , et les phonons par leurs fréquence  $\omega_s$  et vecteur d'onde  $\vec{q}$ . Le respect des relations de conservation :

$$\hbar\omega_1 - \hbar\omega_2 = \hbar\omega_s$$

$$\hbar\vec{k}_1 - \hbar\vec{k}_2 = \pm\hbar\vec{q}$$

avec  $\omega_s = qc_s$  où  $c_s$  est la vitesse du son dans le milieu, impose une valeur unique de l'angle  $\theta$  entre  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_2$ . (Figure V.4)



**Figure V. 4** génération d'onde acoustique par le mécanisme de diffusion Brillouin stimulée

Dans notre cas, les deux impulsions excitatrices sont de même fréquence mais la largeur spectrale des impulsions ultracourtes est élevée. De ce fait, les fréquences acoustiques  $\omega_s$  se trouvent dans la largeur spectrale des impulsions excitatrices, ce qui donne une gamme assez

large de valeurs des angles d'excitation qui satisfont à la relation de dispersion. [Nelson 1981 3261].

Ces deux mécanismes (ISTS et ISBS) sont les seuls et uniques responsables de la génération des phonons hyperfréquence dans l'expérience des réseaux transitoires appliquée à des milieux isotropes, ce qui est le cas de nos gels de pNIPA. Dans le cas des milieux anisotropes, d'autres effets peuvent être induits tels que le couplage rotation-translation moléculaire [Taschin 2001 ; Pick 2003 ; Glorieux 2002] et la biréfringence induite par l'excitation laser [Torre 1998 ; Torre 2000 ; Hinze 2000].

### 1.3 APPROCHE HYDRODYNAMIQUE DANS L'EXPERIENCE DES RESEAUX TRANSITOIRES

Nous exposons dans ce qui suit les équations qui ont permis de décrire les effets de ces deux mécanismes dans l'expérience des réseaux transitoires en l'occurrence l'ISTS et l'ISBS.

Dans un milieu isotrope, les modes impliqués dans la diffusion de la lumière sont des modes correspondant à la variation locale de densité  $\rho$  et de température  $T$ . Ces variations sont induites par des fluctuations spontanées  $\delta\rho$  et  $\delta T$  autour de l'état d'équilibre caractérisé par la densité  $\rho_0$  et la température  $T_0$ . Dans le cas de l'expérience des réseaux transitoires,  $\delta\rho$  et  $\delta T$  sont induits par l'interférence des deux faisceaux laser d'excitation. Dans la limite où la constante diélectrique  $\varepsilon$  est linéairement couplée aux modes excités du matériau, l'équation reliant les variations de densité  $\delta\rho$  et de température  $\delta T$  à la variation de la constante diélectrique  $\delta\varepsilon$  peut s'écrire comme suit [Berne 1976]:

$$\delta\varepsilon(q,t) = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T \delta\rho(q,t) + \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)_\rho \delta T(q,t) \quad (\text{V.4})$$

Des travaux théoriques ont été effectués dans le but de décrire les variations temporelles de  $\delta\rho$  et  $\delta T$ . Les modèles développés sont basés sur la théorie hydrodynamique linéarisée [Boon 1980], au cas d'un fluide simple puis généralisée aux cas des fluides complexes [Yan 1995 ; Torre 2001]. La solution de l'équation hydrodynamique donne l'expression de la variation de la constante diélectrique pour un vecteur d'onde  $q$  donné. Elle s'écrit dans l'approximation où  $(\partial\varepsilon/\partial T)_\rho \ll (\partial\varepsilon/\partial\rho)_T$ , sous la forme suivante [Mountain 1966 ; Duggal 1991 ; Yan 1995, Torre 2001]:

$$\delta\varepsilon(q,t) = \left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial\rho}\right)_T \left[ F_0 \frac{q}{c_s} e^{-\Gamma_s t} \sin(\omega_s t) - Q_0 \frac{\alpha}{C_p} \left[ e^{-\Gamma_T t} - e^{-\Gamma_s t} \cos(\omega_s t) \right] \right] \quad (\text{V.5})$$

$$\text{avec : } \Gamma_T = q^2 \frac{\lambda}{\rho_0 C_p} ; \omega_s = c_s q ; \Gamma_s = \frac{q^2}{2} \left[ (\gamma - 1) \frac{\lambda}{\rho_0 C_p} + \eta_L \right]. \quad (\text{V.6})$$



$c_s$  est la vitesse du son dans le milieu,  $\gamma = C_p/C_v$  où  $C_p$  et  $C_v$  sont les capacités calorifiques à pression constante et à volume constant respectivement,  $\eta_L = (4\mu/3 + \xi)/\rho_0$  est la viscosité longitudinale avec  $\mu$  et  $\xi$ , respectivement la viscosité de compression et celle de cisaillement,  $\lambda$  est la conductivité thermique et  $\alpha$  le coefficient d'expansion thermique  $\left(\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p\right)$ .  $F_0$  et  $Q_0$  sont respectivement la pression maximale et l'énergie totale déposée dans le milieu sous l'effet des impulsions laser.

L'expression V.5 montre que les excitations dans les liquides se composent d'une part d'un mode de relaxation thermique caractérisé par un taux d'atténuation thermique  $\Gamma_T$  (premier terme de l'égalité V.5) et d'autre part, d'un mode d'oscillation acoustique caractérisé par une fréquence d'oscillation  $\omega_s$ , (relié à la vitesse de propagation  $c_s$ ) et d'un taux d'atténuation acoustique  $\Gamma_s$  (second terme de l'égalité V.5). Cette solution analytique confirme ce que nous avons décrit qualitativement dans la section précédente.

#### 1.4 DETECTION ET PROCESSUS DE DIFFRACTION DANS L'EXPERIENCE DES RESEAUX TRANSITOIRES

La variation  $\delta\mathcal{E}$  est détectée par la diffraction d'un troisième faisceau, la sonde  $\vec{E}_s$ , (figure V.2). Le faisceau diffracté, caractérisé par son champ électrique  $\vec{E}_D$ , peut être obtenu à partir de la solution de l'équation de Maxwell. Dans l'approximation où la polarisation induite n'affecte pas les faisceaux pompe et sonde mais agit comme source du faisceau diffracté [Shen 1984]  $\vec{E}_D(\vec{r}, t)$ , l'expression de  $\vec{E}_D$  s'écrit:

$$\vec{E}_D(\vec{r}, t) \propto \frac{\omega_s^2}{c^2 r} \delta\mathcal{E}(\vec{q}, t_p) \cdot \vec{E}_s(\vec{r}) \exp[i(\vec{k}_D \vec{r} - \omega_s t)] \quad (\text{V.7})$$

Dans cette expression on a supposé que la fréquence de l'onde diffractée est égale à celle de l'onde correspondant au faisceau sonde ( $\omega_s = \omega_D$ ). Dans ces conditions, son vecteur d'onde s'écrit:  $\vec{k}_D = k_s \vec{r}/r$ ;  $\vec{q}$  satisfait à la condition de Bragg dont l'expression est  $\vec{q} = \vec{k}_D - \vec{k}_s$  et  $t_p = t - r/c_m$  avec  $c_m = c/\sqrt{\epsilon}$  est la vitesse de la lumière dans le milieu.

#### 1.5 DETECTION HETERODYNE (HD) ET NATURE DU SIGNAL MESURE

Dans le cas classique le signal est mesuré dans une configuration dite homodyne. Ce signal est uniquement dû à l'intensité du signal de diffraction  $E_D$  qui s'écrit sous la forme suivante:

$$S(t) = I_D(t) = |\vec{E}_D(t)|^2 \quad (\text{V.8})$$

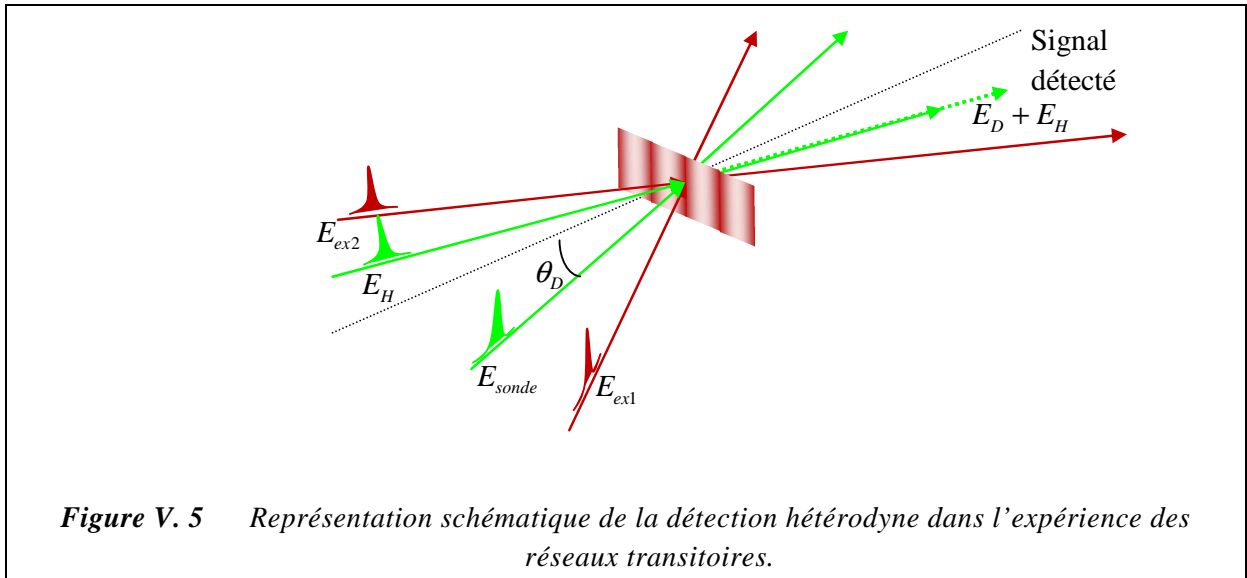
$|\vec{E}_D(t)|$  est l'amplitude du vecteur champ électrique correspondant au faisceau diffracté.

On peut aisément comprendre que pour un signal de faible amplitude, l'intensité détectée sera très petite puisqu'elle est proportionnelle au carré de l'amplitude du signal  $E_D$ . Dans ce cas, le rapport signal sur bruit devient très faible.

La détection hétérodyne est utilisée pour pallier cet inconvénient de la détection homodyne. C'est une technique qui permet de mesurer des signaux de très faible amplitude. La détection hétérodyne (figure V.5), consiste en la superposition d'un faisceau dit « de référence », représenté par son champ électrique  $\vec{E}_H$ , et du faisceau correspondant au signal de diffraction  $\vec{E}_D$  qui s'écrivent:

$$\vec{E}_D(t) = E_D(t) \exp[-i(\omega t - \vec{k}_s \vec{r})] \vec{j} \quad (\text{V.9})$$

$$\vec{E}_H(t) = E_H \exp[-i(\omega t - \vec{k}_s \vec{r} + \varphi)] \vec{j} \quad (\text{V.10})$$



Dans ces équations on a évidemment des faisceaux ayant le même vecteur d'onde  $\vec{k}_s$  (les deux faisceaux ont la même direction et la même fréquence).  $\varphi$  représente le déphasage entre les deux ondes. On peut ainsi écrire l'amplitude du signal détecté sous la forme suivante :

$$\begin{aligned} S(t) &= |\vec{E}_H + \vec{E}_D(t)|^2 \\ &= I_D(t) + I_H + 2E_H E_D(t) \cos \varphi \end{aligned} \quad (\text{V.11})$$

Dans cette équation on a considéré que l'amplitude du signal diffracté est un nombre réel, ce qui est le cas pour des matériaux à faible absorption à la longueur d'onde d'excitation [Cucini 2008 ; Terazima 1999 ; Mukamel 1995].

L'équation (V.11) montre que le contrôle de l'intensité du signal détecté revient au contrôle de la phase  $\varphi$ . Par conséquent, ajuster la phase  $\varphi$  d'une manière judicieuse nous permet d'augmenter le rapport signal sur bruit. En effet, en choisissant la phase  $\varphi$  tantôt nulle et tantôt égale à  $\pi$ , on peut obtenir:

$$S^+(t) = S(t)|_{\varphi=0} = I_D(t) + I_H + 2E_H E_D(t) \quad (\text{V.12})$$

$$S^-(t) = S(t)|_{\varphi=\pi} = I_D(t) + I_H - 2E_H E_D(t) \quad (\text{V.13})$$

En soustrayant (V.12) de (V.13) on obtient :

$$S_{HD}(t) = S^+ - S^- = 4E_H E_D(t) \quad (\text{V.14})$$

Le signal ainsi mesuré est proportionnel à l'amplitude  $E_D$  du champ diffracté. Nous rappelons que pour les faibles signaux ( $E_D \ll \text{unité}$ ), il est nettement plus intéressant de mesurer l'amplitude  $E_D$  que son carrée (l'intensité  $I = E_D^2$ ) car le rapport signal sur bruit devient plus grand. Pour augmenter encore davantage ce rapport, il est souhaitable de prendre  $E_H \gg E_D$ , et par conséquent  $E_H E_D \gg E_D^2$ .

La solution de l'équation hydrodynamique généralisée [Yang 1995 ; Torre 2001] peut être ainsi représentée théoriquement par le signal détecté HD-TG. Elle s'écrit sous forme de l'équation suivante, obtenue à partir des équations (V.5, V.6 et V.14):

$$S_{HD}^{th} = A[e^{-\Gamma_T t} - e^{-\Gamma_S t} \cos(\omega_s t)] + B e^{-\Gamma_S t} \sin(\omega_s t) \quad (\text{V.15})$$

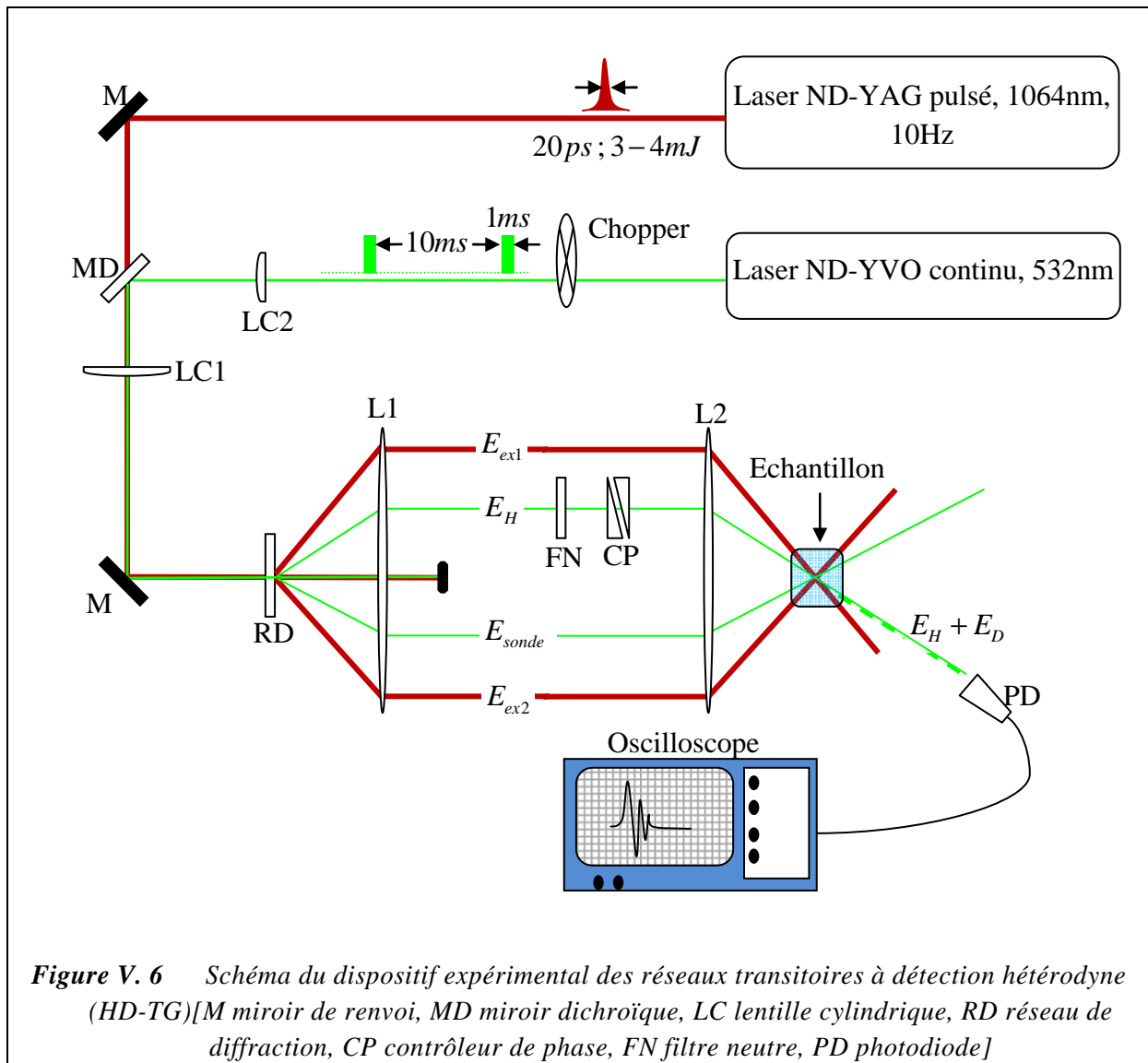
$\omega_s = q c_s$  représente la fréquence acoustique et  $\Gamma_s$  le coefficient d'atténuation acoustique. Nous rappelons que cette équation est la combinaison de deux contributions ; la première correspond au mécanisme d'absorption thermique représentée par le terme en cosinus et son amplitude  $A$  ainsi que le coefficient de relaxation thermique  $\Gamma_T$ . La seconde contribution représentée par le terme en sinus correspond au mécanisme de diffusion Brillouin stimulée avec son amplitude  $B$ .

## 2 DISPOSITIF DE MESURE ET TRAITEMENT DES DONNEES

### 2.1 DESCRIPTION DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Nos expériences sur les réseaux transitoires ont été réalisées au Laboratoire Européen de Spectroscopie Non-linéaire (LENS) à Florence (Italie). Le dispositif expérimental utilisé (figure V.6) pour la génération de phonons hyperfréquence et la détection hétérodyne est le

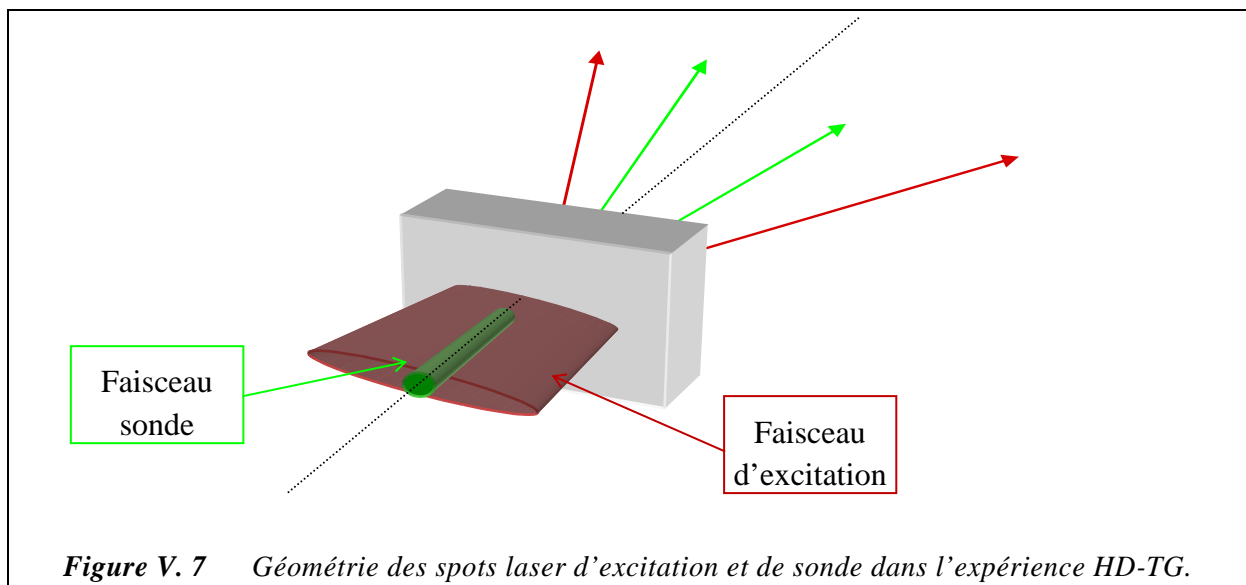
même que celui utilisé par R.Torre et coll. dans leurs travaux sur les fluides moléculaires surfondus [Torre 2001].



Le laser d'excitation est de type Nd-YAG (EKSPLA PL2143) pulsé (cadence de répétition de 10 Hz) et de longueur d'onde  $\lambda = 1.06\mu\text{m}$ . Les impulsions ont une durée de 20ps et une énergie de 3 à 4mJ. Chaque impulsion tombe sur un réseau de diffraction, introduit pour la première fois par Maznev et coll. en 1998, et qui permet de partager son intensité selon les ordres de diffraction (-1) et (+1) [Maznev 1998, Goodno 1998]. Les deux impulsions correspondantes aux ordres (-1) et (+1) jouent le rôle des impulsions excitatrices  $E_{ex1}$  et  $E_{ex2}$ . Elles sont recombinaées dans l'échantillon grâce à deux lentilles ( $L_1$  et  $L_2$ ). Le réseau ainsi formé n'est autre que l'image du réseau de diffraction. Pour avoir une zone d'interférence plus large, le faisceau d'excitation est au préalable étalé en utilisant une lentille cylindrique  $LC1$ , ce qui donne au faisceau une forme ovale de 5mm de largeur, la hauteur restant de 0.5mm. L'angle que font entre elles les deux impulsions excitatrices est

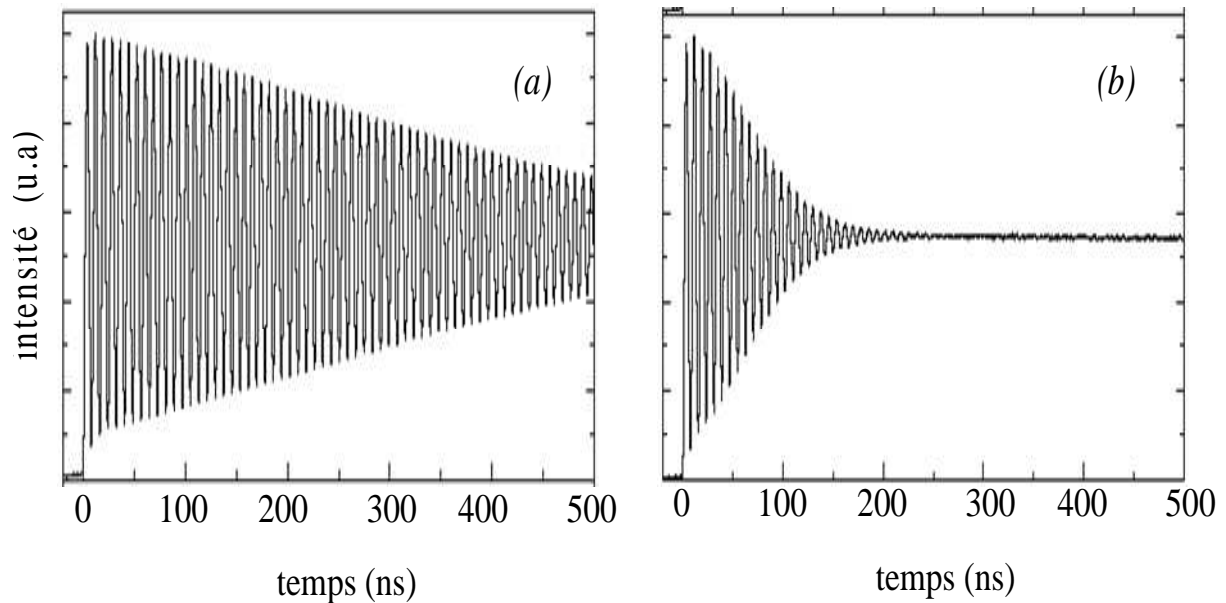
$\theta = 13.59^\circ$ , ce qui correspond à un vecteur d'onde du phonon  $q = 1.3972\mu\text{m}^{-1}$  (de longueur d'onde  $\Lambda = 4.497\mu\text{m}$ ).

Pour la détection hétérodyne, un autre laser Nd-YVO (Verdi-Coherent) continu et doublé en fréquence ( $\lambda = 0.532\mu\text{m}$ ), de puissance moyenne de  $5.5\text{ Watts}$ , tombe sur le masque de diffraction) RD en suivant le même chemin optique que le laser d'excitation. A la sortie du masque, on obtient deux faisceaux correspondants aux ordres de diffraction (-1) ou (+1). L'un d'eux, dont une partie  $E_D$  est diffractée par le réseau transitoire, sert pour sonder. L'autre faisceau,  $E_H$ , qui vient se superposer au faisceau diffracté  $E_D$ , sert de faisceau de référence. La taille du spot laser dans l'échantillon est contrôlée par les lentilles  $LC1$  et  $LC2$  qui permettent de donner une forme circulaire au faisceau ( $0.5\text{mm}$  de diamètre). La taille du spot laser est donc bien inférieure que celle de la zone d'excitation mais elle couvre un grand nombre de franges, ce qui permet d'optimiser nos mesures (figure V.7).



En effet, l'intensité lumineuse des impulsions laser a une répartition spatiale gaussienne dans le plan transversal (perpendiculaire à leur direction de propagation) ce qui va conférer au réseau formé une enveloppe en intensité identique. Cette même enveloppe va se retrouver sur l'amplitude des ondes acoustiques produites mais cette fois-ci longitudinalement, c'est-à-dire le long de leur direction de propagation : on a des trains d'ondes. En se propageant, ces trains d'onde dont l'amplitude diminue (s'il y a absorption acoustique) ou pas, finiront par quitter la zone centrale de la figure d'interférences où ils sont observés. Par conséquent l'intensité du signal diffracté décroît puis devient nulle même s'il n'y a pas d'absorption acoustique. Il faut donc s'affranchir de cette décroissance en observant les ondes acoustiques sur une zone beaucoup plus petite que la longueur des trains d'ondes. Il faut aussi que le temps caractéristique d'amortissement soit beaucoup plus petit que le temps mis par les ondes pour parcourir une distance égale à la longueur des trains (de l'ordre de la microseconde), ce qui est le cas.

La figure V.8 montre un exemple de signal acoustique atténué géométriquement (spot d'excitation de  $0.5\text{mm}$  de diamètre qui est égal à celui du faisceau sonde), et du signal dont l'atténuation correspond à celle des ondes acoustiques (signal correct) en utilisant nos conditions (spot d'excitation de  $5\text{mm}$  et spot de sonde de  $0.5\text{mm}$ ).



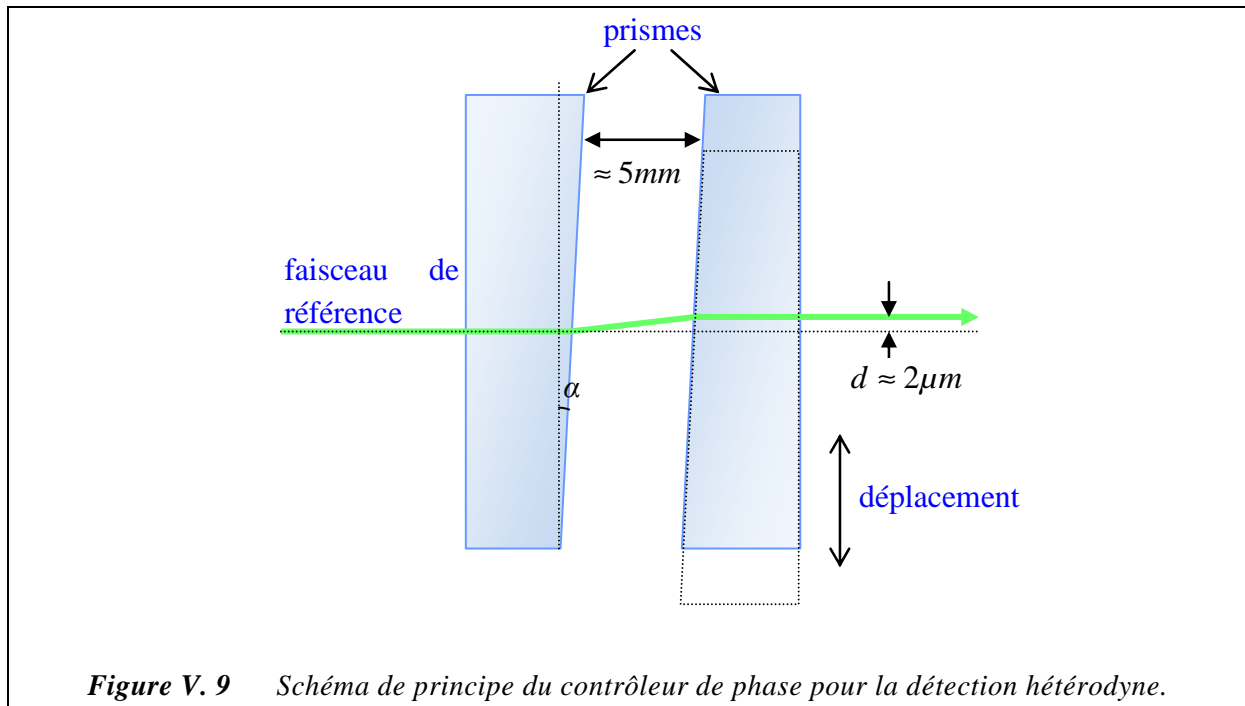
**Figure V. 8** Signal HD-TG du méthanol à  $27^{\circ}\text{C}$  pour deux tailles du spot d'excitation : (a)  $5\text{mm}$  montrant une réelle atténuation acoustique. (b)  $0.5\text{mm}$  montrant une atténuation géométrique. Dans les deux cas la taille du faisceau sonde est de  $0.5\text{mm}$  [Taschin2006 a].

Le temps d'exposition de l'échantillon au faisceau sonde est réduit à  $1\text{ms}$  chaque  $10\text{ms}$  (en utilisant un chopper synchronisé avec le faisceau pompe). Ceci permet d'éviter les effets indésirables dans l'échantillon (effets thermiques en particuliers).

A la sortie de l'échantillon, dans le cas de la détection hétérodyne, le signal détecté est donc égal au produit  $E_D \cdot E_H$ . L'intensité du signal est collectée par une photodiode à avalanche rapide (APD, Hamamatsu) ayant un temps de réponse inférieur à la nanoseconde (bande passante de  $1\text{GHz}$ ). Le signal est par la suite amplifié par un amplificateur AVETECH DC-800MHz avant d'être enregistré par un oscilloscope digital Tektronix ayant une bande passante de  $7\text{GHz}$ .

Expérimentalement, le déphasage entre le signal diffracté et le celui de référence est ajusté par le contrôleur de la phase (CP). Ce dernier est constitué de deux prismes en quartz distants de  $\approx 5\text{mm}$ ,  $5\text{mm}$  environ, posés en parallèle sur le chemin du faisceau de référence (figure V.9). Le déplacement de l'un des deux prismes permet de changer le parcours optique du faisceau de référence par rapport au faisceau sonde. De ce fait, suivant la géométrie des deux prismes (angle  $\alpha = 7 \cdot 10^{-4} \text{rad}$ ), la différence de phase  $\varphi = \pi$ , entre la référence et la sonde, est obtenue pour un déplacement vertical du prisme de  $0.8\text{mm}$ . Notons que dans cette

configuration, le faisceau subit un déplacement latéral  $d \approx 2\mu\text{m}$ , ce qui est négligeable devant la taille du faisceau ( $500\mu\text{m}$ ).



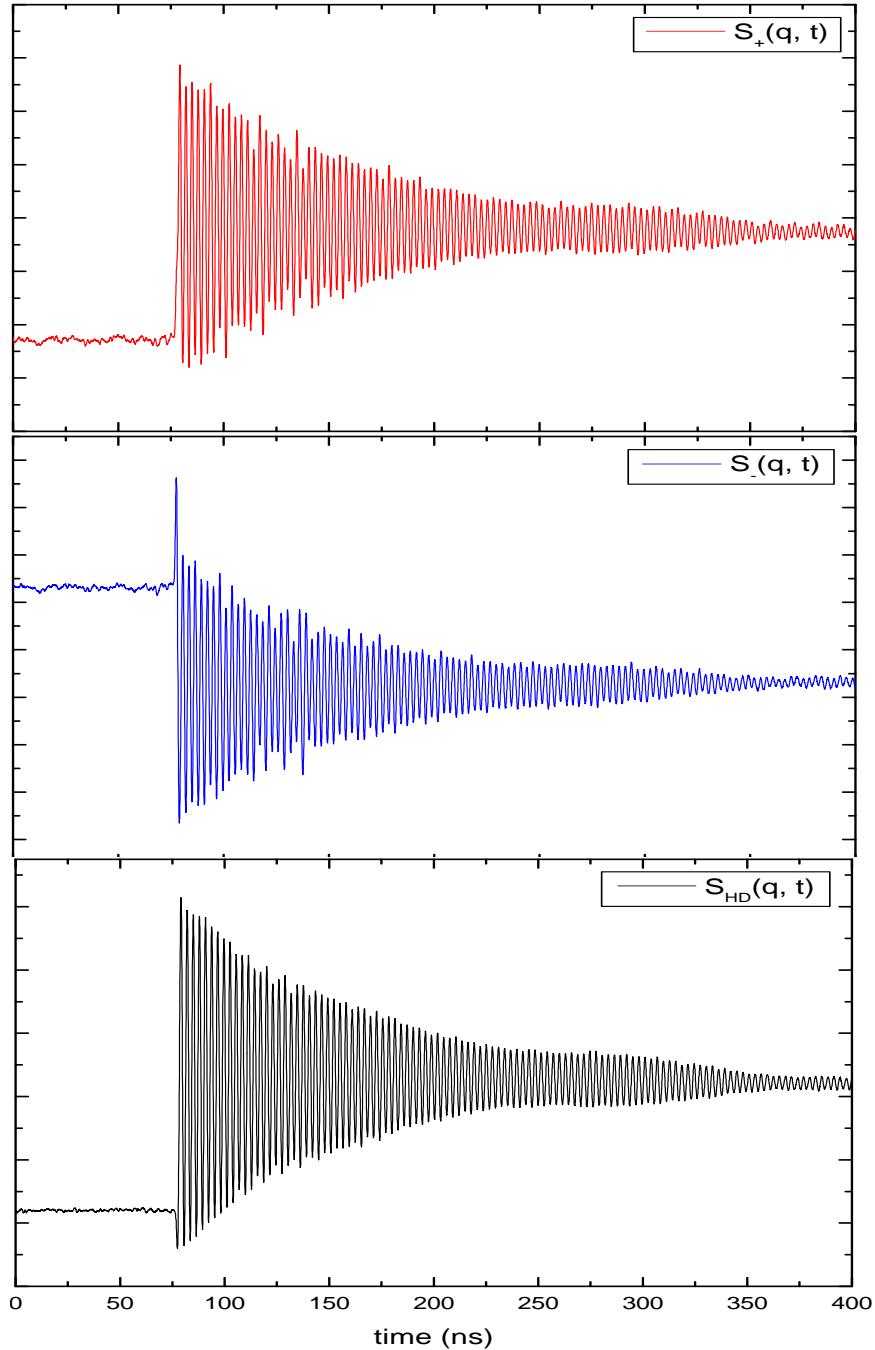
Un exemple de signal obtenu par la détection hétérodyne est présenté sur la figure V.8. Il est important de signaler que chaque signal mesuré représente la moyenne de 1000 essais (1000 tirs lasers).

## 2.2 PROTOCOLE DE MESURE

Les mesures ont été effectuées sur un échantillon de gel de pNIPA qui a la particularité d'être parfaitement transparent au-dessous de la température critique. L'échantillon est mis dans une cuve en cuivre fermée par deux fenêtres en quartz. Cette cuve est collée à un thermostat. Tout le système est enfermé dans une chambre à vide dont la température peut être régulée au dixième de degré.

Les mesures sont faites pour des températures allant de 291 à 306K, (17.85 à 32.85°C) avec un pas variable. Au voisinage de la transition (c'est à dire à partir de 304K), le pas est de 0.2K. Au-delà de 306K, l'échantillon devient turbide (opaque) et les mesures sont impossibles à faire. L'apparition de la turbidité lors de la transition de volume et son origine ont été discutées dans le chapitre II. Ce phénomène pourrait cependant être évité en faisant varier la température extrêmement lentement (0.1°C par 24H). De telles conditions ont permis à Hirotsu et coll. [Hirotsu 1995] d'effectuer des mesures de diffusion Brillouin au-dessus de la température de transition. Dans notre cas, la contrainte de temps ne nous a pas permis de suivre cette démarche qui aurait nécessité plusieurs semaines de mesures. Comme nous l'avons mentionné dans la section concernant la cinétique du processus de gonflement dans les gels de polymère (voir chapitre I), la vitesse d'éjection d'eau dans ce genre de matériau

est inversement proportionnelle au carré de l'épaisseur de l'échantillon [Tanaka 1979]. Pour cette raison, nous avons coupé une tranche relativement fine de gel (épaisseur inférieure à 0.5mm) Le temps d'attente pour la stabilisation de la température dans l'échantillon est de 15mn pour chaque température. Ce temps d'attente demeure insuffisant au-delà de 306K et nos mesures sont arrêtées à cette température.



**Figure V. 10** Exemple de la variation temporelle du signal acoustique (HD-TG) obtenu dans le cas du gel pNIPA. (a) représente  $S^+$  où le faisceau de référence est en phase avec le faisceau diffracté, (b)  $S^-$  où les deux faisceaux sont en opposition de phase et (c) le signal final HD-TG ( $S_{HD}(t) = S^+ - S^-$ ).

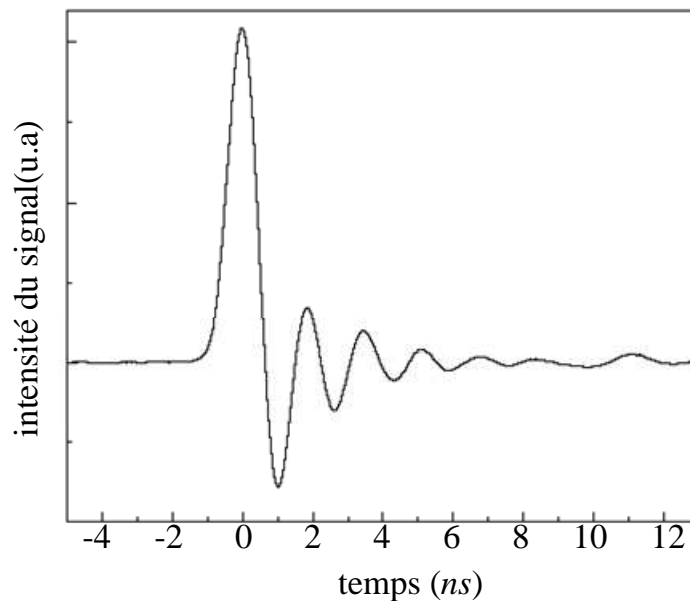


## 2.3 TRAITEMENT DES DONNEES

Avant d'effectuer la régression non-linéaire des données par l'équation V.15, il est nécessaire de convoluer le signal avec la fonction d'appareil  $I(t)$  ou 'instrumental function' du système de détection (photodiode, amplificateur et oscilloscope). Cette fonction décrit la réponse temporelle du système de détection quand il est excité par une impulsion courte. Elle est obtenue en envoyant directement dans le système de détection une impulsion de même longueur d'onde que celle du faisceau sonde (car la réponse du système de détection avec la photodiode au silicium dépend aussi de la longueur d'onde) et de même durée que celle du faisceau pompe) [Cuccini 2008]. A cet effet nous avons utilisé la seconde harmonique du laser d'excitation ( $532nm, \cong 20ps$ ). On obtient ainsi la courbe de la figure V.11. L'échantillon peut aussi présenter une réponse instantanée d'ordre électronique ou nucléaire qui s'arrête à la première nanoseconde du signal. Cette contribution, décrite par une fonction  $\delta$ , est additionnée à la fonction théorique  $S_{HD}^{th}$  et tout l'ensemble est convolué avec la fonction d'appareil. Le signal expérimental peut être ainsi décrit par la fonction suivante :

$$S_{HD}(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} [A\delta(t-t') + S_{HD}^{th}(t-t')] I(t') dt' \quad (V.16)$$

ou A représente un facteur de proportionnalité.

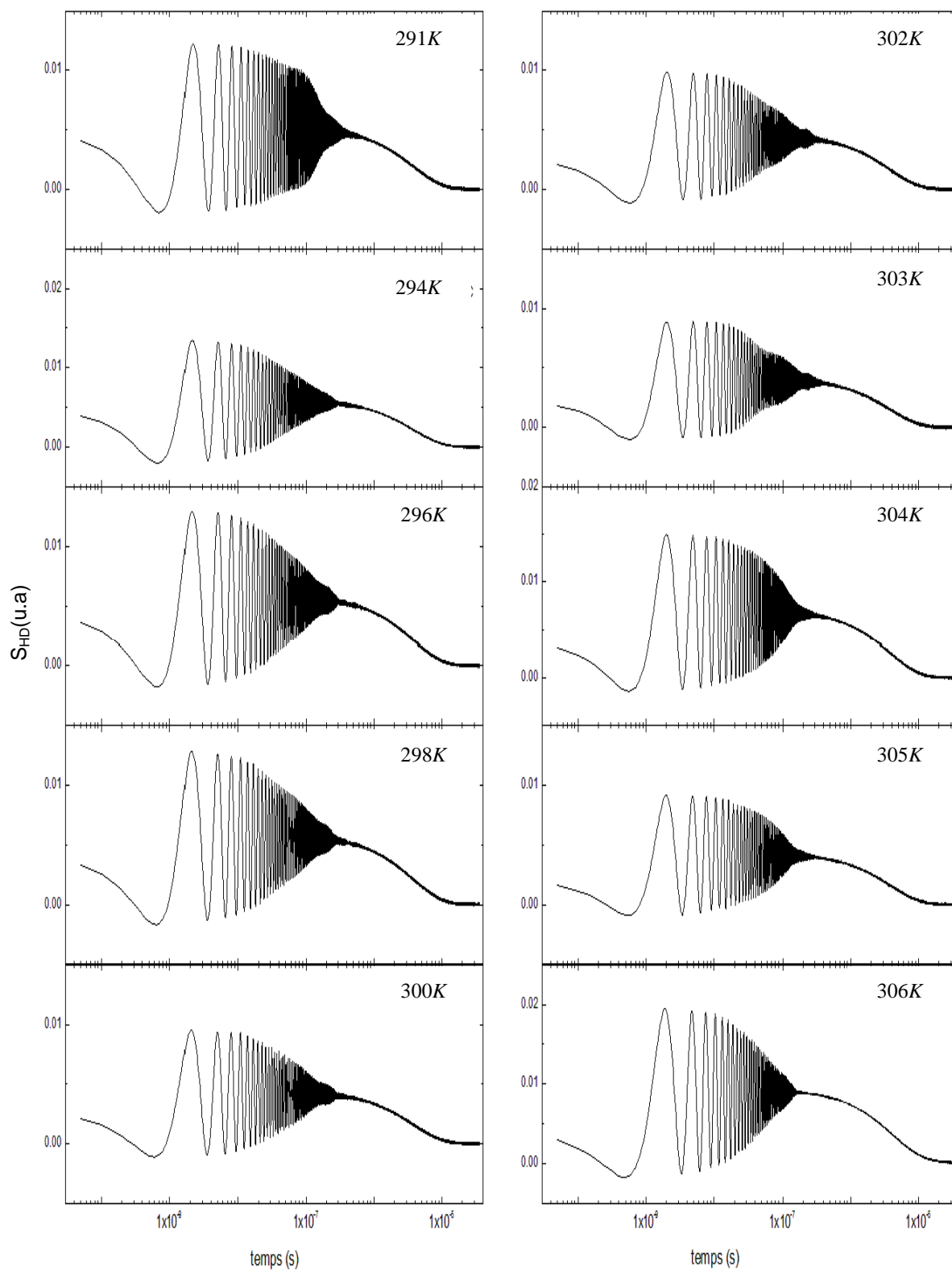


**Figure V. 11** Fonction de réponse  $I(t)$  de l'appareillage de détection dans l'expérience HD-TG à une impulsion de seconde harmonique du laser d'excitation [Cuccini 2008].

Nous avons utilisé le programme élaboré au Laboratoire Européen de Spectroscopie Nonlinéaire (LENS) utilisant la fonction *lsqcurvefit* de MATLAB, régie par un algorithme de type Gauss-Newton. Dans ce logiciel, la convolution et la régression non-linéaire sont effectuées dans une seule étape de calcul.

### 3 RESULTATS ET DISCUSSION

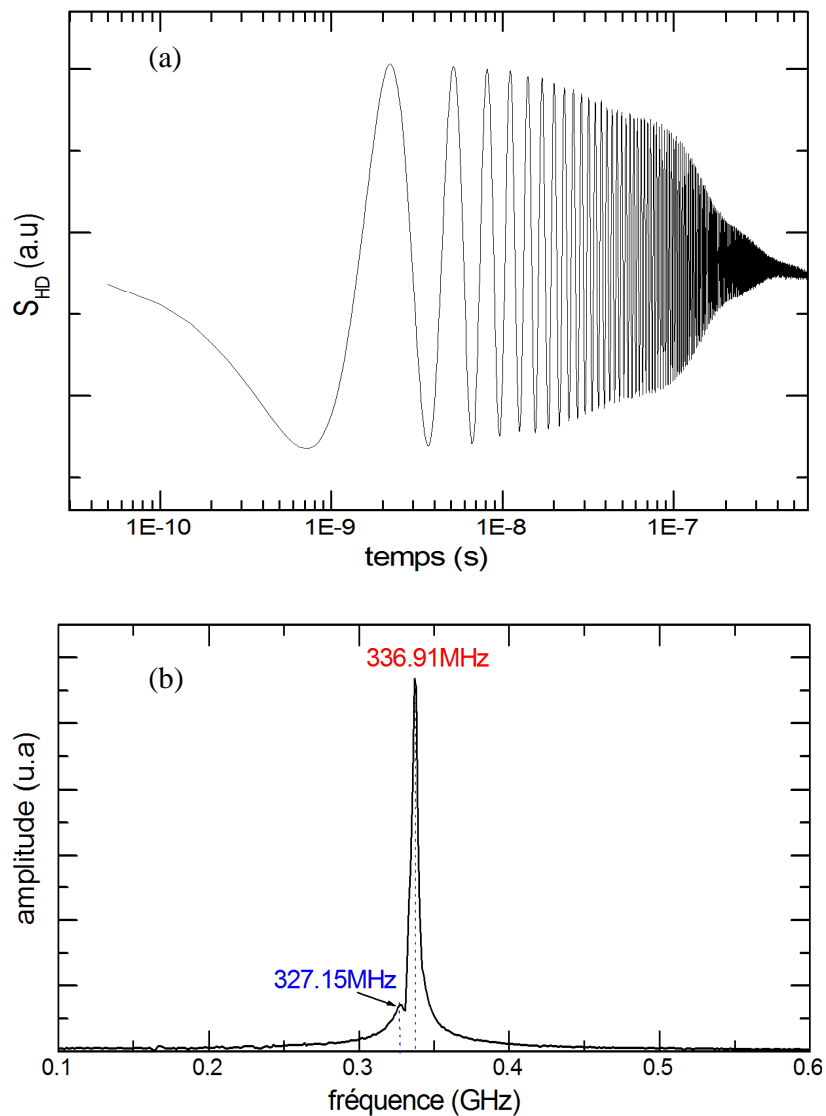
#### 3.1 ANALYSE DES COURBES EXPERIMENTALES



**Figure V. 12** Signal HD-TG (amplitude en fonction du temps) obtenu pour le gel pNIPA pour différentes températures.

Les courbes expérimentales HD-TG obtenues sur le gel pNIPA sont présentées sur la figure V.12. La présence d'un réseau thermique se manifeste par l'existence d'un palier (courbe en exponentielle) qui disparaît lentement à une échelle de temps de l'ordre de la microseconde. A cette exponentielle s'ajoute une oscillation représentant l'onde acoustique générée (phonon) dont l'amplitude s'atténue à des échelles de temps de l'ordre de la centaine de  $ns$ , beaucoup plus courte que la relaxation thermique.

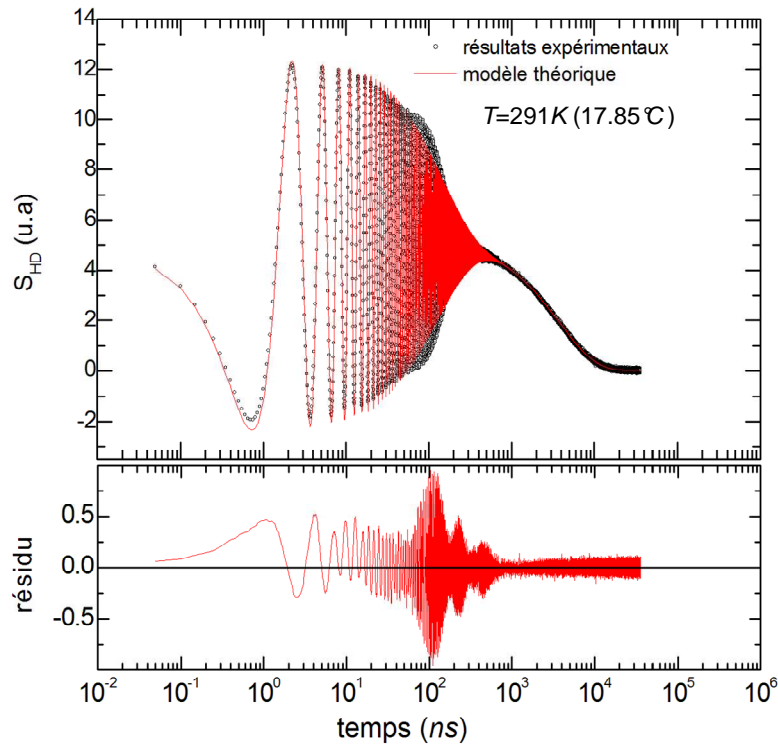
Un examen attentif de l'enveloppe du signal acoustique montre l'existence d'une ondulation qui s'interprète comme un battement, dans la quasi-totalité des courbes. La présence d'un battement suggère la présence d'un autre phonon de fréquence très proche du premier, ce que montre la transformée de Fourier du signal TG obtenu à 291 K (figure V.13). Cependant, le résultat de l'ajustement avec deux phonons de fréquences différentes n'est pas satisfaisant.



**Figure V. 13** (a) Signal acoustique à l'échelle logarithmique généré dans le gel pNIPA à la température de  $18^{\circ}C$ . (b) la courbe de la transformée de Fourier de (a) montrant la présence d'un second phonon de très faible amplitude.

Il est néanmoins important de signaler que la présence d'un deuxième phonon ne serait pas vraiment surprenante puisqu'il peut être observé dans des milieux de composition similaire. En effet, deux contributions peuvent être observées dans le cas des matériaux poreux en présence d'intrusions. On peut citer l'exemple du silicium poreux pour lequel on observe, lorsque que les pores sont remplis de solvant, deux contributions liées à la génération de deux phonons. Le premier phonon est relatif au mélange matrice-solvant et le second est lié à la présence du solvant [Cucini 2008].

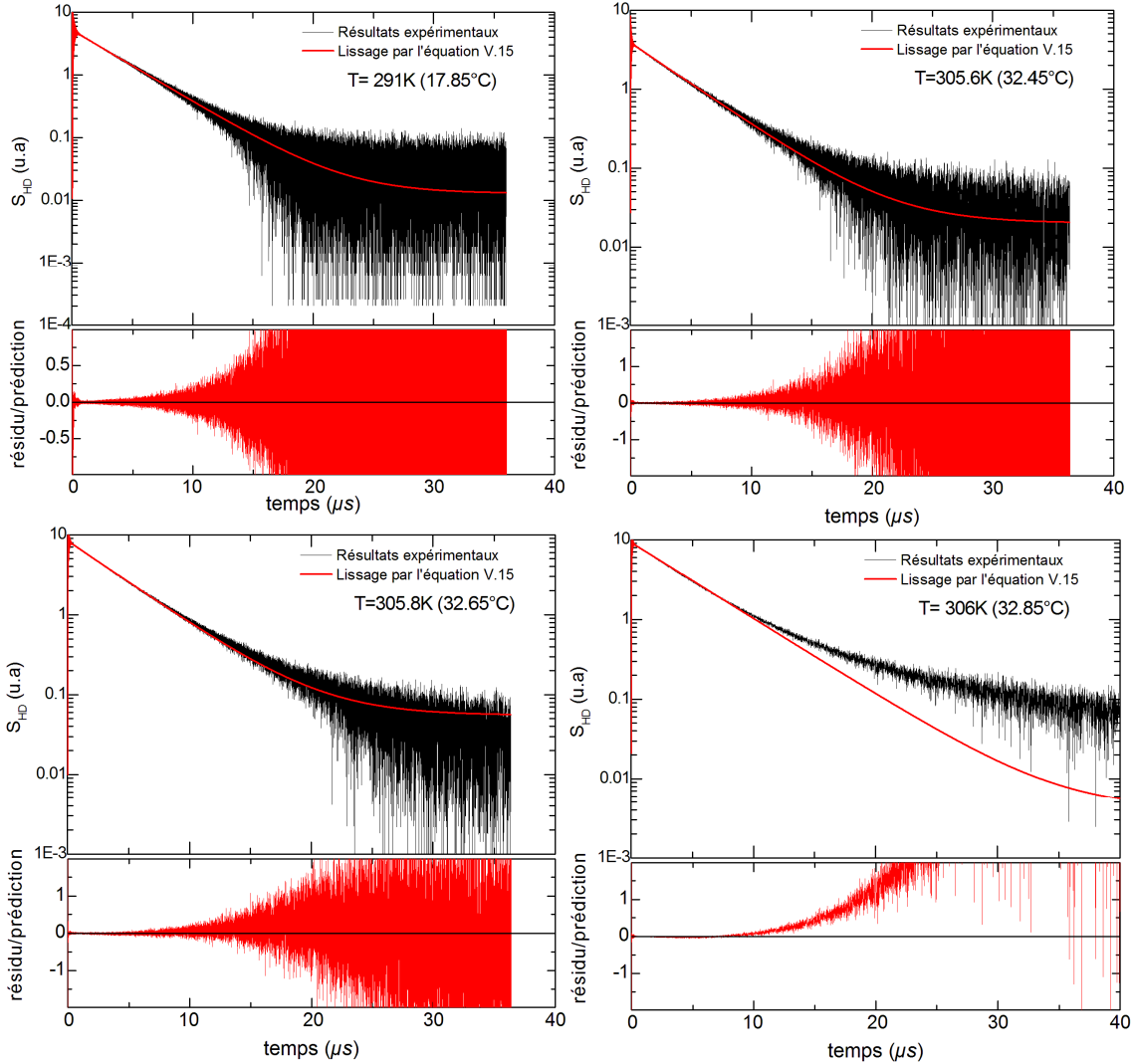
Etant donnée la faible amplitude de l'ondulation de l'enveloppe du signal HD-TG, on négligera en première approximation l'existence d'une autre contribution en dehors du premier phonon. Nous avons fait un ajustement des données expérimentales en tenant compte d'un seul et unique phonon en utilisant les équations V.15 et V.16. On obtient ainsi  $\omega_s$  donc la vitesse  $c_s$  ainsi que les atténuations acoustique  $\Gamma_s$  et thermique  $\Gamma_T$ . La figure V.14 présente un exemple du résultat de cette régression non-linéaire pour la température de 291 K (17.85°C).



**Figure V. 14** Signal expérimental HD-TG du pNIPA pour  $T = 291K$  (17.85°C) et ajustement (équation V.15). La figure du bas montre l'écart (résidu) entre les valeurs expérimentales et les valeurs résultant de l'ajustement.

La comparaison entre les données expérimentales, l'ajustement et la courbe des résidus pour chaque température est présentée en annexe. Ces courbes montrent que le phénomène de battements semble disparaître au-dessus de 304 K (30.85°C). Par contre, comme le montre la figure V.15, la relaxation thermique (temps longs) est mal décrite par l'exponentielle  $A\exp(-\Gamma_{Th}t)$  de l'équation V.15 au-dessus de 305 K environ ( $\approx 32^\circ\text{C}$ ). Ce phénomène est

semblable à celui observé par Taschin et coll. [Taschin 2006a] dans le cas d'un liquide surfondu (Ortho-Terphényle, OTP) au voisinage de la température de transition vitreuse (near  $T_g$ ). Ces auteurs ont proposé d'attribuer cet effet à des fluctuations de la capacité calorifique  $C_p$  observées dans les systèmes vitrifiables approchant l'état solide. Cette explication pourrait être retenue également dans le cas présent.



**Figure V. 15** Courbe expérimentale HD-TG obtenue pour le gel pNIPAA à différentes températures (en noir) et résultat du lissage par l'équation V.15 (en rouge). Ces courbes montrent que le signal thermique décroît suivant une exponentielle à basses températures. A l'approche de la transition de phase du gel (haute température), d'autres phénomènes apparaissent et la relaxation thermique ne peut plus être décrite par une seule exponentielle.

Ces remarques doivent conduire à une certaine prudence concernant les valeurs de l'atténuation acoustique  $\Gamma_s$  aux températures inférieures à 304K et de l'atténuation thermique  $\Gamma_{Th}$  au-dessus de 305K. Par contre, la valeur de la fréquence acoustique  $\omega_s$  déduite du lissage et, par conséquent, la vitesse du son  $c_s$ , sont beaucoup plus fiables.

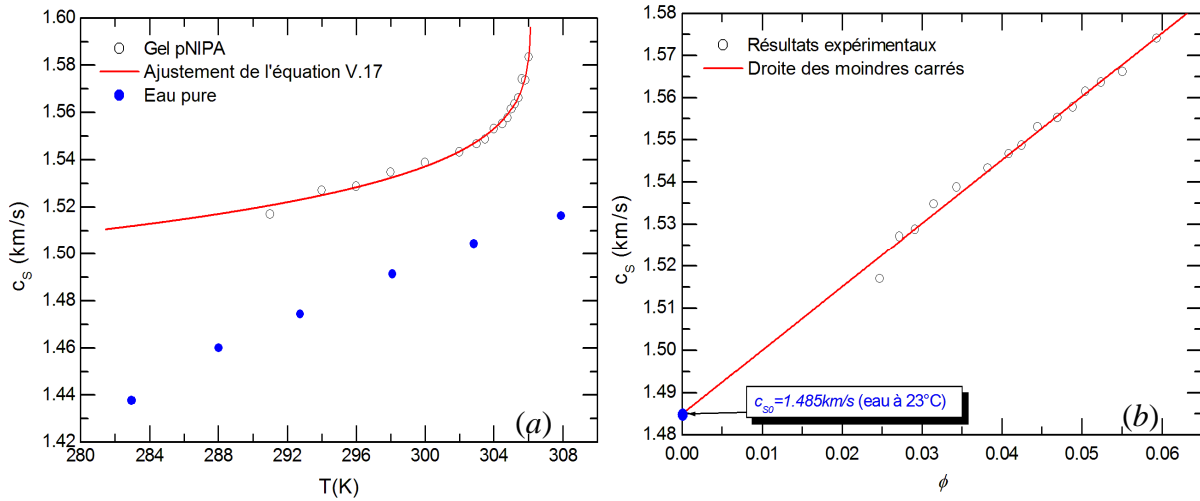
Les paramètres résultant de l'ajustement de l'équation V.15 aux données expérimentales sont rassemblés dans le tableau V.1. Les valeurs de  $\phi$  données dans la dernière colonne de ce tableau, sont celles obtenues par interpolation de la courbe de gonflement (figure II.4).

T (K)	T (°C)	$c_S$ (km/s)	$\Gamma_S$ (MHz)	$\Gamma_{th}$ (MHz)	$\phi$
291.00	17.85	1.5170	7.20	0.2645	0.0255
294.00	20.85	1.5271	8.48	0.2650	0.0279
296.00	22.85	1.5287	10.70	0.2655	0.0299
298.00	24.85	1.5348	10.60	0.2671	0.0322
300.00	26.85	1.5388	12.40	0.2658	0.0350
302.00	28.85	1.5433	12.45	0.2655	0.0388
303.00	29.85	1.5467	11.71	0.2636	0.0415
303.50	30.35	1.5487	12.67	0.2612	0.0431
304.00	30.85	1.5531	12.16	0.2631	0.0450
304.50	31.35	1.5553	11.68	0.2617	0.0475
304.80	31.65	1.5578	12.58	0.2603	0.0494
305.00	31.85	1.5615	12.79	0.2562	0.0510
305.20	32.05	1.5637	13.03	0.2528	0.0529
305.40	32.25	1.5662	13.35	0.2506	0.0555
305.60	32.45	1.5741	14.27	0.2414	0.0598
305.80	32.65	1.5737	13.18	0.2408	-
306.00	32.85	1.5835	17.58	0.2196	-

**Tableau V.1 :** Valeurs expérimentales des paramètres obtenues par la méthode HD-TG.

### 3.2 VITESSE DU SON

La figure V.16a, montre l'évolution de la vitesse du son  $c_S = \omega_S / q$  en fonction de la température. À titre comparatif, nous avons ajouté les valeurs de  $c_S$  dans l'eau dans le même domaine de températures. On constate que quelle que soit la température, la vitesse du son  $c_S$  est plus élevée dans le gel que dans l'eau, ce qui peut être expliqué par la densité un peu plus élevée du gel que de l'eau. Cependant, à basse température l'allure de la courbe  $c_S(T)$  est quasiment la même pour les deux milieux (variation croissante et monotone). La monotonie de cette variation est interrompue dans le cas du gel quand on s'approche de la température de transition de volume  $T_C$ . En fait, la courbe  $c_S(T)$  semble avoir la même allure que la courbe  $\phi(T)$  (figure II.4, chapitre II), ce qui est confirmé par la linéarité de la courbe  $c_S(\phi)$  tracée sur la figure V.16b.



**Figure V. 16** (a) Variation de la vitesse du son dans le gel pNIPA en fonction de la température, comparaison avec celle obtenue dans l'eau [Taschin 2006a]. (b) Variation de la vitesse du son en fonction de la fraction volumique  $\phi$  de polymère dans le gel.

L'ordonnée à l'origine  $c_{s0}$ , de la droite des moindres carrés est égale  $1.485 \pm 0.003$  km/s. Cette valeur est très voisine de la vitesse du son dans l'eau pure (1.482 km/s) à 20°C ([http://www.kayelaby.npl.co.uk/general\\_physics/2\\_4/2\\_4\\_1.html](http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/2_4/2_4_1.html)).

La linéarité de la variation de  $c_s$  en fonction de  $\phi$  peut inciter à examiner l'ajustement d'une équation caractéristique d'un phénomène critique aux valeurs de  $c_s(T)$ :

$$\frac{|c_{SC} - c_s(T)|}{c_{SC}} = A \left( \frac{|T_C - T|}{T_C} \right)^{1/\delta} \quad (\text{V.17})$$

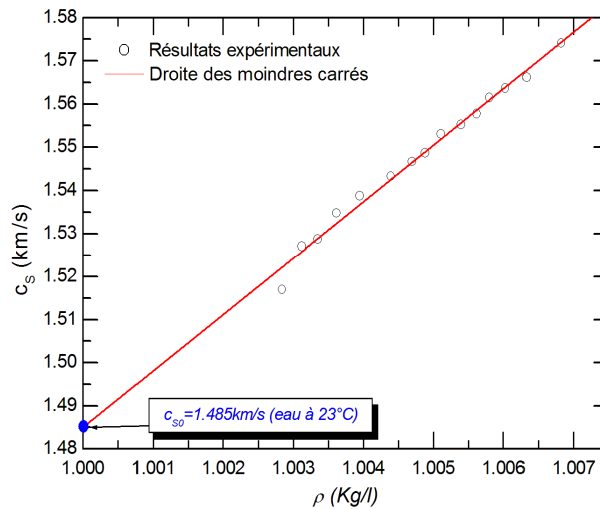
Les valeurs des paramètres déduits de cet ajustement (courbe en rouge sur la figure V.17.a) :  $c_{SC} = (1.62 \pm 0.04)$  km/s,  $A = 0.11 \pm 0.01$ ,  $T_C = (306.1 \pm 0.1)$  K soit 32.95 °C et  $1/\delta = 0.19 \pm 0.10$ , sont très voisines de celles obtenues pour la courbe  $\phi(T)$  (chapitre II) :  $T_C = (32.62 \pm 0.03)$  °C soit 305.77K,  $\phi_C = 0.09$  (ce qui correspond, pour la vitesse du son, à 1.62 km/s) et  $1/\delta = 0.17 \pm 0.07$ .

L'ensemble de ces résultats montrent que c'est la fraction volumique de polymère dans le gel qui détermine la valeur de la vitesse du son dans le domaine de fraction volumique considéré ( $0.025 < \phi < 0.06$ ). Cependant, un gel de polymère peut être considéré aussi comme un milieu hétérogène constitué de polymère et d'eau. Un tel milieu peut être caractérisé par sa masse volumique apparente  $\rho$  définie par:

$$\rho = \phi \rho_{NIPA} + (1 - \phi) \rho_{eau} \quad (\text{V.18})$$

Cette approche "macroscopique" peut avoir un sens dans la limite où la longueur d'onde  $\Lambda$  des ondes acoustiques générées, est grande devant la taille des hétérogénéités dans le gel. Dans le cas présent, les hétérogénéités devraient être de l'ordre du nanomètre (taille des pores dans un réseau polymérique estimée par Hirotsu et coll. à  $5 \text{ nm}$  pour  $\phi = 0.04$  [Hirotsu 1995]), alors que la longueur d'onde des phonons générés dans notre cas est  $\Lambda = 4.497 \mu\text{m}$ .

La figure V.17 montre que la vitesse du son varie linéairement avec  $\rho$ . La valeur de  $c_s$  correspondant à  $\rho = 1 \text{ cm}^3/\text{g}$  (eau) est égale à  $1.483 \text{ km/s}$  comme dans le cas de la courbe  $\phi(T)$  (figure V.16b). Ce résultat n'est pas surprenant car les valeurs de  $\phi$  sont petites ce qui permet de négliger le terme  $(1 - \phi)\rho_{eau}$  dans l'équation V.18.



**Figure V. 17** Variation de la vitesse du son en fonction de la densité apparente du gel de pNIPA.

### 3.3 ATTENUATION ACOUSTIQUE

L'atténuation acoustique  $\Gamma_s$  dont les valeurs sont indiquées (en MHz) dans le tableau V.1, correspond à l'inverse du temps  $\tau_s$  au bout duquel l'amplitude initiale de l'onde acoustique a diminué d'un facteur  $e$  (puisque la décroissance est exponentielle) d'où l'introduction du terme "neper" pour la caractériser. De plus, elle est souvent exprimée en atténuation par unité de longueur dans le milieu absorbant (neper/m ou neper/cm). Cette quantité  $a$  est obtenue en divisant  $\Gamma_s$  par la vitesse du son  $c_s$  dans le milieu ( $a = \Gamma_s / c_s$ ).

Les figures V.18 (a) et (b), montrent la variation de  $a$  en fonction de la température et de la fraction volumique, respectivement. Il apparaît que les valeurs de  $a$  sont relativement dispersées. Cette dispersion plus remarquable au-dessous de  $304 \text{ K}$ , pourrait résulter de la présence des battements apparaissant sur les courbes  $S_{HD}(T)$  (figure V.12). Ils pourraient avoir comme conséquence une incertitude plus grande sur les valeurs de  $a$  (voir commentaire au § 3.1) dans ce domaine de température. Au dessus de  $304 \text{ K}$ ,  $a$  augmente linéairement avec la fraction volumique  $\phi$ . L'ordonnée à l'origine est égale à  $3411 \text{ neper/m}$ . De fait, il apparaît que la droite des moindres carrés tracée avec ces points n'est pas très différente de celle obtenue en considérant l'ensemble des valeurs expérimentales. Son ordonnée à l'origine ( $\phi=0$ ) est  $a_0 =$



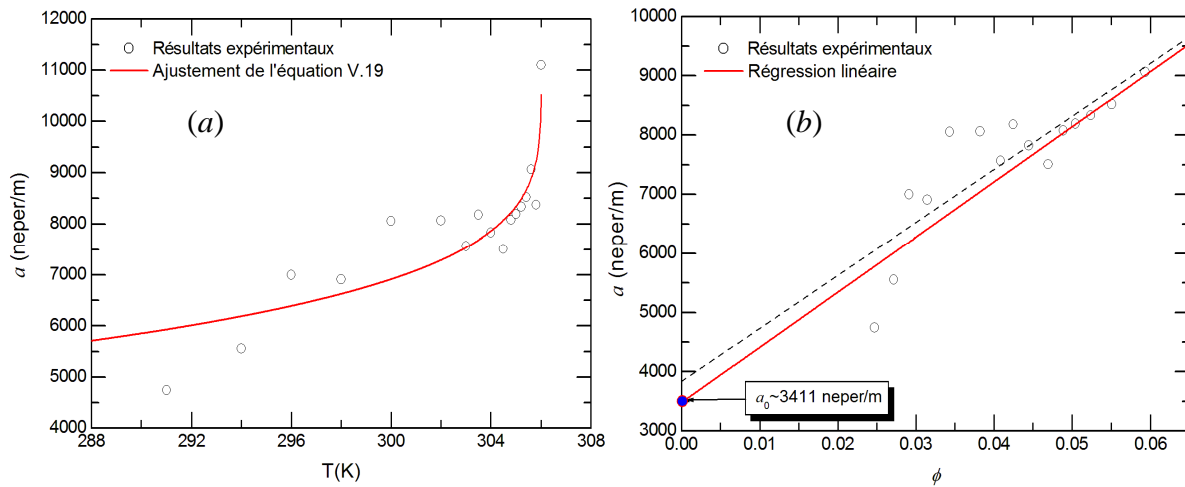
3750 neper/m. L'atténuation du son dans un fluide variant avec le carré de la fréquence, les valeurs indiquées dans les tables ([http://www.kayelaby.npl.co.uk/general\\_physics/24/241.html](http://www.kayelaby.npl.co.uk/general_physics/24/241.html)) sont exprimées en  $\text{neper/m/Hz}^2$ . On trouve dans cette table  $a_{H_2O}=25 \times 10^{-15} \text{ neper/m/Hz}^2$  pour l'eau distillée à  $20^\circ\text{C}$  et  $36 \times 10^{-15} \text{ neper/m/Hz}^2$  à  $10^\circ\text{C}$ . Dans le cas présent, la fréquence est voisine de  $340 \times 10^6 \text{ Hz}$ , ce qui conduit à une valeur de  $a_0$  comprise entre  $29.5 \times 10^{-15} \text{ neper/m/Hz}^2$  et  $32.4 \times 10^{-15} \text{ neper/m/Hz}^2$ . Ces valeurs se situant dans l'intervalle  $a_{H_2O}(10^\circ\text{C})$  et  $a_{H_2O}(20^\circ\text{C})$  renforcent l'hypothèse d'une relation linéaire entre l'atténuation acoustique  $a$  et la fraction volumique de polymère  $\phi$  proposée sur la figure V.18b. Dans ces conditions, il peut être intéressant d'examiner la possibilité de décrire la variation de  $a$  en fonction de  $T$  (figure V.18a) par une équation de type phénomène critique semblable à celle utilisée pour  $\phi(T)$  (équation II.6) et pour  $c_s$  (équation V.17) c'est à dire:

$$\frac{|a_c - a(T)|}{a_c} = A \left( \frac{|T_c - T|}{T_c} \right)^{1/\delta} \quad (\text{V.19})$$

L'ajustement est possible et conduit aux valeurs suivantes:

$$a_c = (11.1 \pm 0.5) \times 10^3 \text{ neper/m}, A = 0.9 \pm 0.4, T_c = (306.0 \pm 0.1) \text{ K et } 1/\delta = 0.2 \pm 0.3$$

Il est clair que les incertitudes sur les valeurs des paramètres sont élevées. Cependant les valeurs moyennes ne sont pas en désaccord avec celles obtenues pour  $\phi(T)$  (§ 2.3.1) et pour  $c_s(T)$  (§ 3.2).



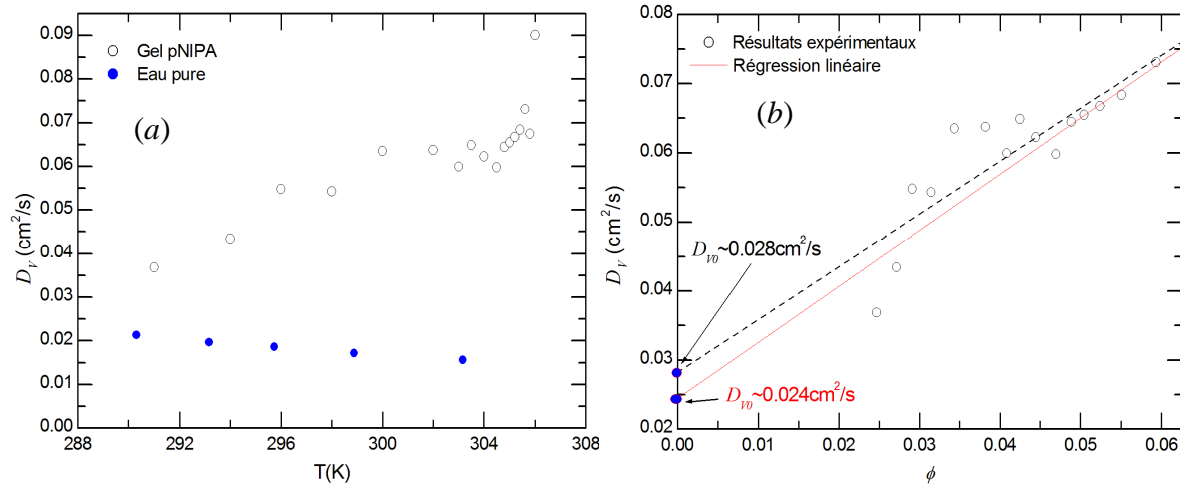
**Figure V. 18** Variation de l'atténuation acoustique ( $a = \Gamma_s / c_s$ ), en fonction de la température  $T$  (a) et de la fraction volumique  $\phi$  (b).

Il peut aussi être intéressant de comparer les valeurs de l'atténuation acoustique du gel de pNIPA obtenue dans ce travail à celles obtenue par diffusion Brillouin par Hirotsu et coll. [Hirotsu 1995]. La valeur de  $a_{\text{Brillouin}}$  recalculée à partir des données obtenues par ces auteurs pour  $f=5.6 \text{ GHz}$  et  $299\text{K}$  est voisine de  $200 \times 10^3 \text{ neper/m}$  soit  $30 \times$  plus élevée que celle obtenue dans ce travail ( $a \approx 6.7 \times 10^3 \text{ neper/m}$  pour  $f=340 \text{ MHz}$ ). Ce rapport est supérieur au

rapport des fréquences (= 17) et inférieur à celui du carré des fréquences (= 289). Ce résultat pourrait suggérer que la dépendance en  $f^2$  ne s'applique plus dans ce domaine de fréquence.

Yuan *et coll.* [Yuan1999] ont montré que, dans le cas d'un gel de pNIPA, l'atténuation d'une onde sonore de fréquence comprise entre 3 et 15 MHz augmentait avec la température comme cela est observé dans le cas présent. Par ailleurs, le rapport des valeurs maximales de l'atténuation entre 26 et 45°C semble augmenter linéairement avec la fréquence.

L'approche hydrodynamique de l'amortissement  $\Gamma_S$  de l'onde sonore ont amenés Taschin *et coll.* [Taschin 2006b] à introduire le coefficient de diffusion visqueuse  $D_V = \Gamma_S / q^2$  (dans l'approximation  $(\gamma - 1) \approx 0$ , cf. § 3.1) afin de comparer les valeurs obtenues sur l'eau par la méthode HD-TG et d'autres méthodes. Il apparaît que la valeur de  $D_V$  se situe entre 0.02 et 0.03  $\text{cm}^2/\text{g}$  à 293 K. La figure V.19 montre la variation de  $D_V$  en fonction de la fraction volumique de polymère  $\phi$ . Comme pour les données  $a(\phi)$  (figure V.18 b), une régression linéaire a été effectuée sur les derniers points et sur tous les points. Les valeurs de l'ordonnée à l'origine, respectivement 0.0238 et 0.0274  $\text{cm}^2/\text{g}$ , se situent dans le domaine des valeurs obtenues pour l'eau.

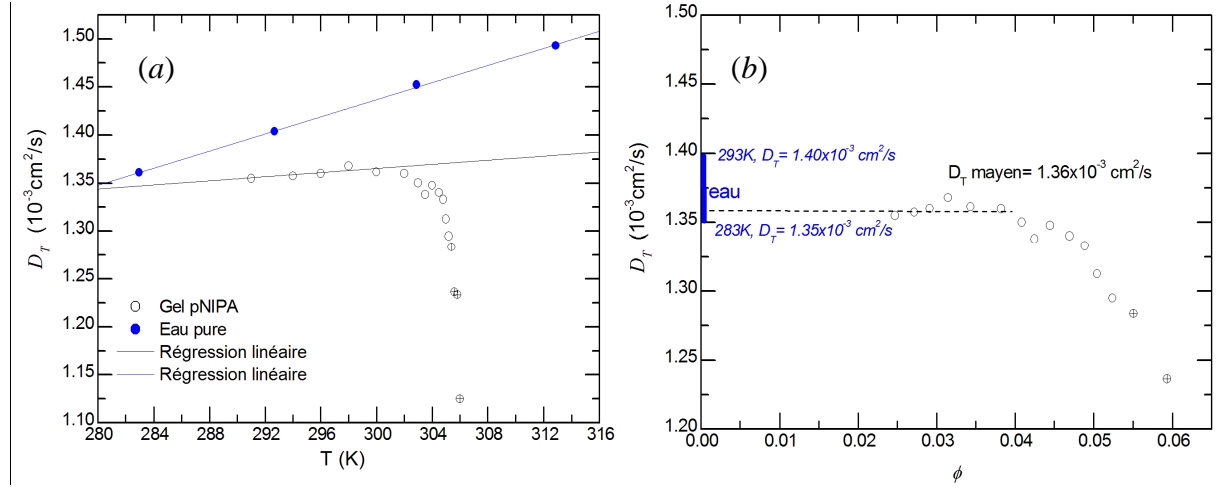


**Figure V. 19** Variation du coefficient de viscosité ( $D_V = \Gamma_S / q^2$ )(ou de diffusion acoustique) pour le gel pNIPA, en fonction de la température  $T$  (a) et de la fraction volumique  $\phi$  (b).

### 3.4 ATTENUATION THERMIQUE

L'inverse  $\Gamma_T$  du temps de relaxation thermique caractérisant la décroissance finale du signal HD-TG est reliée au coefficient de diffusion thermique  $D_T = \lambda / (\rho C_p)$  par la relation:  $D_T = \Gamma_T / q^2$ . Les figures V.20 a et b montrent la variation de  $D_T$  en fonction de  $T$  et de  $\phi$  respectivement. Dans le domaine de températures comprises entre 280 et 305K, l'augmentation du coefficient de diffusion thermique de l'eau peut-être considérée comme linéaire. Dans le cas du gel de pNIPA, jusqu'à 300K, l'augmentation de  $D_T$  avec  $T$  est plus faible mais sans doute linéaire également. Au dessus de 300K,  $D_T$  commence à diminuer.

Contrairement au cas du coefficient de diffusion visqueuse  $D_V$ ,  $D_T$  ne varie pas linéairement avec la fraction volumique de polymère dans le gel. On peut noter que la valeur moyenne de  $D_T$  entre 291 et 300K se situe entre les valeurs obtenues pour l'eau à 283 et 293 K. En l'absence de mesures thermiques complémentaires, il semble difficile d'aller plus loin dans l'interprétation de ces résultats. Cependant, en ce qui concerne les mesures de HD-TG, il serait intéressant de comprendre les mécanismes qui sont à l'origine de la décroissance non exponentielle du signal et de trouver l'équation décrivant cette décroissance (plusieurs exponentielles).



**Figure V. 20** Variation du coefficient de diffusion thermique en fonction de la température (a) et de la fraction volumique de polymère dans le gel (b). Les points marqués d'une croix obtenus mesurés aux températures supérieures à 305K (31.85°C) sont douteux en raison de la décroissance non-exponentielle du signal HD-TG dans ce domaine de température (§ V.3.1). comparaison avec les valeurs obtenues pour l'eau pure [Taschin 2006b]

### 3.5 APPLICATION DE LA METHODE HD-TG A L'ETUDE DES PROPRIETES MECANIQUES DU GEL DE PNIPA

Dans un liquide, la vitesse du son  $c_s$  est reliée au module d'élasticité isostatique  $K$  (c'est à dire l'inverse du module de compressibilité) et à la densité  $\rho$  par la relation suivante:

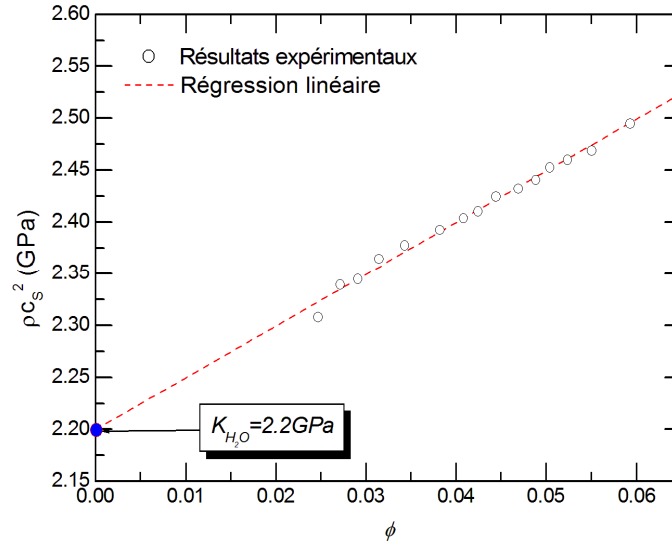
$$c_s = \sqrt{\frac{K}{\rho}} \quad (\text{V.20})$$

Dans un solide, cette relation s'écrit:

$$c_s = \sqrt{\frac{K + 4G/3}{\rho}} \quad (\text{V.21})$$

où  $G$  est le module de cisaillement. Par conséquent,  $\rho c_s^2 = K + 4G/3$  qui est le module longitudinal  $L$ .

La figure V.21 montre que le module longitudinal  $L = K + 4G/3$  (ou  $\rho c_s^2$ ) est une fonction linéaire de  $\phi$ . Ce résultat qui peut sembler surprenant puisque  $\rho c_s^2$  est un polynôme du troisième degré en  $\phi$ , s'explique par le fait que les valeurs de  $\phi$  considérées sont suffisamment petites pour que les termes d'ordre supérieur à 1 soient négligeables. La valeur de l'ordonnée à l'origine obtenue à partir de la droite des moindres carrés est égale à 2.196 GPa, c'est à dire pratiquement la valeur du module de compression de l'eau ( $K_{H_2O} = 2.2$  GPa) à pression atmosphérique et à température ambiante.



**Figure V. 21** Variation de  $\rho c_s^2$  c'est à dire du module longitudinal  $L = K + 4G/3$  en fonction de la fraction volumique de polymère  $\phi$

La technique HD-TG ne permet pas d'évaluer séparément les valeurs de  $K$  et de  $G$  et donc leur contribution relative pour le gel de pNIPA. Il nous a donc semblé intéressant d'utiliser la méthode proposée par Hirotsu [Hirotsu 1991] basée sur le modèle de Flory-Huggins (voir chapitre II) permettant de calculer  $K$  et  $G$  pour un gel de pNIPA afin de comparer les valeurs de  $L = K + 4G/3$  calculées aux valeurs expérimentales.

Le module de compression  $K$  est déduit de la dérivée par rapport au volume, de la pression osmotique  $\Pi$  [Hirotsu 1991]. Compte tenu de l'expression de  $\Pi$  donnée par l'équation II.3 (chapitre II), les modules  $K$  et  $G$  s'écrivent respectivement:

$$K = -V \left( \frac{\partial \Pi}{\partial V} \right)_T = \frac{k \beta T}{v_S} \left[ \frac{\phi^2}{1-\phi} - 2\chi_1 \phi^2 - 3\chi_2 \phi^3 \right] + k \beta T \frac{v}{V_0} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right) - \frac{1}{3} \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right)^{1/3} \right] \quad (\text{V.22})$$

$$G = k \beta T \frac{v}{2V_0} \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right)^{1/3} \quad (\text{V.23})$$

Suivant l'équation (II.5) du chapitre II, le paramètre  $\chi_1$  s'écrit:

$$\chi_1 = \frac{\Delta H - T\Delta S}{k_B T} = \frac{v_s v}{V_0 \phi^2} \left[ \frac{1}{2} \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right) - \left( \frac{\phi}{\phi_0} \right)^{1/3} \right] - \left[ \frac{1}{\phi} + \frac{\ln(1-\phi)}{\phi^2} \right] - \chi_2 \phi \quad (\text{V.24})$$

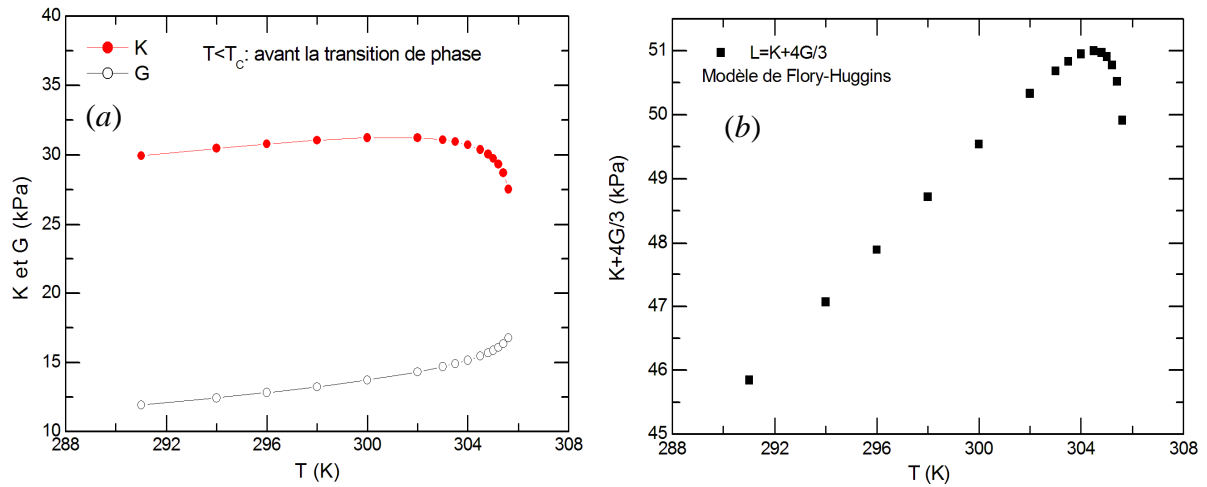
Rappelons que  $\chi_2 = 0.518$ ,  $V_0$  et  $\phi_0$  sont respectivement le volume du gel et la fraction volumique de polymère lors de la préparation du gel,  $v$ , le nombre total de chaînes de polymères dans le gel, et  $v_s$  le volume de la molécule du solvant.  $\Delta H$  et  $\Delta S$  correspondent aux variations de l'enthalpie et de l'entropie par monomère, leurs valeurs sont respectivement  $-12.46 \cdot 10^{-21} J$  et  $-4.717 \cdot 10^{-23} J/K$ .

En injectant l'expression (V.24) dans (V.22), on obtient l'expression du module de compression  $K$  en fonction de la fraction volumique (et par conséquent en fonction de la température). Pour comparer les valeurs de  $K$  et  $G$  avec nos données expérimentales, nous avons utilisé les paramètres obtenus à partir de la régression non-linéaire du paramètre d'interaction monomère-solvant  $\chi(\phi)$  (voir chapitre II), c'est à dire  $v_s v / V_0 = 2 \cdot 10^{-4}$  et  $\phi_0 = 0.03489$ . En tenant compte du volume de la molécule du solvant (eau)  $v_s = 0.03 \text{ nm}^3$ , on obtient les valeurs données dans le tableau V.2.

$T(K)$	$\phi$	$K(kPa)$ (éq.V.22)	$G(kPa)$ (éq.V.23)	$K + 4G/3(kPa)$
291.0	0.025	29.9	11.9	45.8
294.0	0.027	30.5	12.4	47.1
296.0	0.029	30.8	12.8	47.9
298.0	0.031	31.1	13.2	48.7
300.0	0.034	31.2	13.7	49.5
302.0	0.038	31.2	14.3	50.3
303.0	0.041	31.1	14.7	50.7
303.5	0.042	31.0	14.9	50.8
304.0	0.044	30.7	15.2	50.9
304.5	0.047	30.4	15.5	51.0
304.8	0.049	30.1	15.7	51.0
305.0	0.050	29.8	15.9	50.9
305.2	0.052	29.3	16.1	50.8
305.4	0.055	28.7	16.5	50.5
305.6	0.059	27.5	16.8	49.9

**Tableau V.2 :** Valeurs de  $K$ ,  $G$  et  $K + 4G/3$  calculées selon le modèle de Flory-Huggins

Hirotzu [Hirotzu 1991] a montré que les valeurs calculées (figure V.22) décrivaient relativement bien l'allure des courbes expérimentales obtenues par des mesures d'élasticité statique mais que l'accord entre les valeurs calculées et les valeurs expérimentales des modules était loin d'être parfait.



**Figure V. 22** Evolution des modules  $K$ ,  $G$  (a) et  $K+4/3G$  (b) calculés (Tableau V.2) en fonction de la température.

La figure V.23 montre l'évolution de  $K+4/3G$  calculé, en fonction de la fraction volumique de polymère  $\phi$  qu'il s'agit de comparer avec nos résultats obtenus par HD-TG (figure V.21 reproduite ci-dessous pour faciliter la comparaison). La première remarque concerne la différence significative entre les ordres de grandeur des modules (facteur voisin de  $5 \times 10^4$ ) qui pourrait être attribuée à la fréquence. Dans un milieu visco-élastique, les modules de cisaillement ou d'élasticité complexes varient généralement selon une puissance  $n$  de la fréquence  $f$  avec  $n$  valant  $2/3$ ,  $3/4$ ,  $7/8$ ,  $0.5$  ... selon les systèmes [Chow1998], [Gisler1999], [Silioc2007]. Le rapport des fréquences pourrait être estimé à  $340 \times 10^6$  en supposant de façon grossière que les valeurs calculées soient les mêmes à 1 Hz qu'en statique. Dans ces conditions, le facteur  $5 \times 10^4$  correspondrait à  $n=2/3$ . Cependant, il faut aussi noter que l'allure des deux courbes est très différente. Il est donc probable que le modèle de Flory-Huggins s'applique difficilement aux mesures effectuées à des fréquences très élevées, comme l'avaient déjà souligné Hirotzu *et coll.* [Hirotzu 1995].

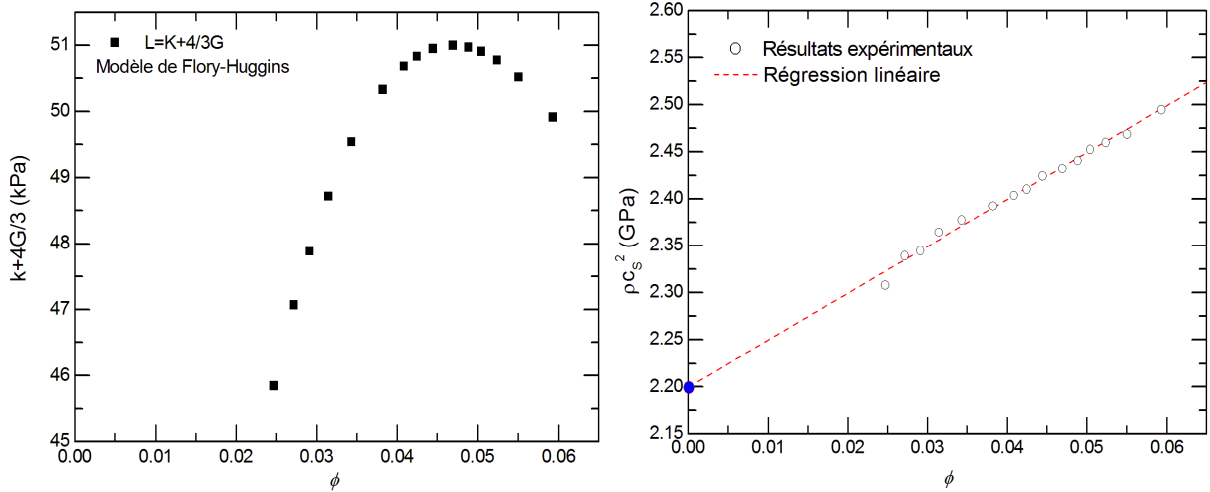
Il serait sans doute plus intéressant d'aborder l'interprétation des résultats obtenus par la technique HD-TG sous l'angle de la visco-élasticité des gels. L'utilisation de méthodes basées sur la mesure de la propagation d'une onde ultra-sonore dans des systèmes visco-élastiques est relativement courante [Lionetto 2008]. Dans ce cas, les valeurs de la vitesse du son et de l'atténuation peuvent être utilisées pour déterminer le module de conservation  $L'$  ( $L' = K' + 4G'/3$ ) et le module de perte,  $L''$  ( $L'' = K'' + 4G''/3$ ) composant le module longitudinal complexe  $L^*$ . Dans le cas où la taille du milieu dans lequel l'onde se propage est bien supérieure à la longueur d'onde  $\Lambda$ ,  $L'$  et  $L''$  s'écrivent:

$$L' = \rho c_s^2 \quad (\text{V.25})$$

et

$$L'' = \rho c_s^3 \frac{a}{\omega_s} \quad (\text{V.26})$$

avec  $a = \Gamma_S / c_S$  et  $\omega_S = 2\pi f_S = 2\pi c_S / \Lambda$



**Figure V. 23** Evolution du module  $K+4/3G$  calculé (Tableau V.1) en fonction de la fraction volumique de polymère  $\phi$ . La figure de droite est la figure V.21 reproduite ici à titre de comparaison.

Cependant, comme cela a été montré ci-dessus (§3.2), les valeurs de  $\Gamma_S$  mesurées manquent de fiabilité. Dans ces conditions, une discussion en terme de module de perte (liée à la viscosité) n'apporterait guère plus que celle proposée plus haut (§3.2). De fait, nous pensons qu'il serait d'abord indispensable de refaire des mesures pour tenter d'éliminer (ou de pouvoir expliquer) les battements qui peuvent perturber la détermination de l'atténuation  $\Gamma_S$ , d'autant plus que l'intérêt des mesures de HD-TG pour l'étude de la transition du pNIPA sous l'aspect des propriétés mécaniques est bien évident

## RESUME ET CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons décrit les résultats obtenus en utilisant, pour la première fois, la méthode HD-TG pour l'étude de la transition de volume d'un gel de pNIPA. Ces premiers tests sont limités à des températures inférieures à 306 K (32.85°C) et donc en dessous de la température de transition de phase volumique. Au-delà de cette température, l'échantillon devient turbide et les mesures sont très difficiles à réaliser par cette méthode optique. Pour éviter l'apparition de la turbidité, il serait nécessaire de prendre un temps très long avec des

variations en température ne dépassant pas  $0.1^{\circ}\text{C}$  pendant plusieurs heures à cause de la dynamique de relaxation dans le processus d'éjection d'eau du polymère. Une autre solution consisterait à étudier les gels macroporeux (cryogels) pour lesquels, comme cela a été montré dans ce travail, la cinétique de dégonflement est beaucoup plus rapide mais qui sont beaucoup moins transparents que les gels. Pour cela, il faudrait effectuer des mesures de HD-TG en réflexion qui nécessitent une modification du dispositif expérimental.

Par ailleurs, cette étude a montré les points suivants :

- Les grandeurs hydrodynamiques liées à la vitesse du son et l'atténuation acoustique dans le gel de pNIPA, dépendent linéairement de la fraction volumique de polymère dans le gel, dans le domaine de température étudié ( $T < 306\text{K}$ ).
- Dans l'approximation d'un milieu homogène, le module longitudinal ( $L = K + 4/3G$ ) peut être obtenu expérimentalement à partir de la vitesse du son  $c_S$  et la densité effective  $\rho$  du système ( $L = \rho c_S^2$ ). Les valeurs de  $L$  obtenues sont de l'ordre du GPa dans le domaine de fréquences étudiées ( $\approx 340\text{MHz}$ ). Son évolution en fonction de la fraction volumique en polymère  $\phi$  est linéaire et l'extrapolation à  $\phi = 0$  donne la valeur du module de compression  $K$  pour l'eau pure à la température ambiante ( $K_{eau} \approx 2.2\text{GPa}$ ).
- Contrairement à l'eau pour laquelle l'atténuation acoustique diminue avec la température, dans le gel de pNIPA elle augmente. Cet effet, déjà observé sur un gel de pNIPA à des fréquences plus basses (3 - 15 MHz) résulte de l'augmentation de  $\phi$  qui induit une augmentation du module de perte.
- Les mesures du temps de relaxation thermique ( $1/\Gamma_T$ ) en fonction de la température, montrent que le coefficient de diffusion thermique  $D_T = \Gamma_T/q^2$ , diminue à l'approche de la température de transition volumique. Ce résultat suggère que le gel pNIPA est d'autant moins conducteur thermiquement que la concentration en polymère est élevée. Cependant, il faut noter qu'aux températures de mesures les plus élevées, la relaxation thermique n'est plus exponentielle. Il serait intéressant d'en comprendre l'origine et la signification physique.



## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [AAVV 1986] AAVV. Special issue on dynamic grating and four-wave mixing, IEEE J. Quant. Electron., volume 22, 1986
- [Berne 1976] B. Berne and R. Pecora., “Dynamique Light Scattering”, Wiley, New York, 1976.
- [Bloembergen 1977] N. Bloembergen, ‘Nonlinear optics’. Benjamin, New York, 1977
- [Boon 1980] J.P. Boon and S. Yip., “Molecular Hydrodynamics”, McGraw-Hill, New York, 1980.
- [Boon 1980] J.P. Boon and S. Yip., “Molecular Hydrodynamics”, McGraw-Hill, New York, 1980.
- [Chow1998] . S. Chow, *Macromol. Theory Simul.*, 7, 257, 1998.
- [Cucini 2008] Riccardo Cucini 2008., “Transport processes in nano-heterogeneous materials by Transient Grating experiments”, Thèse de Doctorat, Università Degli di Firenze, 2008.
- [Duggal 1991] A. F. Duggal and K. A. Nelson., J. Chem. Phys., Vol. 94, No. 12, 1991
- [Eichler 1986] H. Eichler, P. Gunter, and D. Pohl, ‘Laser-Induced Dynamic Gratings’., Springer-Verlag, Berlin, 1986
- [Gisler 1999] T. Gisler and D.A. Weitz., *Phys. Rev. Letters* 82, 1606, 1999
- [Glorieux 2002] C. Glorieux, K. Nelson, G. Hinze and M. Fayer., J. Chem. Phys., 116, 3384, 2002
- [Goodno 1998] G. D. Goodno, , G. Dadusc and R.J.D. Miller, J. Opt. Soc. Am. B 15,1791, 1998.
- [Hellwarth 1977] R. W. Hellwarth, PQE 5, 1, 1977
- [Hinze 2000] G. Hinze, D. Brace, S. Gottke and M. Fayer., Phys. Rev. Lett., 84, 2437, 2000
- [Hirotsu 1991] S. Hirotsu., J. Chem. Phys., 94, 3949, 1991.

- [Hirotsu 1995] S. Hirotsu, I. Yamamoto, A. Matsuo, T. Okajima, H. Furukawa, T. Yamamoto, *Journal of the Physical Society of Japan*, 64, No.8, 2898, 1995.
- [Laszlo 2004] K. Laszlo, K. Kosik and E. Geissler., *Macromolecules*, 37, 10067, 2004.
- [Lionetto 2008] F. Lionetto, A. Maffezzoli., *Advances in Polymer Technology.*, 27, 63, 2008.
- [Maznev 1998] A. A. Maznev, K. Nelson and J.A. Rogers., *Opt. Lett.*, 23, 1319, 1998.
- [Miller 1982] R.J.D. Miller, R.Casalegno, K.A. Nelson and M.D. Fayer, *J. Chem. Phys* 72, 371, 1982
- [Mountain 1966] R. D. Mountain, *Rev. Mod. Phys.* 38, 205, 1966
- [Mukamel 1995] S. Mukamel., 'Principles of nonlinear optical spectroscopy', Oxford University Press, New York, 1995
- [Nelson 1980] K.A. Nelson and M.D. Fayer., *J. Chem. Phys* 72, 5202, 1980
- [Nelson 1981] K.A. Nelson, D.R. Lutz, M.D. Fayer, L.Madison, *Phys. Rev. B.*, 3261, 1981
- [Nelson 1982] K.A. Nelson, R.J.D. Miller, D.R. Lutz and M.D. Fayer., *J. Appl. Phys* 53, 1144, 1982
- [Onuki 1988] A. Onuki., *Phys. Rev. A.*, 38,2192, 1988.
- [Pick 2003] R. Pick, , C. Dreyfus, , A. Azzimani, , A. Taschin, , M. Ricci, , R. Torre, , and T. Franosch., *J. Phys. Condens. Matter* 15, S825, 2003
- [Shibayama 1994] M. Shibayama, M. Morimoto and S. Nomura., *Macromolecules*, 27, 5060, 1994
- [Shen 1984] Y. Shen, 'Principles of non-linear optics', John Wiley & Sons, New York, 1984
- [Silioc 2007] C. Silioc, A. Maleki, K. Zhu, A.-L. Kjoniksen, B. Nyström, *Biomacromolecules*, 8, 719, 2007.
- [Tanaka 1979] T. Tanaka, D. Fillmore, *J. Chem. Phys*, 70, 1979

- [Taschin 2001] A. Taschin, R. Torre, M. Ricci, M. Sampoli, C. Dreyfus and R. Pick., *Europhys. Lett*, 56, 407, 2001
- [Taschin 2006a] Andreas Taschin., “Relaxation processes on supercooled liquids by heterodyne detected transient grating experiment”, thèse de Doctorat, Università’ Degli di Firenze, 2006.
- [Taschin 2006b] A. Taschin, P. Bartolini, R. Eramo and R. Torre., *Phy. Rev. E*, 74, 031502, 2006.
- [Terazima 1999] M. Terazima., *J. Phys. Chem. A* , 103, 7401, 1999.
- [Torre 1998] R. Torre, P. Bartolini, and R. Pick., *Phys. Rev. E*57, 1912, 1998.
- [Torre 2000] R. Torre, P. Bartolini, M. Ricci and R. Pick., *Europhys. Lett.*, 52, 324, 2000.
- [Torre 2001] R. Torre, A. Taschin and M. Sampoli, *Phys. rev. E*, 64, 061504, 2001
- [Vincent 2007] R. R. Vincent, D. N. Pinder, Y. Hemar, and M. A. K. Williams., *Phys. Rev. E.*, 76, 031909, 2007.
- [Yan 1987] Y. Yan and K. A. Nelson., *J. Chem. Phys.* 87, 6240, 1987.
- [Yang 1995] Y. Yang and K. A. Nelson, *J. Chem. Phys.*, 103, No. 18, 1995.
- [Yuan1999] K. Yuan, Z. Hu, Y. Li., *Phys. Lett.* 74, 2233, 1999.

---

# CONCLUSION ET PERSPECTIVES

---

Dans ce travail de thèse, nous avons fait une caractérisation macroscopique et microscopique des gels de polymère à base de pNIPA. Ces matériaux présentent une transition de phase volumique à une température de 34°C environ. La vitesse de réaction de ces matériaux face à l'augmentation de la température, est d'autant plus rapide que la taille (épaisseur) de l'échantillon, est plus petite. La synthèse cryotropique (polymérisation à basse température ( $T < 0^{\circ}\text{C}$ )), donne des gels ayant une structure macroporeuse constitués de parois fines, appelés '**cryogels**'. L'épaisseur des parois et la taille moyenne des macropores dépendent de plusieurs paramètres parmi lesquels la température de polymérisation et la concentration des différents constituants chimiques. En raison de leur structure macroporeuse, les cryogels de pNIPA gonflent/dégonflent rapidement dans l'eau au-dessous/au-dessus de la température critique. Ces propriétés sont d'un grand intérêt, particulièrement dans des domaines de biotechnologie et de pharmacie. Nous avons montré que la copolymérisation effectuée pour rendre la réticulation partiellement biodégradable (copolymérisation NIPA-(HEMA-LLA-D)) change les propriétés physico-chimiques et structurales des cryogels.

Nous avons utilisé pour la première fois la technique d'**imagerie par microscopie biphotonique** pour la caractérisation des cryogels à l'échelle macroscopique allant du micron à quelques centaines de microns. Cette technique est basée sur l'excitation d'un colorant ayant une très bonne affinité chimique avec le polymère dans le gel constituant les parois des macropores. Elle donne des images 2D de tranches situées à différentes **profondeurs dans l'échantillon**. La reconstitution 3D ou la projection en Z des images 2D en utilisant un logiciel de traitement d'image (ImageJ), permet de décrire qualitativement la structure des parois de cryogel et d'observer les différentes hétérogénéités structurales, attribuées aux fluctuations spatiales de la concentration de polymère qui caractérisent les zones hydrophobes à l'échelle du micron dans le cas du cryogel pNIPA. Cette technique permet d'atteindre une résolution plus élevée que celle atteinte par microscopie environnementale à balayage électronique (ESEM)) et surtout d'obtenir des informations concernant l'intérieur d'un gel de polymère macroporeux. La présence de pHEMA-LLA-D dans la composition du cryogel pNIPA, conduit à l'obtention des cryogels ayant des parois d'autant plus lisses que la concentration en pNIPA est petite. Du point de vue quantitatif, la microscopie biphotonique permet, à partir de l'analyse statistique des images obtenues à différentes profondeurs, de déterminer la distribution de la taille des macropores difficilement réalisable avec d'autres méthodes que nous avons décrites dans cette thèse. Nous avons ainsi montré que, dans le cryogel de pNIPA, la distribution des tailles des macropores était peu affectée lors de l'augmentation de la température alors que l'épaisseur des parois était divisée par un facteur 3 environ.

**La structure mésoscopique** (entre 0.4 et 140 nm environ) du gel de pNIPA formant la paroi des macropores dans le cryogel, a été étudiée par **diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)** et **aux grands angles (WAXS)**. Cette étude a permis de mettre en évidence

la divergence de la longueur de corrélation  $\xi$  à une température critique  $T_C$  avec un exposant correspondant au modèle d'Ising 3D, comme cela avait été montré auparavant par d'autres auteurs pour des gels macroscopiques de pNIPA. La combinaison entre SAXS et WAXS a montré pour la première fois, l'existence d'un **point d'isointensité** à des températures inférieures à  $T_C$ . Une hypothèse concernant l'origine de ce point d'isointensité a pu être émise grâce à la description analytique des courbes de diffusion des rayons X. Sa disparition à la température critique  $T_C$  résulte de l'effondrement du gel (transition de volume). Cette disparition est observée également dans les cryogels de copolymère p(NIPA-co-HEMA-LLA-D) pour lesquels la fraction pondérale de pNIPA est supérieure à 60%. Nous avons vérifié qu'elle était concomitante de la disparition du pic de fusion mesuré par DSC. Par ailleurs, la présence de pHEMA-LLA-D dans le copolymère coNIPA, donne des courbes de diffusion SAXS et WAXS différentes de celles calculées pour un mélange pNIPA et pHEMA-LLA-D. Ceci suggère que le cryogel n'est pas constitué d'un mélange de gel de pNIPA et de HEMA-LLA-D mais d'une entité chimique différente qui est le copolymère. Nous avons aussi montré que les courbes de diffusion du cryogel pHEMA-LLA-D faisaient apparaître un changement de régime aux voisinage de  $q^* = 1.11 \text{ nm}^{-1}$  qui correspond à la longueur de persistance du dextrane (D) pour lequel  $L_p = 1.72 \text{ nm}$ .

Pour terminer, nous avons étudié les **propriétés mécaniques et thermiques** du gel pNIPA en utilisant pour la première fois la méthode des **réseaux transitoires avec détection hétérodyne (HD-TG)**. Le travail expérimental a été limité à des températures légèrement inférieures à la température de transition de phase  $T_C$ . A l'approche ou au-delà de  $T_C$ , l'échantillon devient turbide à cause de la dynamique de la transition de phase dans le gel. Nous avons mesuré la variation de la vitesse de propagation de l'onde ultra-sonore (environ 340 MHz), qui est reliée au module longitudinal du milieu, et de son atténuation, liée à la viscosité du milieu, en fonction de la température. Nous avons montré que ces deux grandeurs dépendaient linéairement de la fraction volumique  $\phi$  de polymère dans le gel. L'extrapolation à  $\phi = 0$  de ces droites donne des valeurs très voisines de celle de la vitesse du son et du module de compression de l'eau pure à la même fréquence. Par ailleurs, cette méthode nous a permis aussi de mesurer la constante de diffusion thermique  $D_T$  du gel pNIPA et de montrer que cette dernière, dont la valeur pour les fractions volumiques les plus petites est voisine de celle de l'eau pure, diminuait lorsque la fraction volumique  $\phi$  augmentait.

## PERSPECTIVES

La méthodologie développée dans le cadre de ce travail de thèse s'est avérée très pertinente pour la caractérisation de la structure multi-échelle et des propriétés visco-élastiques de gels de polymère macroporeux ou non. Cette méthodologie qui serait donc envisageable pour l'étude de bien d'autres systèmes semblables, pourrait être complétée par d'autres méthodes qui ont été testées au cours de ce travail.

Il s'agit tout d'abord de mesures de la dynamique des gels et des cryogels au voisinage de la transition de volume (dans le cas du pNIPA). A cet effet, nous avons réalisé au laboratoire à Grenoble un montage de diffusion de la lumière en régime de diffusion multiple (Diffusing Wave Spectroscopy, DWS). Les résultats préliminaires obtenus pour nos échantillons sont en cours d'analyse.

A fin de suivre la taille et la distribution des hétérogénéités spatiales à l'échelle de la paroi des cryogels de pNIPA en fonction de la température, nous avons entamé une étude expérimentale en utilisant la technique d'**Imagerie par Spectroscopie Raman** (Raman Micro-Imaging) en collaboration avec l'Institut Néel de Grenoble. Cette étude n'est pas encore achevée.

Il serait aussi souhaitable de compléter notre travail utilisant la méthode des réseaux transitoires (HD-TG) sur les gels de pNIPA au dessous et au dessus de la température de transition de volume. Dans le but d'éviter l'apparition de la turbidité, il serait nécessaire de disposer de temps de mesures très longs, avec des augmentations de température ne dépassant pas  $0.1^{\circ}\text{C}$  pendant plusieurs heures. Une autre possibilité, qui permettrait aussi d'utiliser la technique HD-TG pour les gels macroporeux (cryogels) plus turbides serait de faire des modifications du dispositif expérimental pour effectuer des **mesures en réflexion** (mesure à la surface).

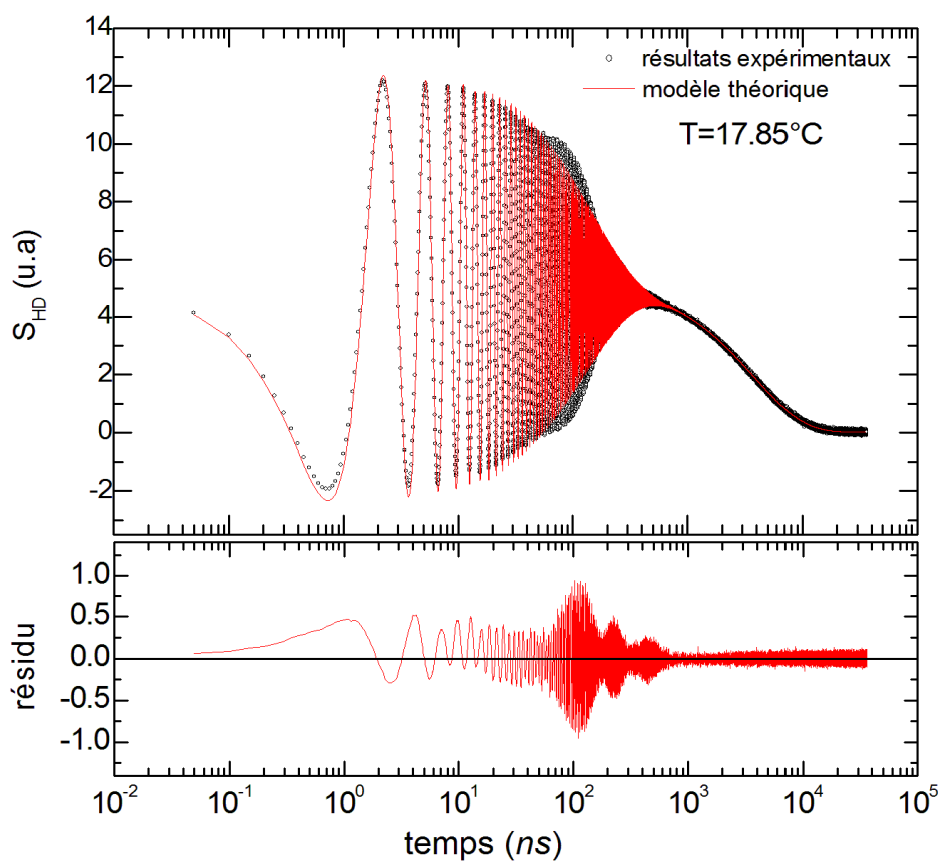


---

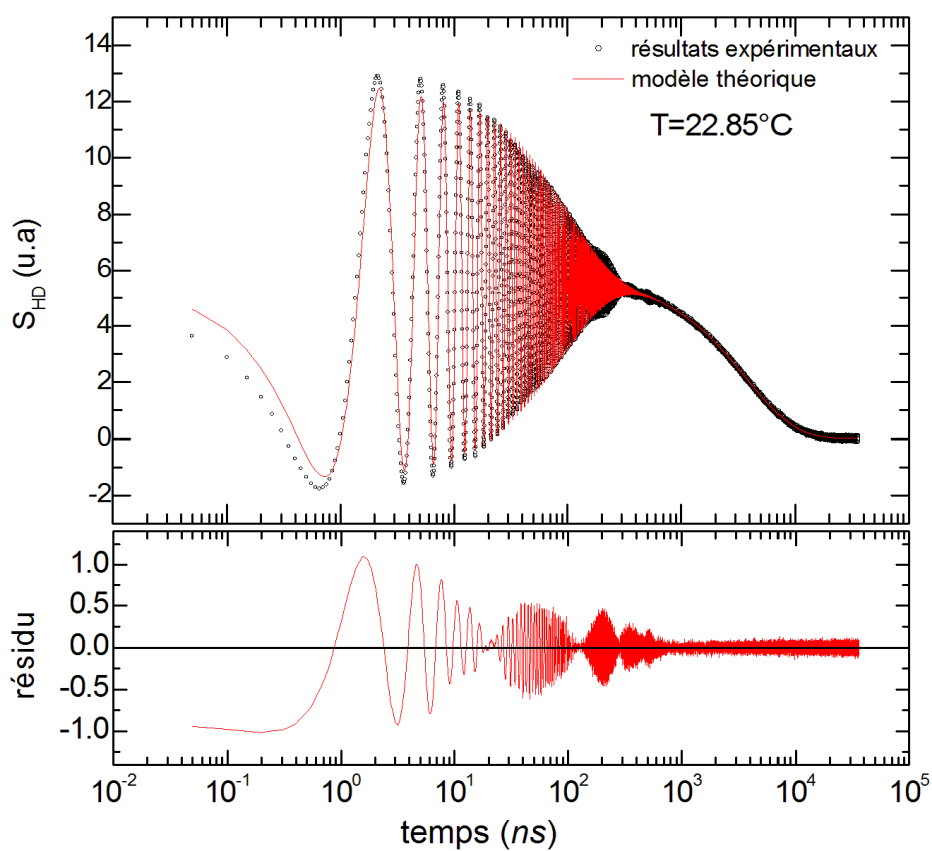
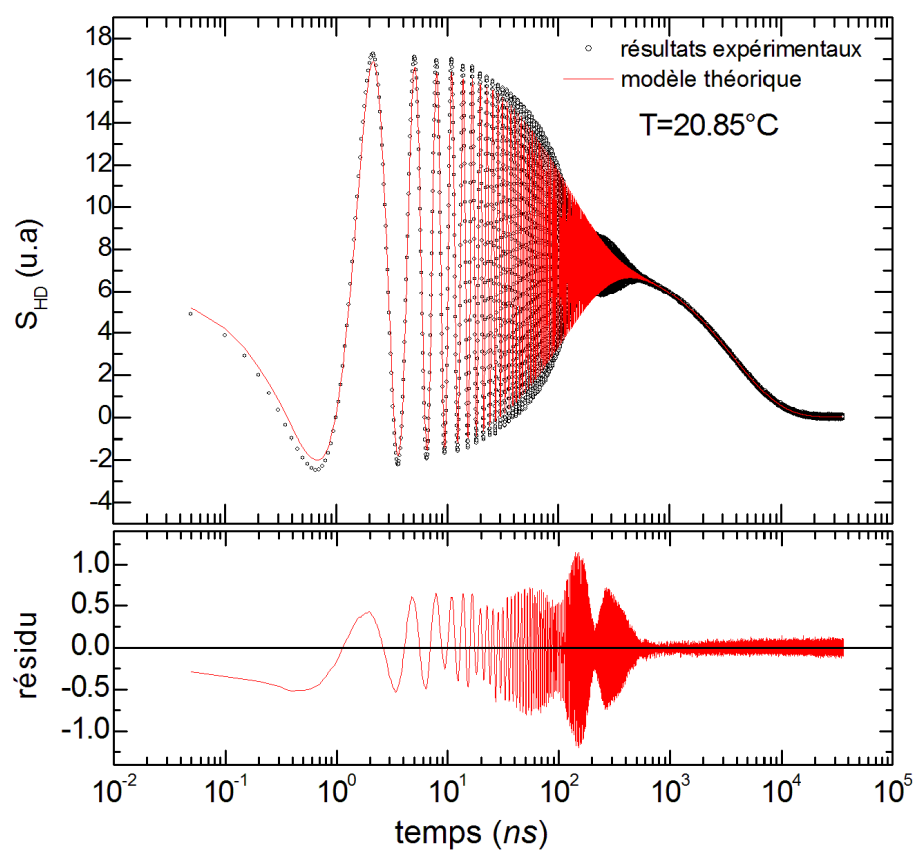
# ANNEXE

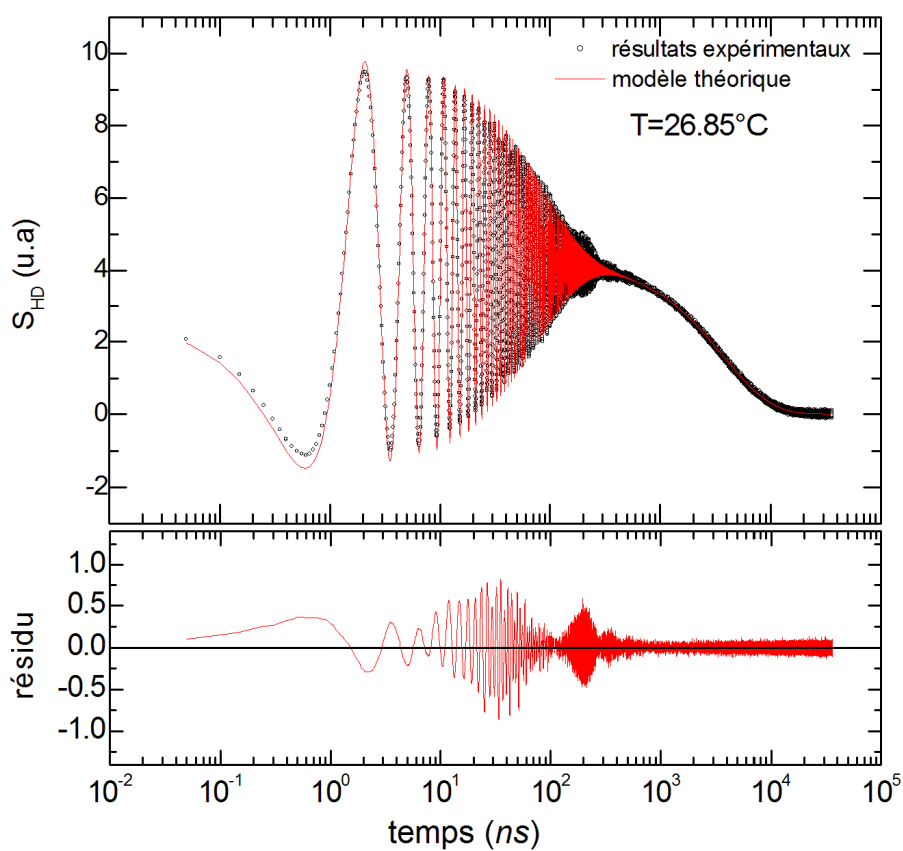
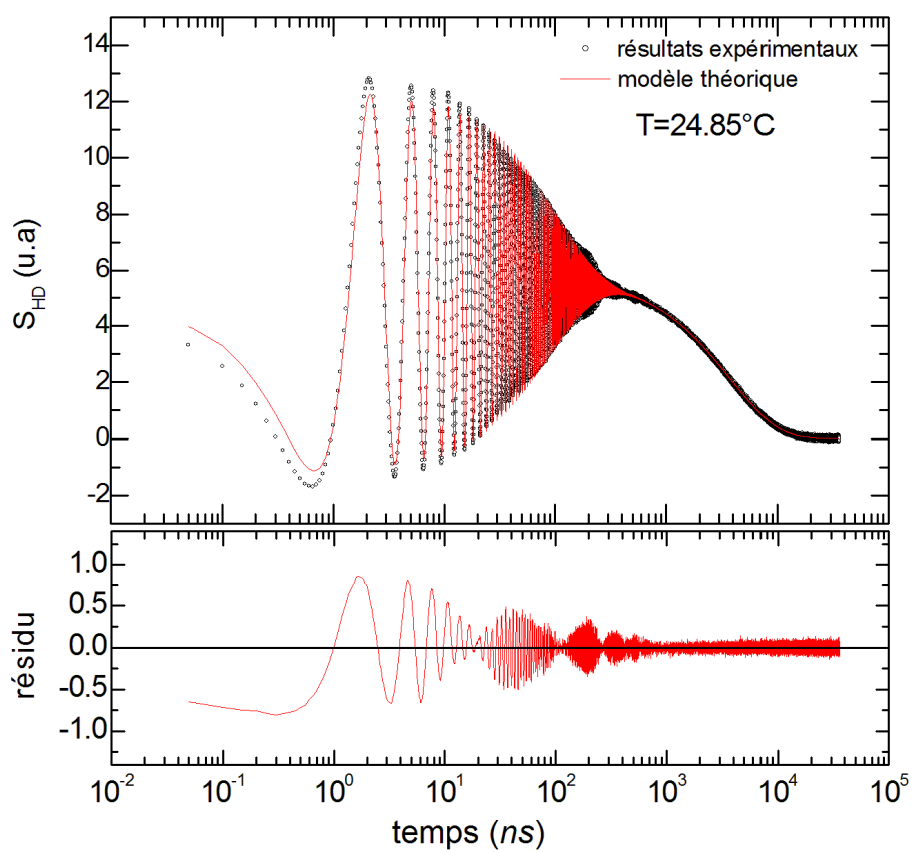
---

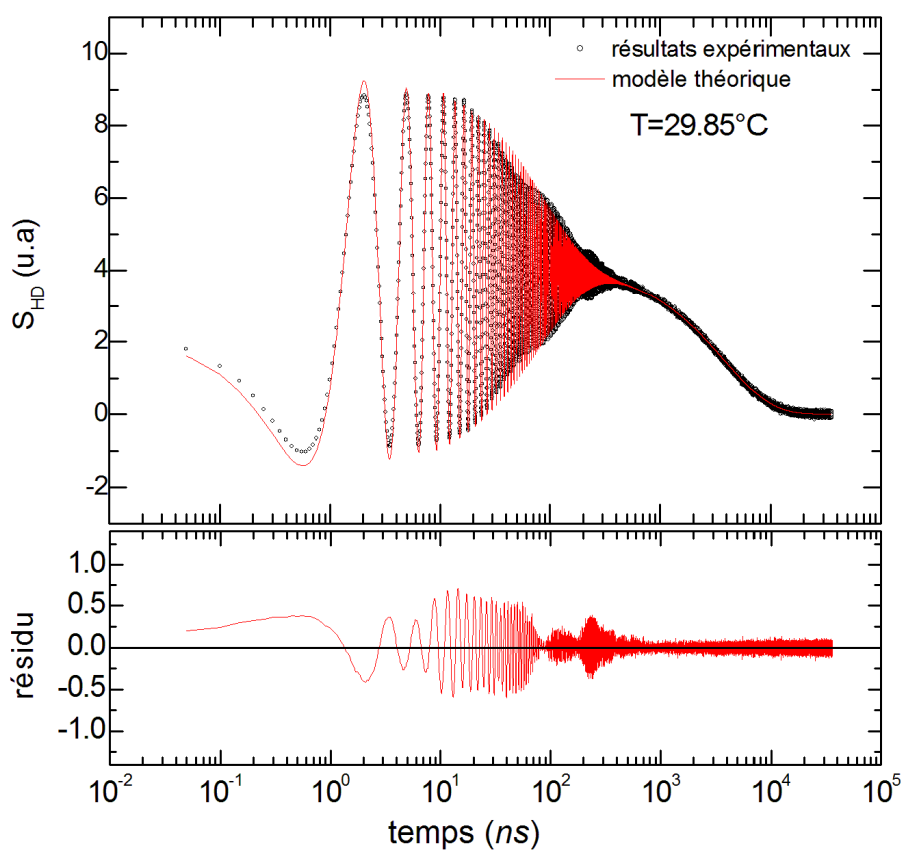
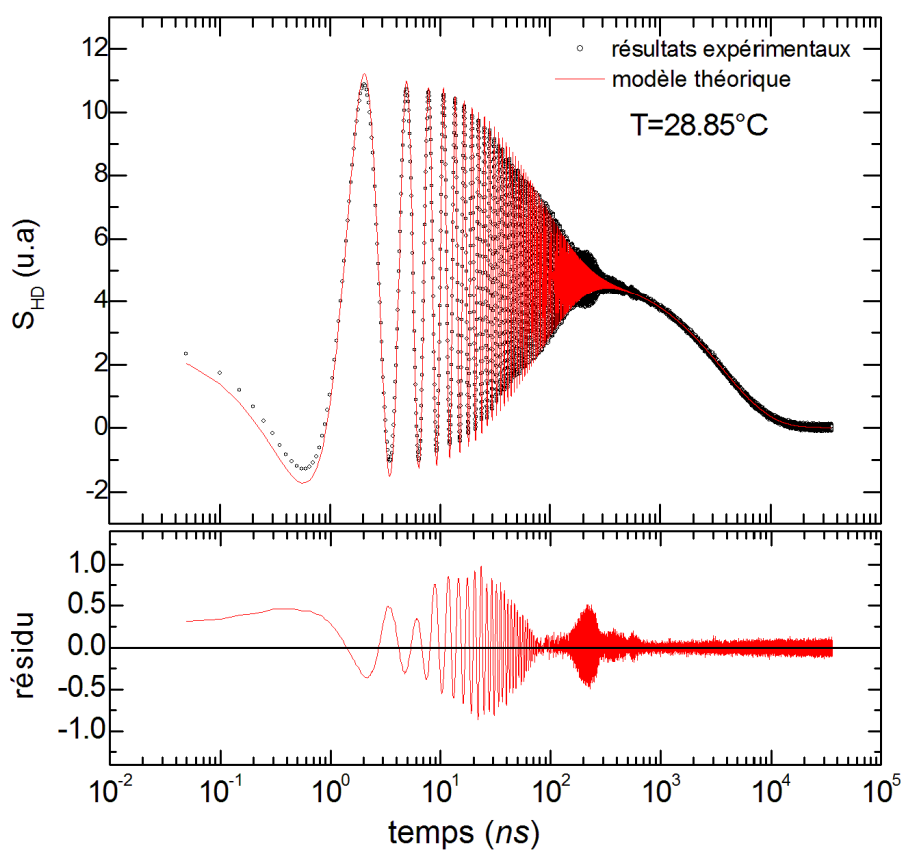
## COURBES HD-TG DU GEL DE PNIPA EN FONCTION DE LA TEMPERATURE : COMPARAISON AVEC LA THEORIE (EQUATION V.15)

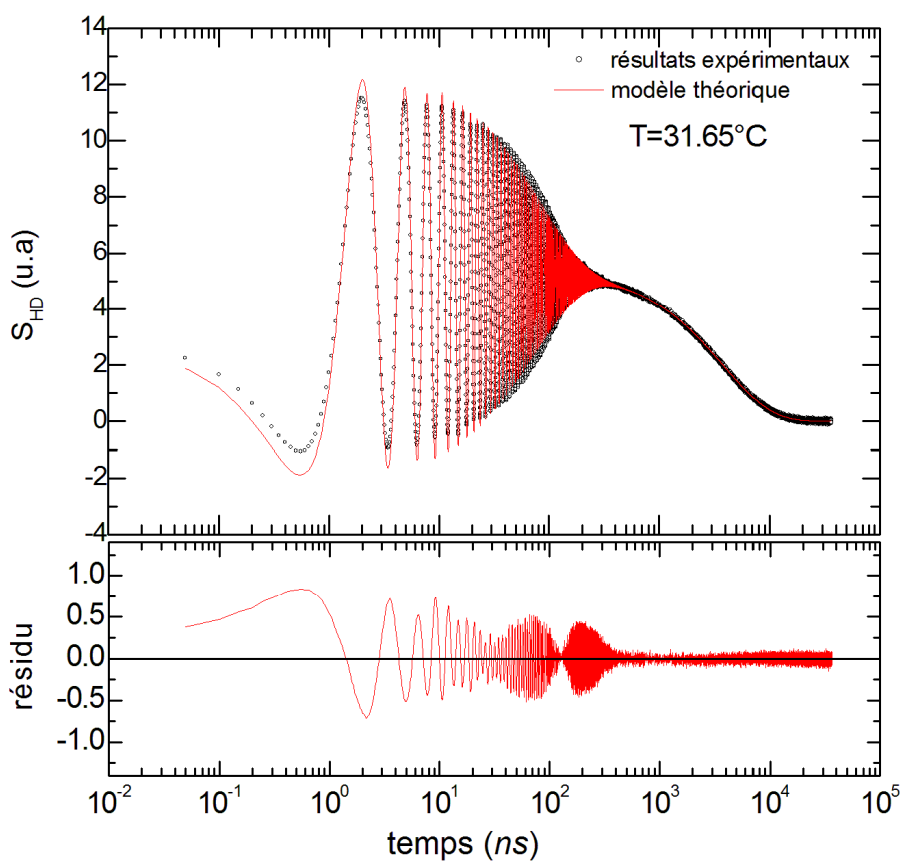
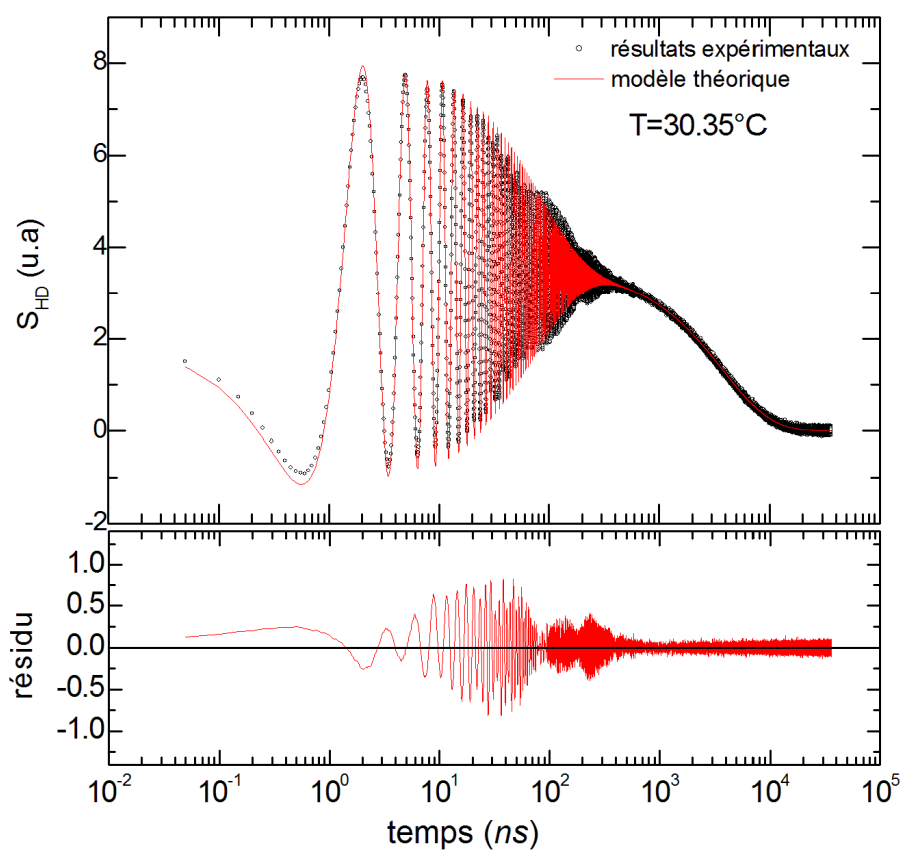


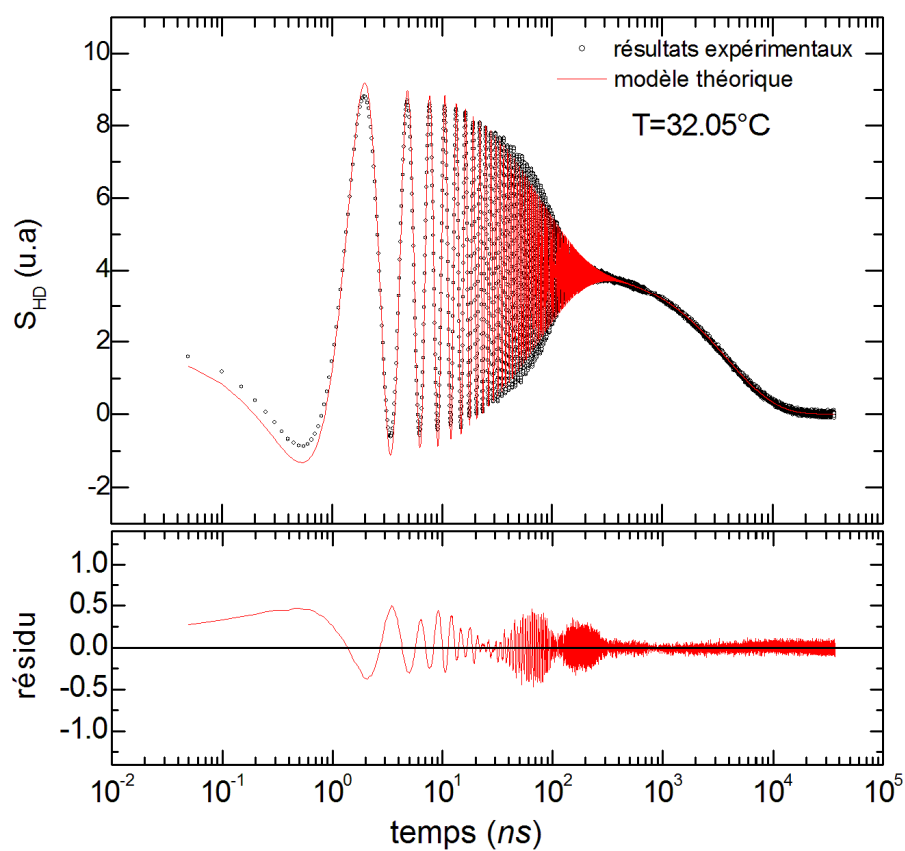
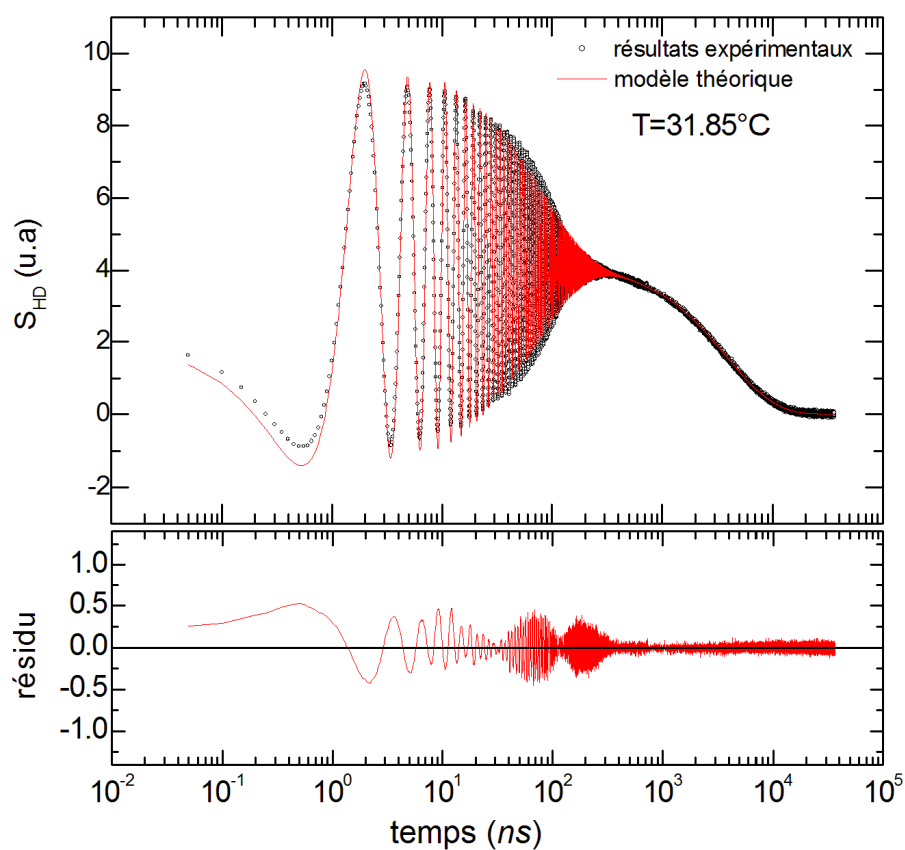


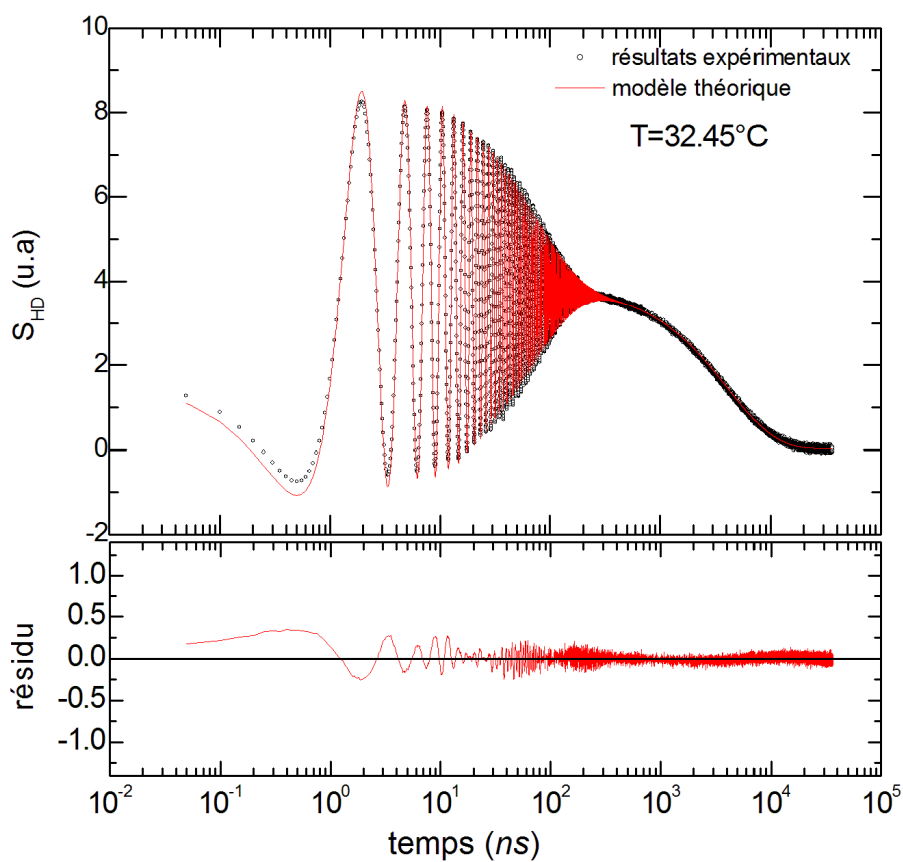
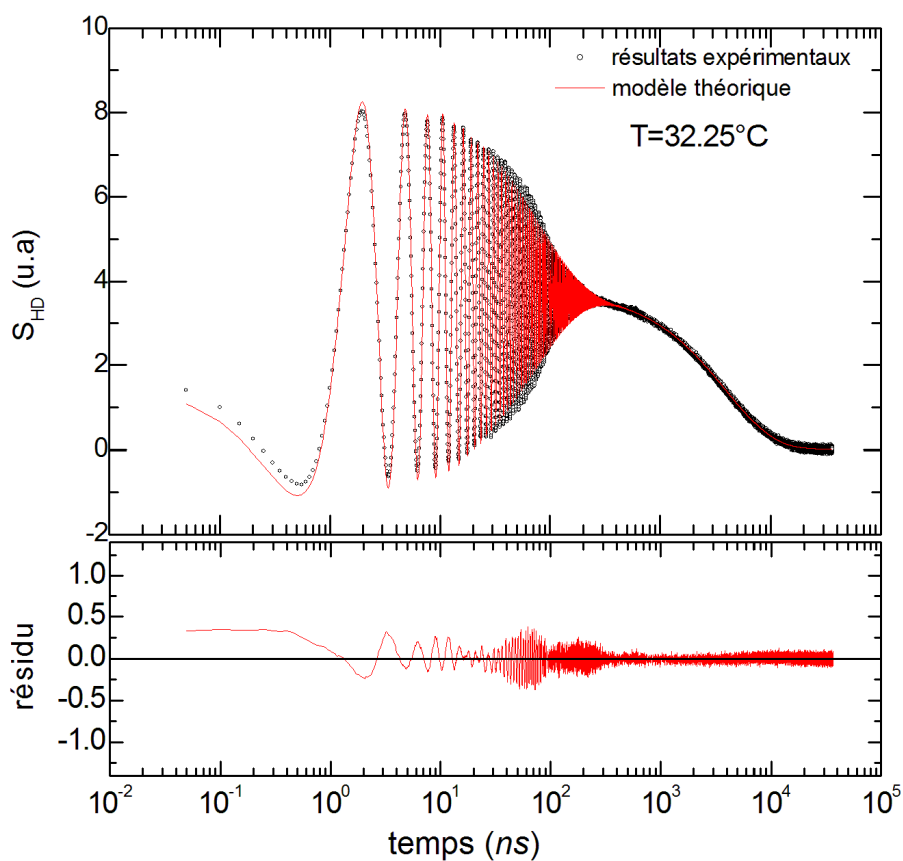


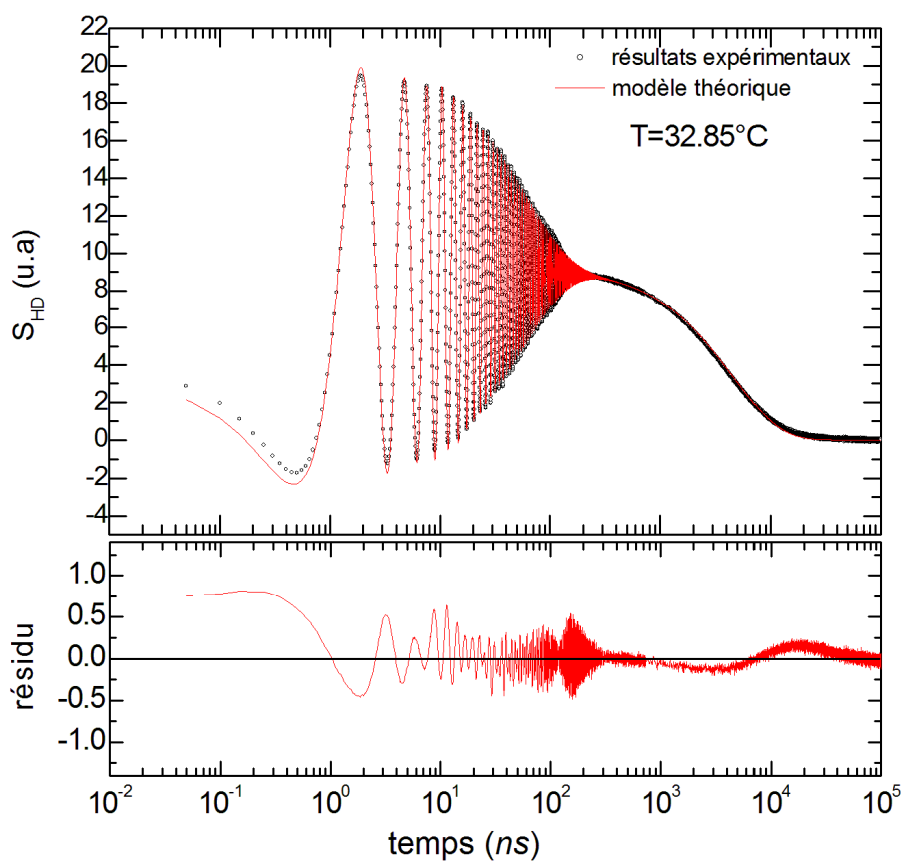
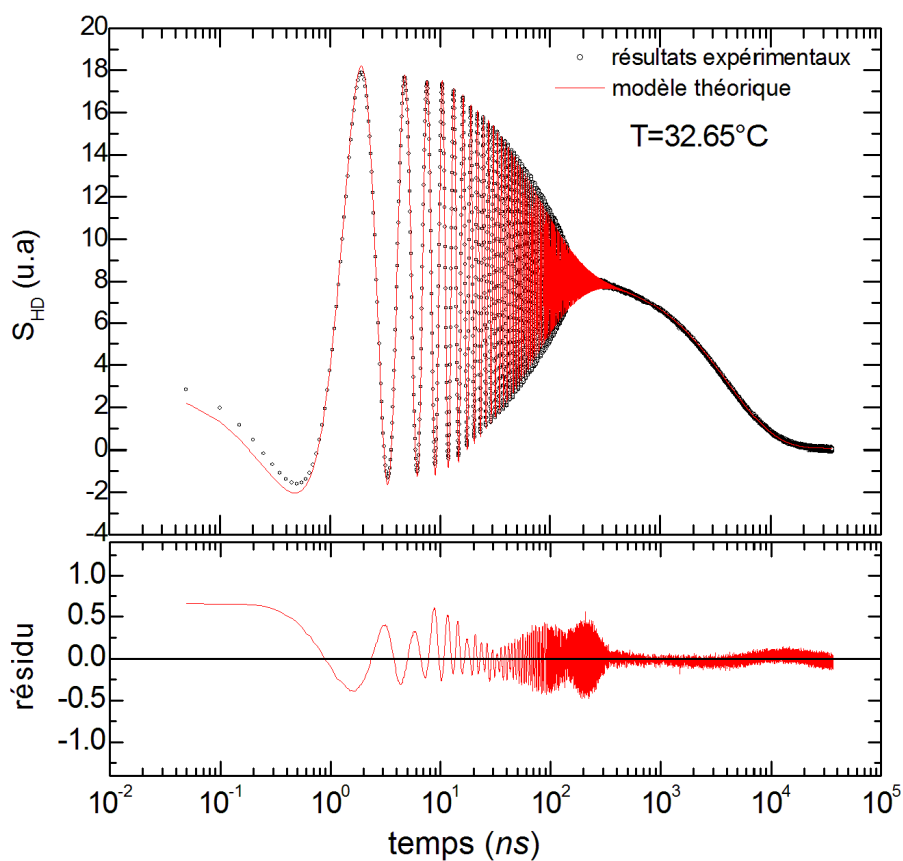












---

# PUBLICATIONS ET TRAVAUX

## SCIENTIFIQUES

---

### *Publications :*

1. *'Imaging the Structure of Macroporous Hydrogels by Two-Photon Fluorescence Microscopy'*.

Mohand Chalal, Françoise Ehrburger-Dolle, Isabelle Morfin, Jean-Claude Vial, Maria-Rosa Aguilar de Armas, Julio San Roman, Nimet Bölgen, Erhan Piskin, Omar Ziane, Roger Casalegno. **Macromolecules**, 42, 2749-2755, **2009**.

2. *'SAXS investigation of the effect of temperature on the multi-scale structure of a macroporous poly(N-isopropylacrylamide) gel'*

Mohand Chalal, Françoise Ehrburger-Dolle, Isabelle Morfin, Françoise Bley, Maria-Rosa Aguilar de Armas, María-Luisa López Donaire, Julio San Roman, Nimet Bölgen, Erhan Pişkin, Omar Ziane, Roger Casalegno. **Macromolecules**, 43, 2009-2017, **2010**.

3. *'Small angle X-ray scattering study of poly(N-isopropyl acrylamide) cryogels near the volume-phase transition temperature'*.

Mohand Chalal, Isabelle Morfin, Françoise Ehrburger-Dolle, Maria Aguilar de Armas, Maria Luisa López, Françoise Bley. **Journal of Physics: Conference Series (JPCS)**, 247, 1, **(2010)**.

### *Conférences Internationales:*

1. *'Two-photon fluorescence microscopy applied to imaging the structure of macroporous hydrogels'*

Mohand Chalal, Omar Ziane, Maria-Rosa Aguilar de Armas, Françoise Ehrburger-Dolle, Roger Casalegno, Jean-Claude Vial. **ICOPA'08, Algiers (Algeria), December 12-15, 2008**

2. *'Small angle X-ray scattering study of poly(N-isopropyl acrylamide) cryogels near the volume-phase transition temperature'*.

Mohand Chalal, Isabelle Morfin, Françoise Ehrburger-Dolle, Maria Aguilar de Armas, Maria Luisa López, Françoise Bley. **SAS-2009, Oxford (UK), september 13-18, 2009**

3. *'New biodegradable thermosensitive macroporous cryogels for bone regeneration: characterization by iNMR and TPFM'*.

M.R. Aguilar, N. Bolgen, M.Chalal, M. Fernandez, F. Ehrburger-Dolle, I. Morfin, J-C Vial, O. Ziane, R. Casalegno, E. Piskin, J. San Roman. **FBPS'09, Mishima (Japan), may 20-23, 2009**

---



4. **'Multi- scale Structures and Physico-chemical Properties of Thermosensitive Macroporous Polymer Gels'**

Mohand CHALAL, Françoise EHRBURGER-DOLLE, Omar ZIANE & Roger CASALEGNO. **En collaboration avec :** Maria-Rosa AGUILAR De ARMA S, Jolio SAN ROMAN, Jean Claude VIAL, Isabelle MORFIN, Françoise BLEY et Marie PLAZANET. Première école thématique sur les sources laser et Photonique, **SLP 2010, Oran (Algérie), du 28 mars au 2 avril 2010.**

5. **'Les Réseaux Transitoires à Détection Hétérodyne dans l'Etude des Propriétés Mécaniques à l'Approche de la Température de Transition de Volume des Gels Poly-(N-isopropylacrylamide)'**

Mohand Chalal, Marie Plazanet, **Omar Ziane**, Françoise Ehrburger-Dolle, Maria Aguilar de Armas, Roger Casalegno. **ICOPA'10, Algiers (Algeria), December 13 -15, 2010**

<b>Collaboration :</b>
------------------------

- Ce travail est le fruit d'une collaboration entre l'équipe MODES (Molécules, macromolécules : Organisation, Dynamique Et Spectroscopie) du Laboratoire Interdisciplinaire de Physique (LIPhy) (ex- Spectrométrie Physique) de Grenoble et l'équipe Physique des Lasers du Laboratoire d'Electronique Quantique de l'USTHB-Alger.
  - La préparation des matériaux (gels et cryogels) que nous avons étudiés dans cette thèse, est effectuée avec la collaboration de Maria-Rosa AGUILAR et l'équipe de Julio SAN ROMAN, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros, CSIC, Madrid, Espagne.
  - Les mesures par spectroscopie des réseaux transitoires sont effectuées au Laboratoire Européen de Spectroscopie Non-linéaire (LENS) de Florence-Italie, en collaboration avec Marie PLAZANET (LIPhy, ILL de Grenoble).
  - Le travail effectué par microscopie biphotonique est réalisé dans notre laboratoire à Grenoble (LIPhy) en collaboration avec Jean Claude VIAL (équipe MOTIV).
  - Les mesures SAXS et WAXS sont effectuées sur la ligne CRG D2AM (ESRF, Grenoble) en collaboration avec Isabelle MORFIN, Françoise BLEY et Frédéric LIVET.
  - Les mesures de DSC sont réalisées à l'Institut Laue-Langevin (ILL) de Grenoble en collaboration avec Isabelle GRILLO.
-



## *Résumé :*

La "cryopolymérisation" permet d'obtenir des gels de polymère macroporeux ou "cryogels". Cette méthode a été utilisée pour la synthèse d'hydrogels thermosensibles à base de pNIPA. La température critique  $T_C$  correspondant à la transition de volume a été déterminée par des mesures de taux de gonflement et par DSC.

La macroporosité (distribution de la taille des pores et épaisseur des parois) et son évolution en fonction de  $T$  ont été étudiées par la microscopie biphotonique donnant des informations à l'échelle du  $\mu\text{m}$  à plusieurs dizaines de  $\mu\text{m}$ .

La diffusion de rayons X (SAXS et WAXS) a été utilisée pour caractériser la structure multi-échelle (de quelques dixièmes à quelques dizaines de nm) du gel constituant les parois des macropores. Les courbes de diffusion ont été décrites analytiquement. L'évolution des dix paramètres contenus dans l'équation a été étudiée en fonction de  $T$  et discutée.

Enfin, des expériences utilisant les phonons hyperfréquences générés par la technique des réseaux transitoires avec détection hétérodyne (HD-TG) ont été réalisées. Ces mesures ont permis de déterminer la vitesse de propagation de l'onde ultra-sonore (à 340 MHz), son atténuation, et la constante de diffusion thermique à différentes températures.

## *Abstract :*

"Cryopolymerisation" yields macroporous gels named "cryogels". The method was used to synthesise thermosensitive pNIPA based hydrogels. The critical temperature  $T_C$  corresponding to the volume phase transition was determined by swelling ratio measurements and DSC.

The macroporosity (pore size distribution and wall thickness) and its change with temperature, was investigated by two-photon microscopy yielding information at the micrometer scale (a few tenths to tens of micrometers).

X-ray scattering (SAXS and WAXS) was used to characterise the multi-scale structure of the gel forming the pore walls. The scattering curves were described analytically. The variation with temperature of the 10 parameters contained in the equation was investigated and discussed.

Finally, heterodyne detected transient grating experiments were performed on a bulk pNIPA gel. These measurements allowed the determination of the speed of the ultrasonic wave (at 340 MHz), its attenuation and the thermal diffusion constant in the gel at different temperatures.