

PSE : HYDROGELS INJECTABLES

MÉTHODES ET PROTOCOLE:

1- OBJECTIF

Synthèse et caractérisation physico-chimique d'hydrogels thermosensibles. On réalise un hydrogel physique à partir d'alginate et de greffons de jeffamine. Pour caractériser les propriétés viscoélastiques et thermodynamiques de notre gel nous avons utilisé la micro-DSC, la rhéologie et la RMN pour différentes concentrations massiques. Ensuite, nous avons également étudié le relargage d'un colorant, en l'occurrence l'éosine, par notre hydrogel, dans l'objectif d'utiliser ce gel à des fins thérapeutiques (injectable).

2- LISTE DU MATÉRIEL

PRODUITS CHIMIQUES POUR LA SYNTHÈSE :

- EDC, CAS n° 39391 pour 50mL : 464,00 euros
- Jeffamine M-2005, CAS n° 83713-01-3 : 45 euros pour 100g
- Ethanol (pour lavage), pour 1L : 40 euros
- Alginate, W201502-1KG : 110 euros
- NHS, CAS n°6066-82-6 pour 25g : 41,5 euros

VERRERIE ET ÉQUIPEMENTS POUR LA SYNTHÈSE :

- Balance de précision : 1200 euros
- 2 agitateurs magnétiques : 2x162 euros
- Coupelles, lot de 10 : 8,30 euros
- Spatules, lot de 5 : 16,6 euros
- 2 Cristallisoir 7500 mL : 2x58 euros
- 1 Erlenmeyer 2L : 40 euros
- Pipette graduée 20 mL : 2,2 euros
- Eprouvette graduée de 100mL : 29 euros
- 4 béchers (100 mL : 1, 45 euros et 200 mL : 2 euros)
- Papier pH : 4,40 euros
- Pipettes pasteur, lot de 500 : 15,8 euro
- Flacons avec bouchon de 500mL
- Agitateur mécanique/agitateur à rouleaux (1400 euros)
- Büchner de 1 L + Filtre : 80 euros
- Pompe à vide : 390 euros
- Dessiccateur : 193 euros
- Eau distillée /

VERRERIE ET ÉQUIPEMENTS POUR LE RELARGAGE :

- Papier filtre pour Büchner: 10 euros pour 30
- 2 Béchers de 250 mL : 5 euros l'unité
- Solution de Tampon PBS: 6 euros le litre
- Spectrophotomètre UV-visible : 2000 euros
- Eosine B (500 mL): 1,5 euros les 10mL à 2%
- Fiole jaugée de 100 mL (pour dilution du PBS) : 10 euros

EQUIPEMENTS POUR LA CARACTÉRISATION DE NOTRE HYDROGEL :

- Rhéomètre cône-plan relié à un ordinateur pour analyse de données: 18 000 euros
- Appareil de micro-DSC (Differential Scanning Calorimetry) (µdSc3 evo): 10 000 euros
- Spectromètre RMN : 100 800 euros

3- PROTOCOLES

3.1- PROTOCOLE DE LA SYNTHÈSE

| Forme de l'alginate | Alginate de sodium |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| Alginate | 2,5 g (0,0125 mol de COOH) |
| NHS | 0,115 g (1 mmol) |
| EDC | 0,61 g (3,2 mmol) |
| Jeffamine M-2005 (PO/EO = 29/6) | 2,06 g (1 mmol de NH ₂) |

- Dissoudre 2,5g d'alginate dans 50mL d'eau distillée pendant 24h à température ambiante. Puis refroidir la solution d'alginate dans un bain de glace à 2-3 °C.
- Dans deux béchers distincts : dissoudre 0,61g d'EDC dans 2,5mL d'eau distillée, dissoudre 0,115g de NHS dans 2,5mL d'eau distillée dans le second bécher.
- Ajouter les solutions d'EDC et NHS à la solution et ajuster le pH à 4,5 (avec HCl à 1M) (les conditions acides facilitent la réaction de couplage en protonant l'EDC). Laisser la réaction s'effectuer pendant 2h dans un bain de glace.
- Dissoudre à froid 2,06g de jeffamine dans 25mL d'eau distillée.
- Ajouter doucement la solution de PEPO et ré-ajuster le pH à 10 avec de la soude pour former l'amide désirée par attaque nucléophile de l'amine sur l'acide carboxylique activé de l'alginate (attention, la soude est à l'origine d'une réaction exothermique, maintenir le milieu dans un bain de glace).
- Agiter entre 12h et 16h à 10°C (pour ne pas que le milieu ne soit trop visqueux). Précipiter le co-polymère obtenu dans l'éthanol sous forte agitation à température ambiante. Le précipité est lavé plusieurs fois avec de l'éthanol, filtré puis séché sous vide.
- On obtient un polymère en poudre qui se conserve bien à température ambiante. En milieu aqueux sous forme de gel, il se conserve mieux au réfrigérateur.

3.2- PROTOCOLE DE LA RHÉOLOGIE ET DE LA DSC

On réalise différents échantillons aqueux de 5mL de différentes concentrations massiques, les concentrations massiques choisies allaient de 1% à 5%.

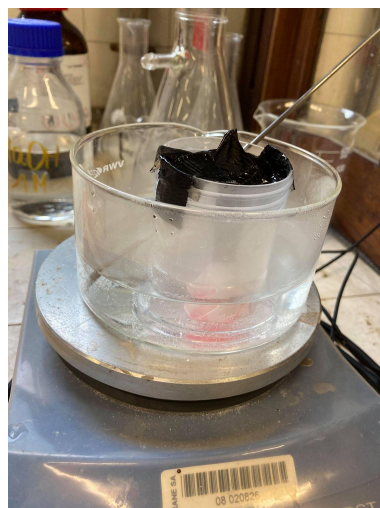
Pour la DSC, on utilise un appareil à micro-DSC spécialisé pour l'analyse d'échantillons de polymères très dilués. On réalise deux capsules hermétiques : une capsule contenant notre échantillon à analyser et une capsule servant de référence, remplie d'eau distillée. On place les capsules dans l'appareil et on règle une rampe de température aller-retour-aller (pour voir la résilience) de 5°C à 60°C. On va mesurer ainsi la différence de flux de chaleur (via la température) entre l'échantillon et la référence. Le signal température obtenu est converti en signal de puissance calorifique pour mesurer le flux de chaleur émis ou absorbé par l'échantillon ($\phi = \delta H / \delta t$). En intégrant la courbe de mesure obtenue, on remonte à l'enthalpie du système. On peut alors repérer les sauts d'enthalpie au cours du temps (et de la rampe de température), pour noter ou non la présence d'une transition sol-gel.

Pour la rhéologie, on place une petite quantité de l'échantillon à analyser sur la plaque fixe du rhéomètre cône-plan (il faudrait théoriquement utiliser un rhéomètre spécifique qui empêche le séchage des gels, celui-ci était dysfonctionnel lors de nos PSE). On règle l'analyse sur une rampe de 20°C à 60°C par pas de 2°C par minute. Les oscillations se font à la fréquence de 1 Hz, permettant de se placer dans le régime viscoélastique. On mesure ainsi le G' (module élastique) et G'' (module de perte) en fonction de la température. On peut aussi mesurer la viscosité complexe qui est

$$\eta = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \text{ où } \omega \text{ est la pulsation avec laquelle la contrainte est appliquée sur le gel.}$$

3.3- PROTOCOLE POUR LE RELARGAGE

Pour étudier le relargage, nous avons dissout nos hydrogels dans de l'eau distillée à différentes concentrations massiques (3% et 4%) avec 0,25 g d'éosine. Nous avons ensuite chauffé ces échantillons au-delà de 37°C afin qu'ils soient gélifiés, puis, les avons disposés dans un papier filtre. On forme un pochon avec ce papier filtre. On plonge ensuite ce papier filtre dans un bain marie à 37°C. Pour étudier le relargage de ce colorant, nous prélevons à un endroit précis de la cuve, toutes les 5 minutes, pendant 2h, un échantillon de la solution du bain marie, et nous mesurons l'absorbance de celui-ci. On utilise la loi de Beer-Lambert pour remonter à la concentration en éosine dans l'échantillon prélevé. Nous étudions alors la diffusion de l'éosine au sein du gel et à travers la membrane afin d'évaluer l'aptitude de notre gel à diffuser.



4 - TRAITEMENT DES DONNÉES

Les données sont enregistrées sous format excel que ce soit pour les manip de rhéologie, DSC, et relargage. Ces données sont ensuite converties sous format CSV puis traitées par un logiciel Matlab. Les codes matlab utilisés sont donnés en annexe.

5 - DIFFICULTÉS NOTABLES

Synthèse :

Difficulté pour mesurer le pH du fait de la grande viscosité du milieu réactionnel (pH inhomogène).

Zones de viscosité hétérogène du fait de la concentration importante en alginate : difficulté à obtenir un greffage homogène de la Jeffamine sur l'Alginate (ce qui modifie les propriétés physico-chimiques du polymère et ne permet pas toujours une transition sol-gel).

Une grande partie de la synthèse se fait à froid avec des durées importantes: il faut renouveler les bains de glace régulièrement.

RMN :

Spectre RMN difficile à exploiter car grand nombre de protons sur une chaîne polymère.

Rhéologie :

Évaporation de l'eau de l'échantillon à partir d'une certaine température car utilisation d'un rhéomètre non adapté à l'étude de viscosité de polymères (l'appareil adéquat était dysfonctionnel).

DSC :

Échantillons pas assez concentrés pour observer un flux exothermique notable. On a dû utiliser de la micro-DSC pour palier à ce problème.

Relargage :

Manipulation difficilement reproductible. Il était de plus difficile de prélever la solution tout en évitant l'évaporation du solvant.

6- RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIE POUR L'ÉTAT DE L'ART:

- [1] L. Yu and J. Ding, *Injectable hydrogels as unique biomedical materials*, Chemical Society Reviews, 2008
- [2] Y. Li, J. Rodrigues et H. Tomas, *Injectable and biodegradable hydrogels: gelation, biodegradation and biomedical applications*, Chemical Society Reviews, 2012
- [3] M. Vahdati, Dir. Costantino Creton et Dominique Hourdet, *Thèse de doctorat de Chimie et Physico-chimie des Polymères : Salt and Temperature Responsive Soft Underwater Adhesives*, Laboratoire Science et Ingénierie de la Matière Molle (SIMM) – ESPCI Paris, 2019
- [4] D. Overstreet, D. Dutta, S. Stabenfeldt, B. Vernon, *Injectable Hydrogels*, Polymer Physics, 2012

BIBLIOGRAPHIE POUR LA SYNTHÈSE :

- [5] C. Karakasyan, S. Lack, F. Brunel, P. Maingault, and D. Hourde, *Synthesis and Rheological Properties of Responsive Thickeners Based on Polysaccharide Architectures*, Biomacromolecules, 2008
- [6] A. Roy, S. Comesse, M. Grisel, N. Hucher, Z. Souguir, *Hydrophobically Modified Xanthan: An Amphiphilic but Not Associative Polymer*, Biomacromolecules, 2014

<https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/life-science/protein-biology/protein-biology-learning-center/protein-biology-resource-library/pierce-protein-methods/carbodiimide-crosslinker-chemistry.html>

7 - SCRIPTS MATLAB

Table of Contents

| | |
|---|----|
| Tracé des courbes pour la solution numéro 7 à 2% dans l'eau | 1 |
| Approche par la loi d'Arrhénius de la solution numéro 7 à 2% dans l'eau | 2 |
| Tracé normalisé pour la solution numéro 7 à 2% dans l'eau | 3 |
| Tracé des courbes pour la solution numéro 7 à 4% dans l'eau | 4 |
| Approche par la loi d'Arrhénius de la solution numéro 7 à 4% dans l'eau | 5 |
| Tracé normalisé pour la solution numéro 7 à 4% dans l'eau | 6 |
| Tracé des courbes pour la solution numéro 7 à 5% dans l'eau | 7 |
| Approche par la loi d'Arrhénius de la solution numéro 7 à 5% dans l'eau | 8 |
| Tracé normalisé pour la solution numéro 7 à 5% dans l'eau | 9 |
| Tracé des courbes pour la solution numéro 7 à 3% dans le PBS | 10 |
| Tracé des courbes pour la solution numéro 6 à 3% dans l'eau | 11 |
| Approche par la loi d'Arrhénius de la solution numéro 6 à 3% dans l'eau | 12 |
| Tracé normalisé pour la solution 6 à 3% dans l'eau | 13 |
| Tracé récapitulatif pour les solutions aqueuses | 14 |
| Tracés superposés | 16 |

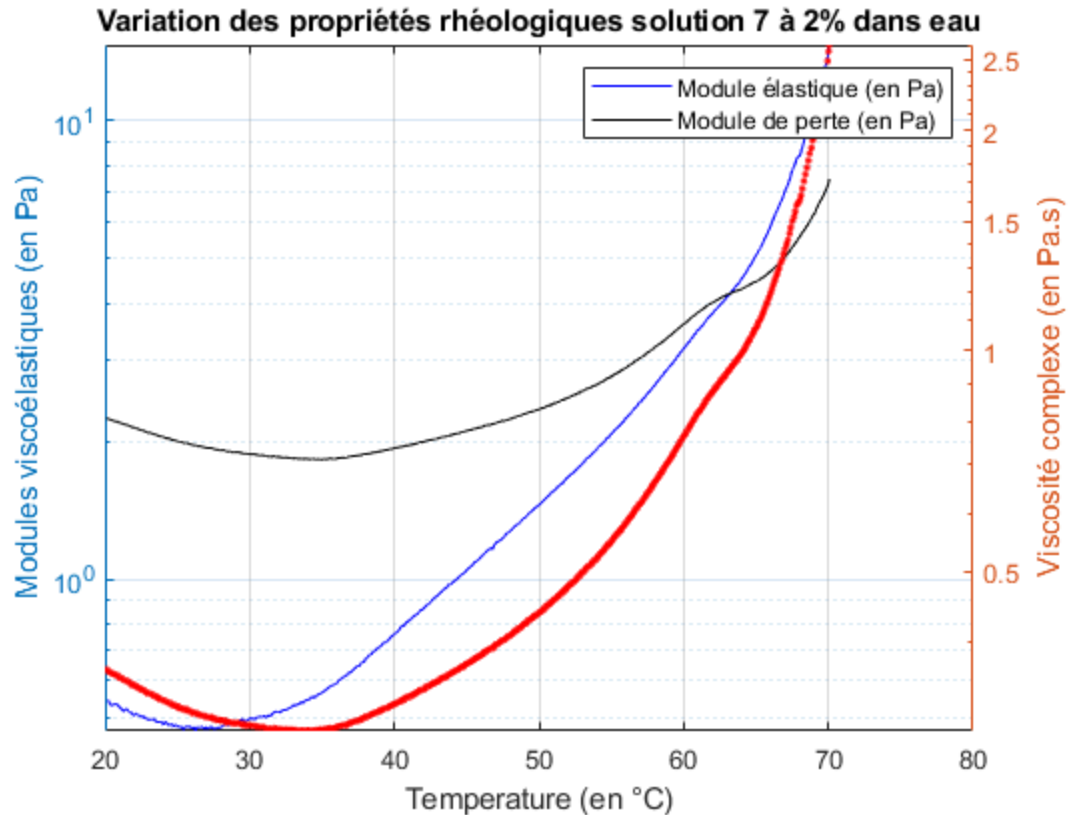
Tracé des courbes pour la solution numéro 7 à 2% dans l'eau

```
Temperature_72 = Rheologie72eaupoint.Temperature;
x_72 =
    Rheologie72eaupoint.Storage modulus.*Rheologie72eaupoint.Storage modulus
    + Rheologie72eaupoint.Loss modulus.*Rheologie72eaupoint.Loss modulus;
eta_72 = sqrt(x_72)./Rheologie72eaupoint.Angular frequency;

% La courbe ci-dessus permet de tracer l'évolution des modules
% élastique G'
% et de perte G'' avec la température en échelle log
% Nous avons aussi tracé l'évolution de la viscosité eta_72 avec
% la température

figure,
yyaxis left
semilogy(Temperature_72,Rheologie72eaupoint.Storage modulus,'-
b',Temperature_72,Rheologie72eaupoint.Loss modulus,'-k');
ylabel('Modules viscoélastiques (en Pa)');
yyaxis right
semilogy(Temperature_72,eta_72,'.r');
ylabel('Viscosité complexe (en Pa.s)');

xlabel('Temperature (en °C)');
legend('Module élastique (en Pa)','Module de perte (en Pa)');
title('Variation des propriétés rhéologiques solution 7 à 2% dans
eau');
grid;
```



Approche par la loi d'Arrhénius de la solution numéro 7 à 2% dans l'eau

```
% l'approche à basse température se fait manuellement en changeant les
% coefficients par itérations successives
```

```
Inv_temperature_72_eau = 1./(Temperature_72 + 273.15);
log_eta_72 = log(eta_72);
a_72 = 1980 ; %% correspond à Ea/R
b_72 = -7.76; % Log(Préfacteur)
Y_model = a_72*Inv_temperature_72_eau + b_72;
figure,plot(Inv_temperature_72_eau,log_eta_72, '.',Inv_temperature_72_eau,Y_model, '
title('Tracé du logarithme de la viscosité fonction de 1/T (solution 7
à 2%)');
xlabel('Inverse de la température');
ylabel('Logarithme de la viscosité complexe');
legend('Log( $\mu$ )', 'Modèle Arrhénius');

% Affichage de l'équation modèle sur le graphe
str = sprintf('y = %.1fx %.2f',a_72,b_72);
text(3.1e-3,-1.75,str)
```

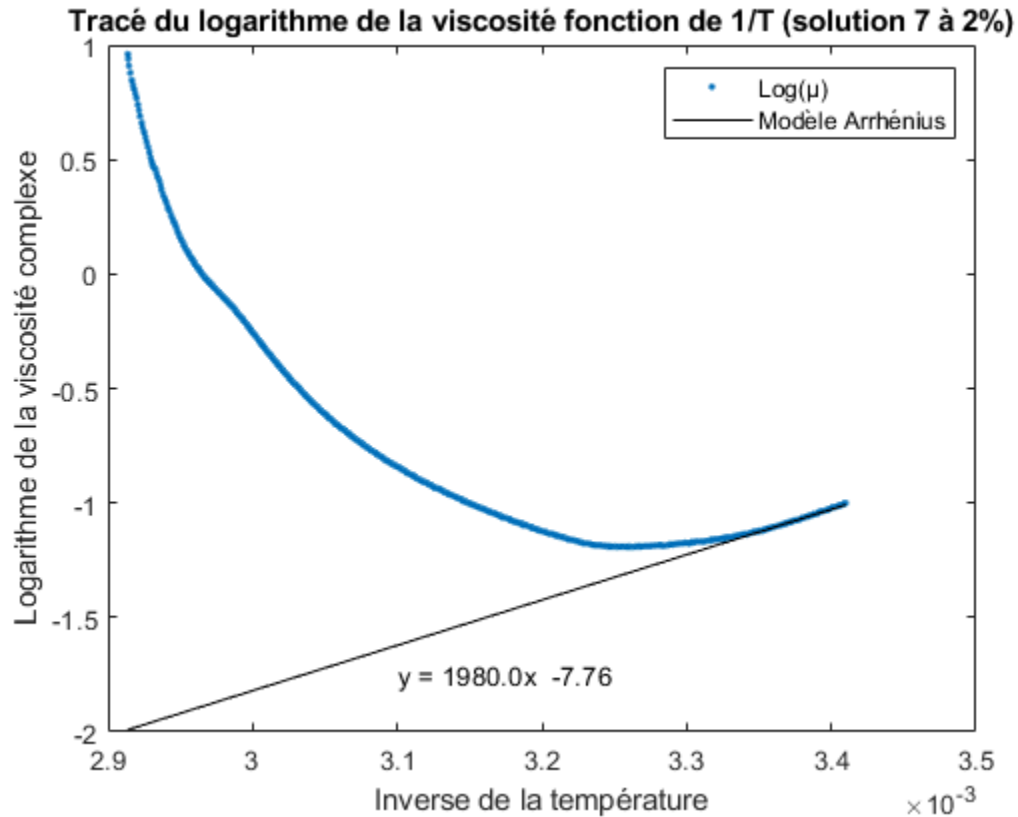
```
% Affichage de l'énergie d'activation et du préfacteur de la loi
% d'Arrhénius modèle
```

```

Ea_72 = (a_72)*8.314/1000;
A_72 = exp(b_72);
fprintf('Energie activation (en kJ/mol) = %.2f \n Préfacteur = %.5f
\n', Ea_72, A_72);

```

Energie activation (en kJ/mol) = 16.46
Préfacteur = 0.00043



Tracé normalisé pour la solution numéro 7 à 2% dans l'eau

```

%On normalise notre viscosité expérimental par une viscosité suivant
la
%loi d'Arrhénius précédente à toute température

eta_model_72 = A_72*exp(Ea_72*1000./(8.314*(Temperature_72 +
273.15)));
eta_norm_72 = eta_72./eta_model_72;
T_as_72 = 33;
Temperature_norm_72 = Temperature_72/T_as_72;

% Evolution de la viscosité normalisée pour ne prendre en compte que
la
% variation de viscosité induite par la formation des agrégats.
figure

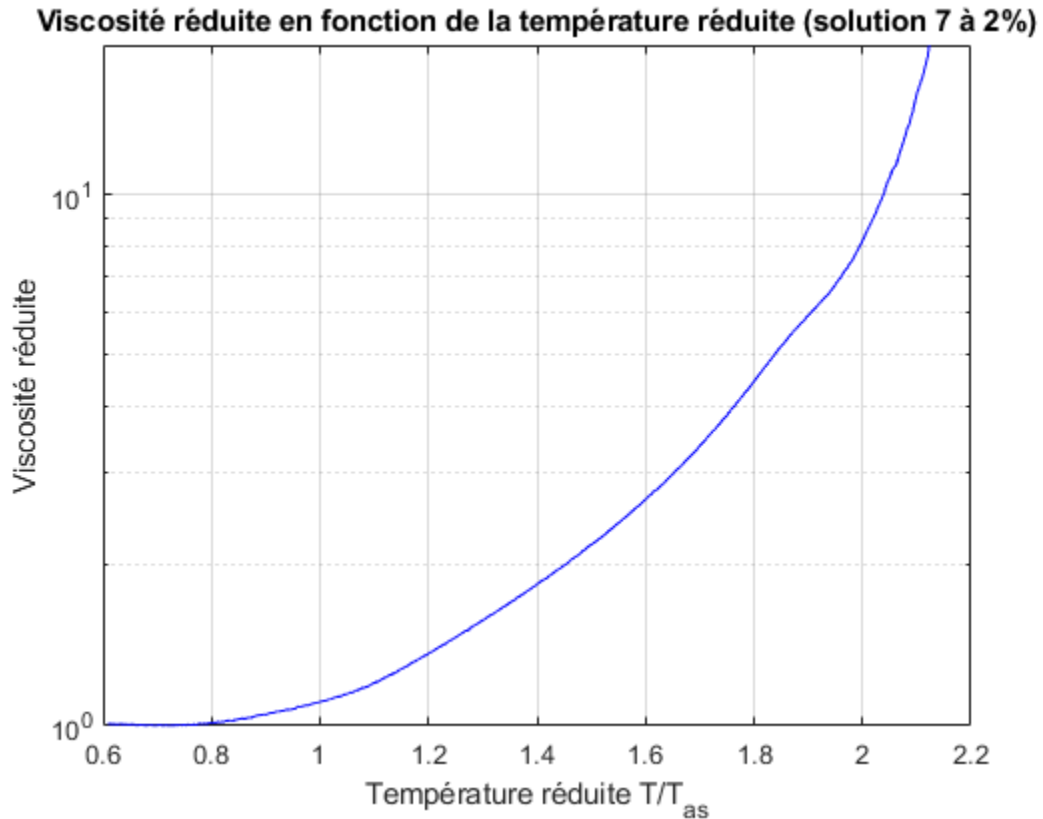
```



```

semilogy(Temperature_norm_72,eta_norm_72,'b');
title('Viscosité réduite en fonction de la température réduite
(solution 7 à 2%)');
xlabel('Température réduite T/Tas');
ylabel('Viscosité réduite');
grid;

```



Tracé des courbes pour la solution numéro 7 à 4% dans l'eau

```

indice_end = 170; % On se limite aux températures les plus faibles,
avant évaporation de l'eau au sein du montage
Temperature_74 = Rheologie74eaupoint.Temperature(1:indice_end);
Storagemodulus_74 = Rheologie74eaupoint.Storagemodulus(1:indice_end);
Lossmodulus_74 = Rheologie74eaupoint.Lossmodulus(1:indice_end);
x_74 = Storagemodulus_74.*Storagemodulus_74 +
Lossmodulus_74.*Lossmodulus_74;
eta_74 = sqrt(x_74)./
Rheologie74eaupoint.Angularfrequency(1:indice_end);

figure,
yyaxis left
semilogy(Temperature_74,Storagemodulus_74,'-
b',Temperature_74,Lossmodulus_74,'-k');
ylabel('Modules viscoélastiques (en Pa)');

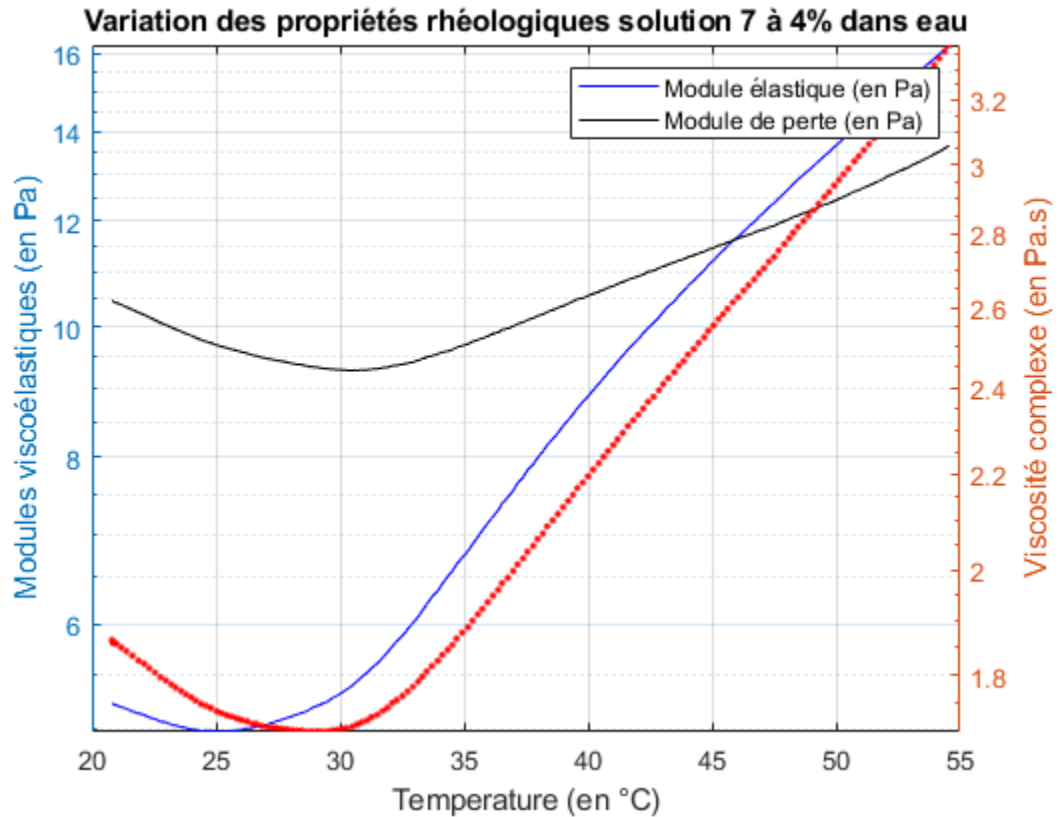
```

```

yyaxis right
semilogy(Temperature_74,eta_74,'.r');
ylabel('Viscosité complexe (en Pa.s)');

xlabel('Temperature (en °C)');
legend('Module élastique (en Pa)','Module de perte (en Pa)');
title('Variation des propriétés rhéologiques solution 7 à 4% dans
eau');
grid;

```



Approche par la loi d'Arrhénius de la solution numéro 7 à 4% dans l'eau

```

% l'approche à basse température se fait manuellement en changeant les
% coefficients par itérations successives

```

```

Inv_temperature_74_eau = 1./(Temperature_74 + 273.15);
log_eta_74 = log(eta_74);
a_74 = 1340 ; %% correspond à Ea/R
b_74 = -3.943; % Log(Préfacteur)
Y_model = a_74*Inv_temperature_74_eau + b_74;
figure,plot(Inv_temperature_74_eau,log_eta_74,'.',Inv_temperature_74_eau,Y_model,'
title('Tracé du logarithme de la viscosité fonction de 1/T (solution 7
à 4%)');
xlabel('Inverse de la température');

```

```

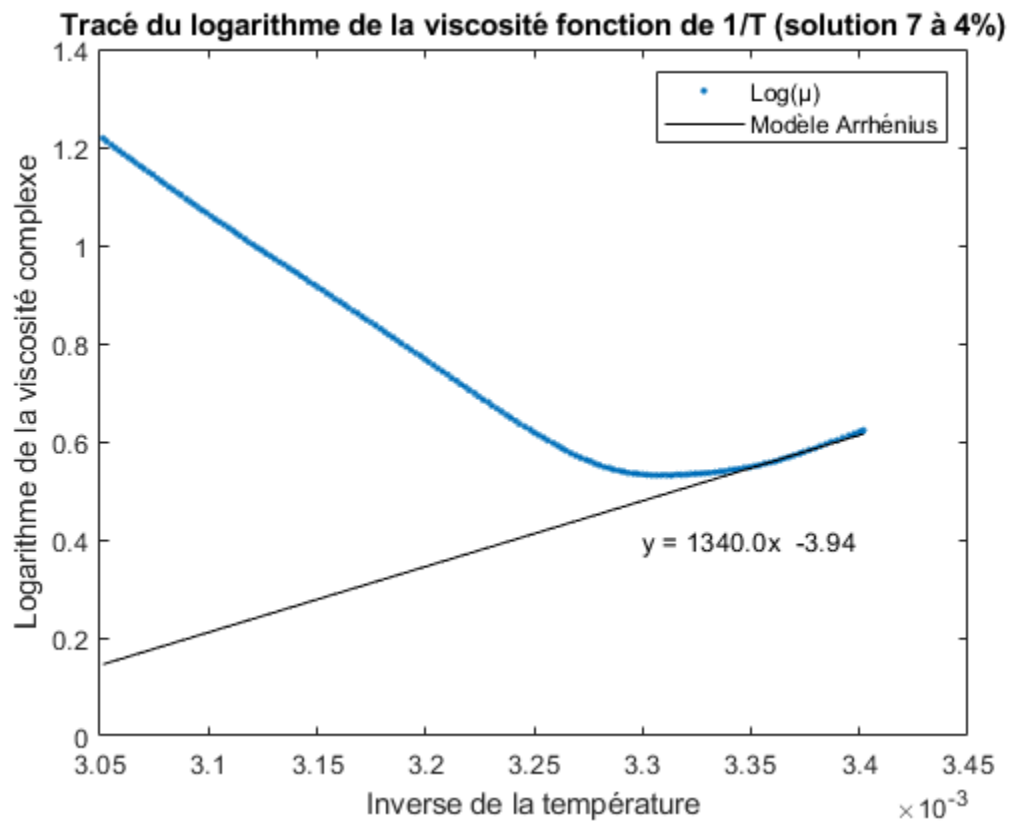
ylabel('Logarithme de la viscosité complexe');
legend('Log( $\mu$ )', 'Modèle Arrhénius');

str = sprintf('y = %.1fx %.2f', a_74, b_74);
text(3.3e-3, 0.4, str)

Ea_74 = (a_74)*8.314/1000;
A_74 = exp(b_74);
fprintf('Energie activation (en kJ/mol) = %.2f \n Préfacteur = %.2f\n', Ea_74, A_74);

Energie activation (en kJ/mol) = 11.14
Préfacteur = 0.02

```



Tracé normalisé pour la solution numéro 7 à 4% dans l'eau

```

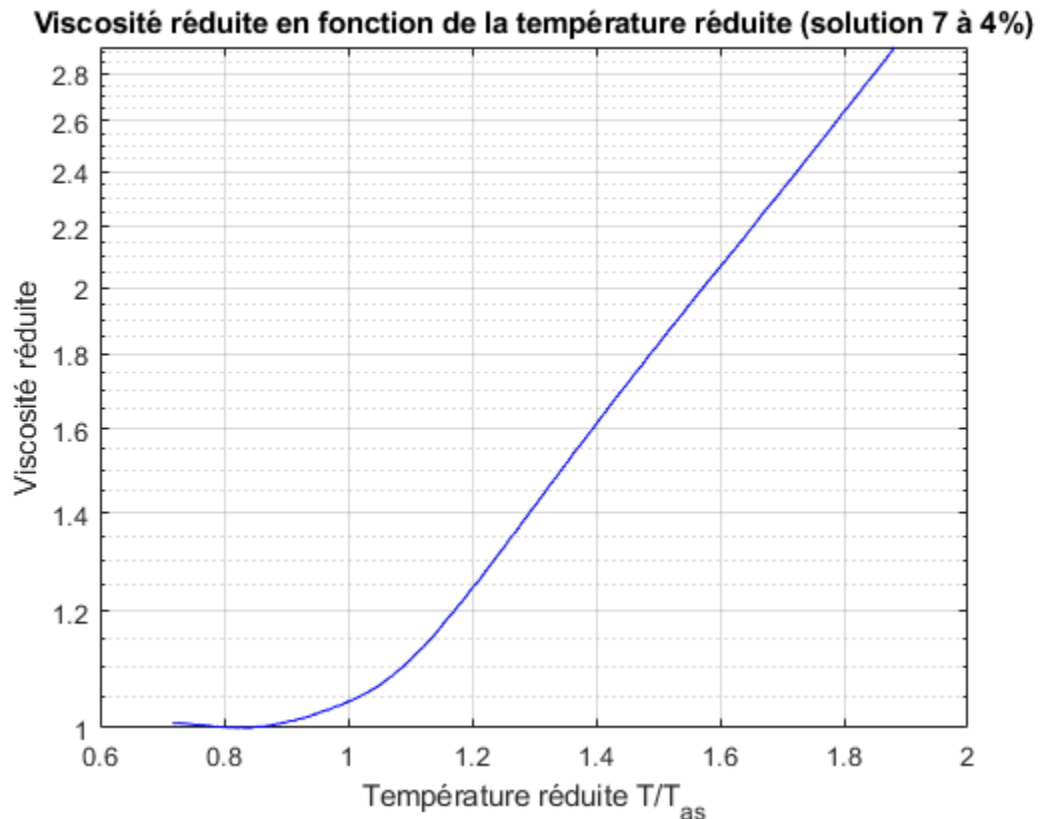
%On normalise notre viscosité expérimental par une viscosité suivant
la
%loi d'Arrhénius précédente à toute température

eta_model_74 = A_74*exp(Ea_74*1000./(8.314*(Temperature_74 +
273.15)));
eta_norm_74 = eta_74./eta_model_74;
T_as_74 = 29;

```

```
Temperature_norm_74 = Temperature_74/T_as_74;
```

```
figure  
semilogy(Temperature_norm_74,eta_norm_74,'b');  
title('Viscosité réduite en fonction de la température réduite  
(solution 7 à 4%)');  
xlabel('Température réduite T/Tas');  
ylabel('Viscosité réduite');  
grid;
```



Tracé des courbes pour la solution numéro 7 à 5% dans l'eau

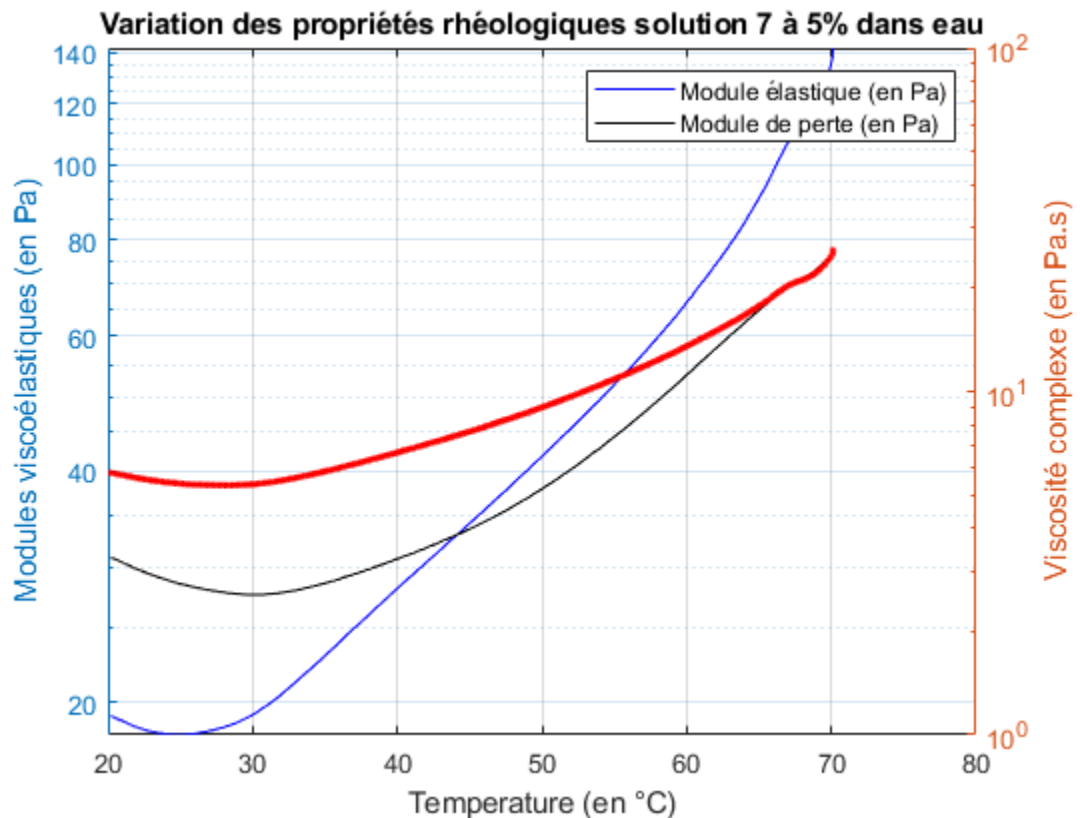
```
Temperature_75 = Rheologie75eaupoint.Temperature;  
x_75 =  
    Rheologie75eaupoint.Storage modulus .* Rheologie75eaupoint.Storage modulus  
    + Rheologie75eaupoint.Loss modulus .* Rheologie75eaupoint.Loss modulus;  
eta_75 = sqrt(x_75) ./ Rheologie75eaupoint.Angular frequency;  
  
figure,  
yyaxis left  
semilogy(Temperature_75,Rheologie75eaupoint.Storage modulus,'-  
b',Temperature_75,Rheologie75eaupoint.Loss modulus,'-k');  
ylabel('Modules viscoélastiques (en Pa)');  
yyaxis right
```

```

semilogy(Temperature_75,eta_75,'.r');
ylabel('Viscosité complexe (en Pa.s)');

xlabel('Temperature (en °C)');
legend('Module élastique (en Pa)', 'Module de perte (en Pa)');
title('Variation des propriétés rhéologiques solution 7 à 5% dans
eau');
grid;

```



Approche par la loi d'Arrhénius de la solution numéro 7 à 5% dans l'eau

```

% l'approche à basse température se fait manuellement en changeant les
% coefficients par itérations successives

```

```

Inv_temperature_75_eau = 1./(Temperature_75 + 273.15);
log_eta_75 = log(eta_75);
a_75 = 1470 ; %% correspond à Ea/R
b_75 = -3.26; % Log(Préfacteur)
Y_model = a_75*Inv_temperature_75_eau + b_75;
figure,plot(Inv_temperature_75_eau,log_eta_75,'.',Inv_temperature_75_eau,Y_model,'
title('Tracé du logarithme de la viscosité fonction de 1/T (solution 7
à 5%)');
xlabel('Inverse de la température');
ylabel('Logarithme de la viscosité complexe');

```

```

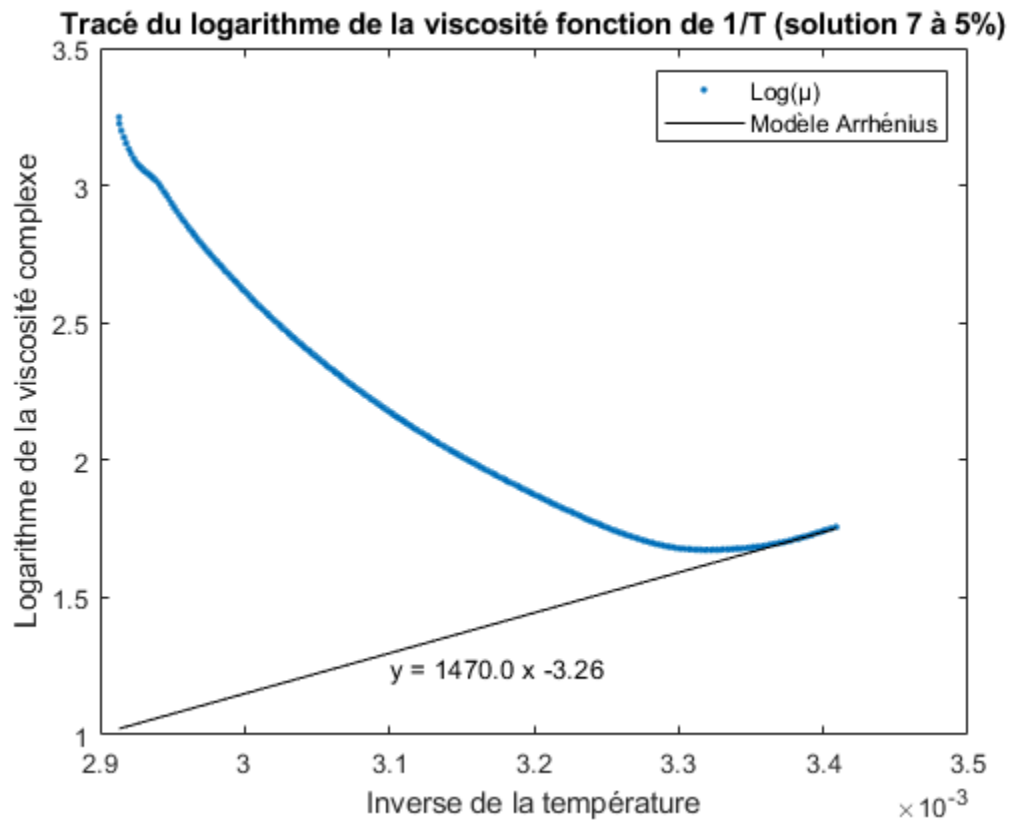
legend('Log( $\mu$ )', 'Modèle Arrhénius');

str = sprintf('y = %.1f x %.2f', a_75, b_75);
text(3.1e-3, 1.25, str)

Ea_75 = (a_75)*8.314/1000;
A_75 = exp(b_75);
fprintf('Energie activation (en kJ/mol) = %.2f \n Préfacteur = %.5f\n', Ea_75, A_75);

Energie activation (en kJ/mol) = 12.22
Préfacteur = 0.03839

```



Tracé normalisé pour la solution numéro 7 à 5% dans l'eau

```

%On normalise notre viscosité expérimental par une viscosité suivant
la
%loi d'Arrhénius précédente à toute température

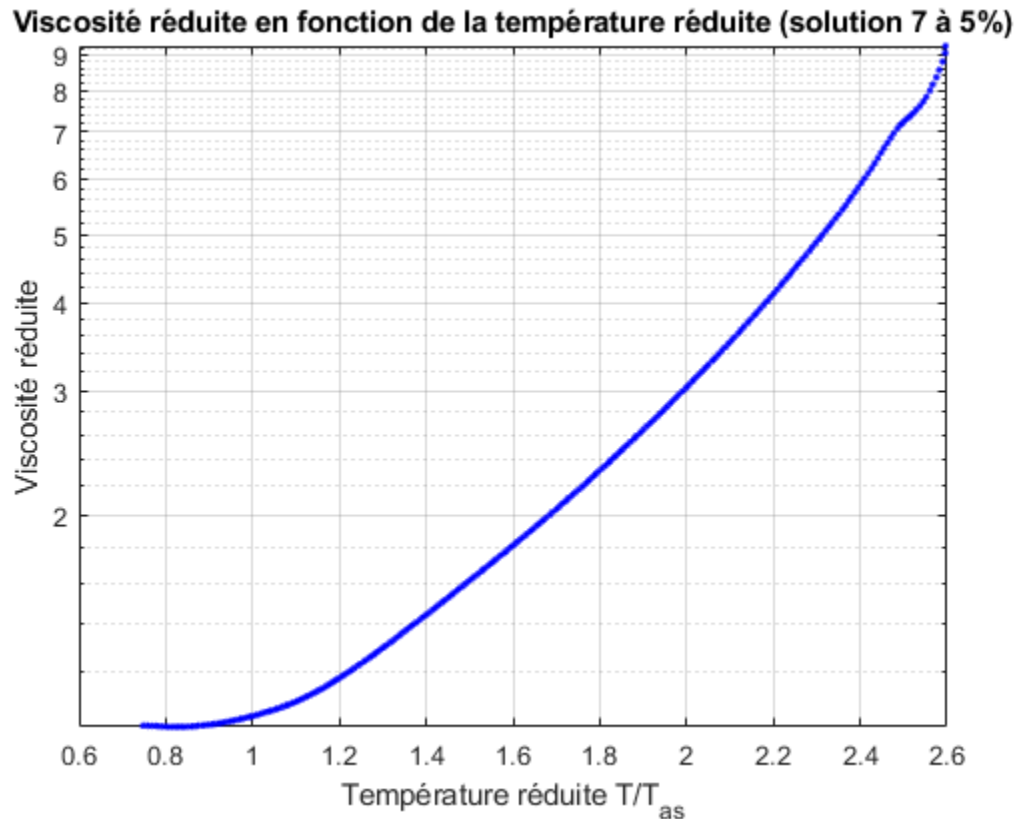
eta_model_75 = A_75*exp(Ea_75*1000./(8.314*(Temperature_75 +
273.15)));
eta_norm_75 = eta_75./eta_model_75;
T_as_75 = 27;
Temperature_norm_75 = Temperature_75/T_as_75;

```

```

figure
semilogy(Temperature_norm_75,eta_norm_75,'.b');
title('Viscosité réduite en fonction de la température réduite
(solution 7 à 5%)');
xlabel('Température réduite T/Tas');
ylabel('Viscosité réduite');
grid;

```



Tracé des courbes pour la solution numéro 7 à 3% dans le PBS

```

Temperature_73pbs = Rheologie73pbspoint.Temperature;
x_73_pbs =
    Rheologie73pbspoint.Storage modulus .* Rheologie73pbspoint.Storage modulus
    + Rheologie73pbspoint.Loss modulus .* Rheologie73pbspoint.Loss modulus;
eta_73_pbs = sqrt(x_73_pbs) ./ Rheologie73pbspoint.Angular frequency;

figure,
yyaxis left
semilogy(Temperature_73pbs,Rheologie73pbspoint.Storage modulus,'-b',
Temperature_73pbs,Rheologie73pbspoint.Loss modulus,'-k');
ylabel('Modules viscoélastiques (en Pa)');
yyaxis right
semilogy(Temperature_73pbs,eta_73_pbs,'.r');

```

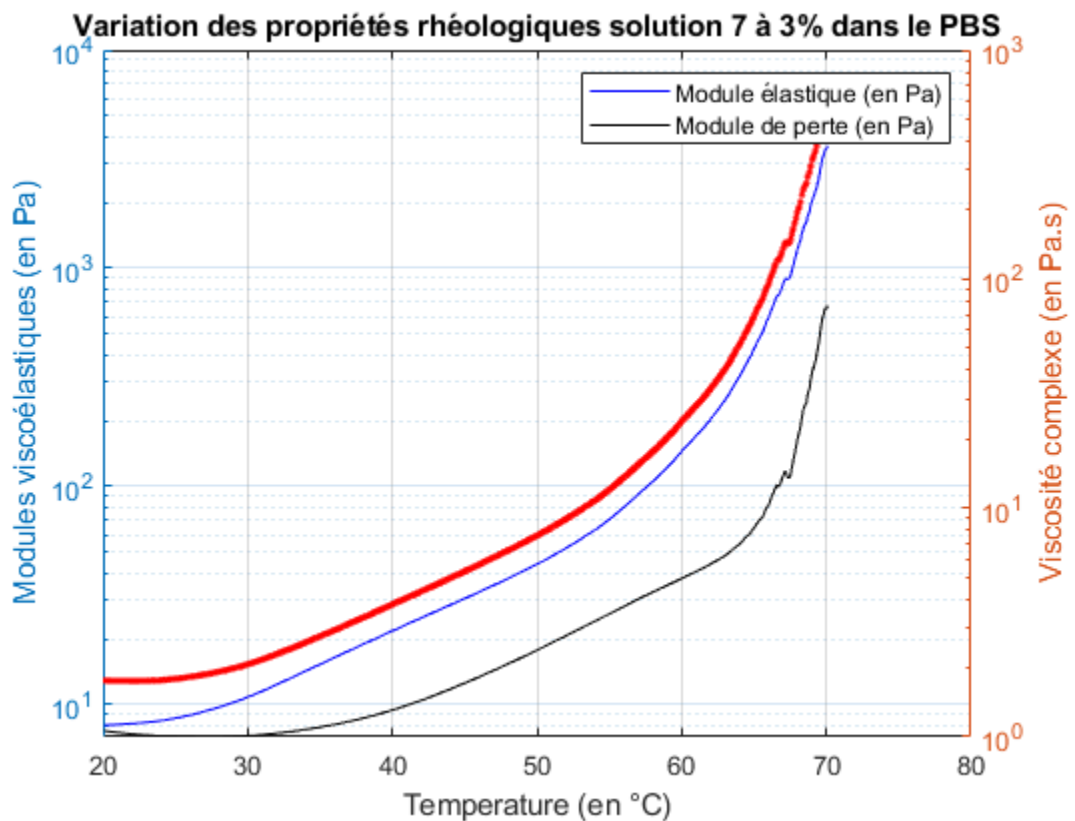
```

ylabel('Viscosité complexe (en Pa.s)');

xlabel('Temperature (en °C)');
legend('Module élastique (en Pa)', 'Module de perte (en Pa)');
title('Variation des propriétés rhéologiques solution 7 à 3% dans le
  PBS');
grid;

% Pas de modélisation par une loi d'Arrhénius pour la solution à 3%
  dans le
% PBS(contenant des ions calcium Ca2+, en effet le comportement de
  notre polymère dans le PBS est très
% particulier (réticulation de l'alginate sur les ions calcium)

```



Tracé des courbes pour la solution numéro 6 à 3% dans l'eau

```

Temperature_63= Rheologie63eaupoint.Temperature;
x_63 =
  Rheologie63eaupoint.Storage modulus.*Rheologie63eaupoint.Storage modulus
  + Rheologie63eaupoint.Loss modulus.*Rheologie63eaupoint.Loss modulus;
eta_63 = sqrt(x_63)./Rheologie63eaupoint.Angular frequency;

figure,
yyaxis left

```

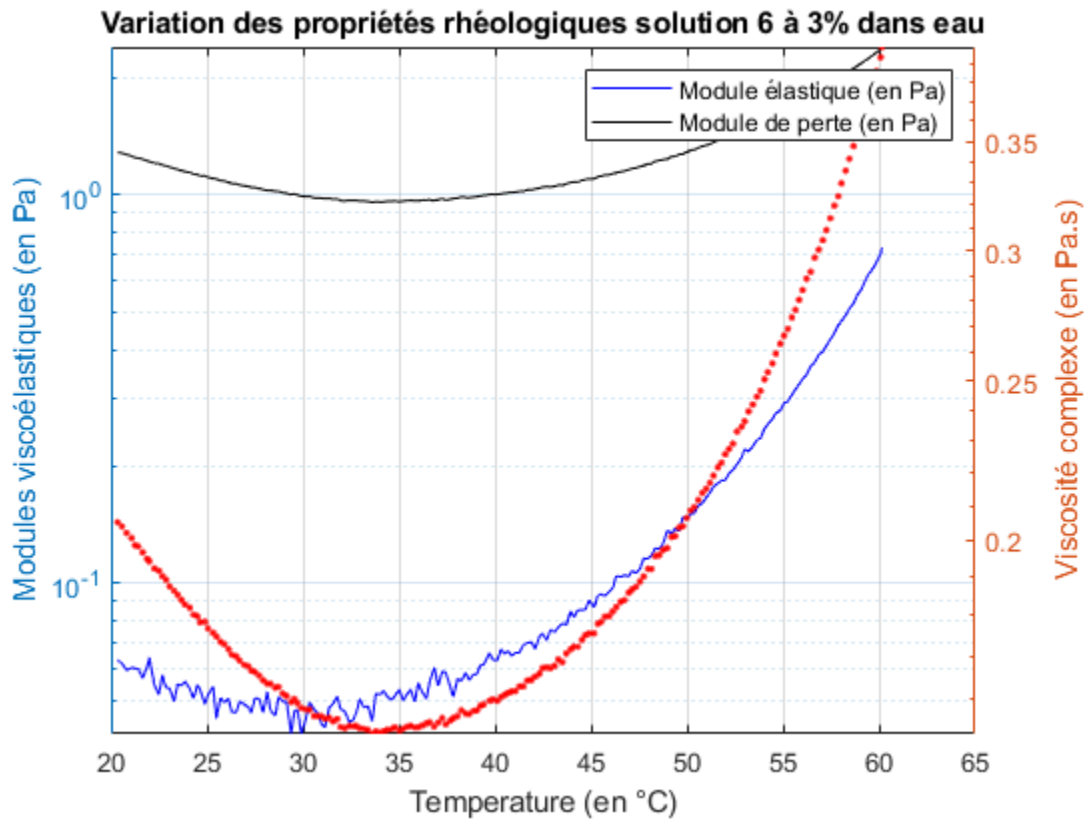


```

semilogy(Temperature_63,Rheologie63eaupoint.Storage modulus, '-b',
Temperature_63,Rheologie63eaupoint.Loss modulus, '-k');
ylabel('Modules viscoélastiques (en Pa)');
yyaxis right
semilogy(Temperature_63,eta_63, '.r');
ylabel('Viscosité complexe (en Pa.s)');

xlabel('Temperature (en °C)');
legend('Module élastique (en Pa)', 'Module de perte (en Pa)');
title('Variation des propriétés rhéologiques solution 6 à 3% dans eau');
grid;

```



Approche par la loi d'Arrhénius de la solution numéro 6 à 3% dans l'eau

```

% l'approche à basse température se fait manuellement en changeant les
% coefficients par itérations successives

```

```

Inv_temperature_63_eau = 1./(Temperature_63 + 273.15);
log_eta_63 = log(eta_63);
a_63 = 2920 ; %% correspond à Ea/R
b_63 = -11.53; % Log(Préfacteur)
Y_model = a_63*Inv_temperature_63_eau + b_63;
figure,plot(Inv_temperature_63_eau,log_eta_63, '.',Inv_temperature_63_eau,Y_model, '

```

```

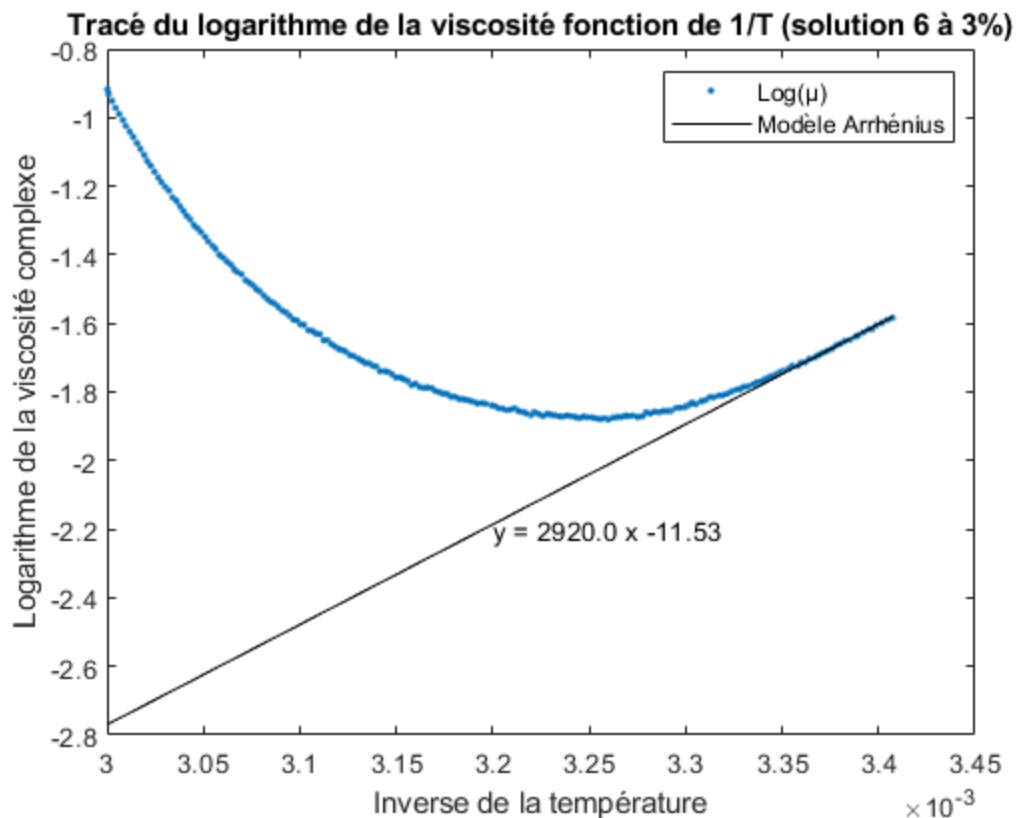
title('Tracé du logarithme de la viscosité fonction de 1/T (solution 6
à 3%)');
xlabel('Inverse de la température');
ylabel('Logarithme de la viscosité complexe');
legend('Log( $\mu$ )', 'Modèle Arrhénius');

str = sprintf('y = %.1f x %.2f', a_63, b_63);
text(3.2e-3, -2.2, str)

Ea_63 = (a_63)*8.314/1000;
A_63 = exp(b_63);
fprintf('Energie activation (en kJ/mol) = %.2f \n Préfacteur = %.5f
\n', Ea_63, A_63);

Energie activation (en kJ/mol) = 24.28
Préfacteur = 0.00001

```



Tracé normalisé pour la solution 6 à 3% dans l'eau

```

%On normalise notre viscosité expérimental par une viscosité suivant
la
%loi d'Arrhénius précédente à toute température

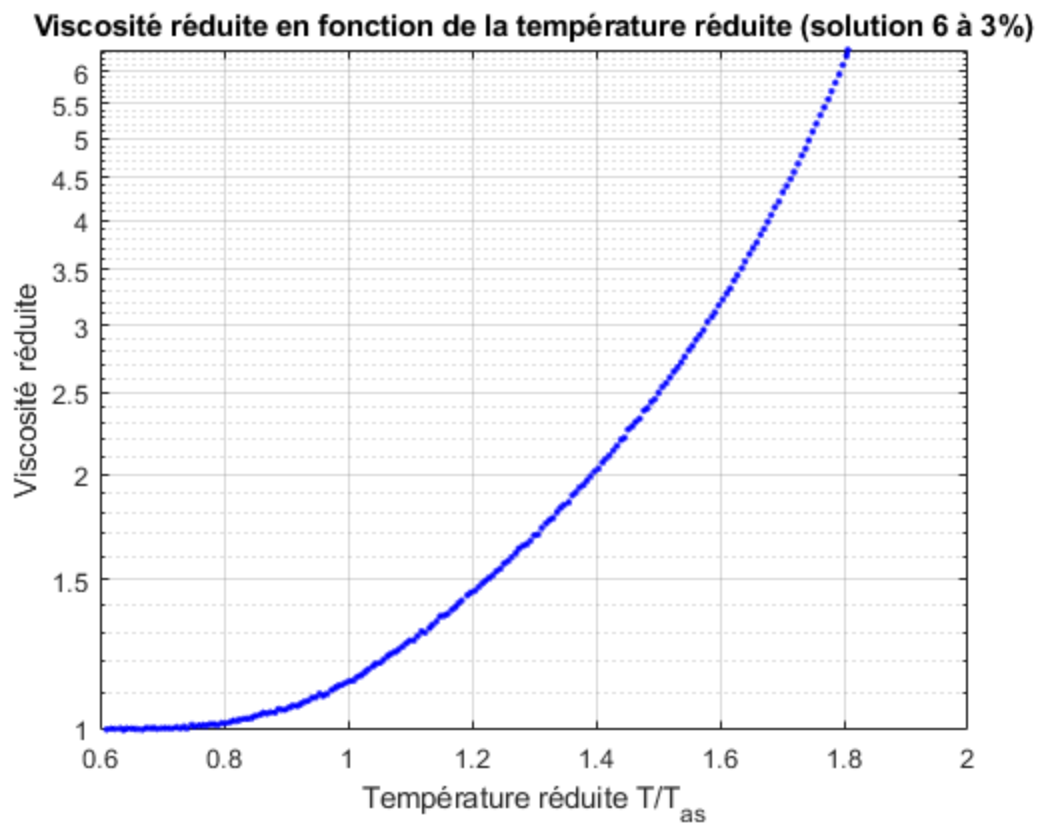
```

```

eta_model_63 = A_63*exp(Ea_63*1000./(8.314*(Temperature_63 +
    273.15)));
eta_norm_63 = eta_63./eta_model_63;
T_as_63 = 33.3;
Temperature_norm_63 = Temperature_63/T_as_63;

figure
semilogy(Temperature_norm_63,eta_norm_63,'.b');
title('Viscosité réduite en fonction de la température réduite
    (solution 6 à 3%)');
xlabel('Température réduite T/T_a_s');
ylabel('Viscosité réduite');
grid;

```



Tracé récapitulatif pour les solutions aqueuses

```

% ce tracé permet de comparer l'évolution de la viscosité des
différentes
% solutions sur des graphiques séparés

```

```

figure,
subplot(2,2,1)
semilogy(Temperature_72,eta_72,'.r');
ylabel('Viscosité complexe (en Pa.s)');
xlabel('Temperature (en °C)');

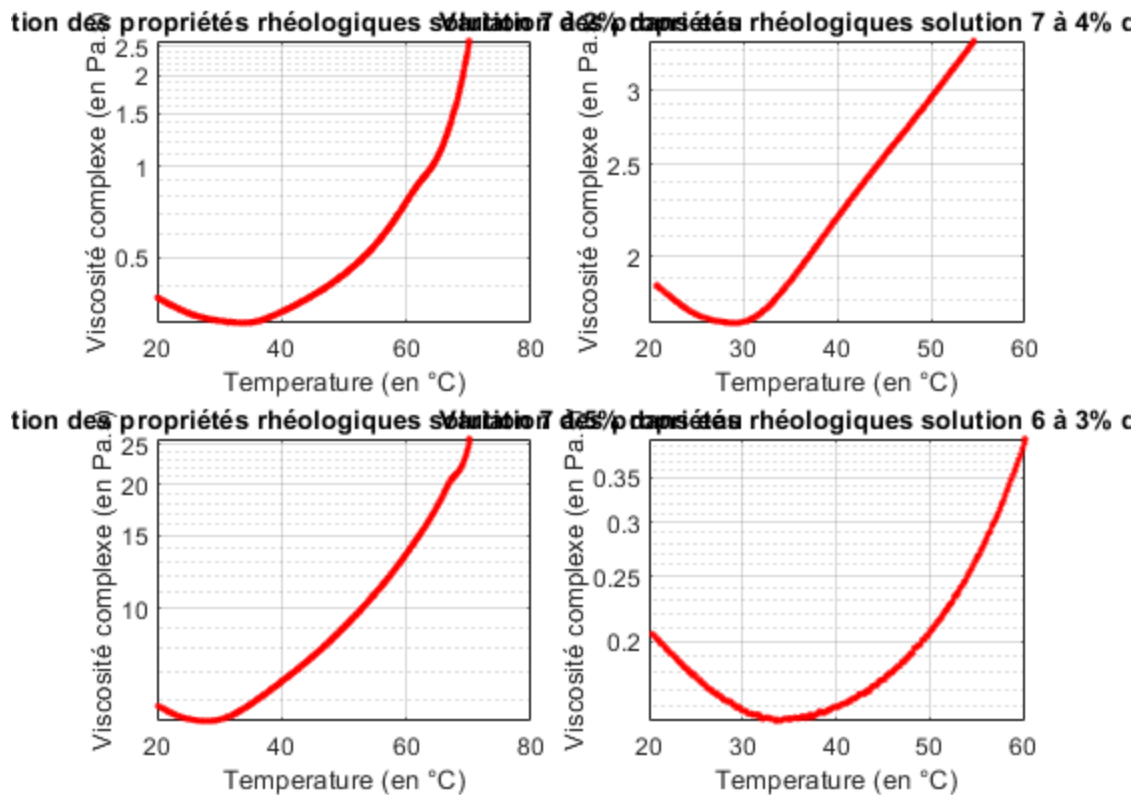
```

```
title('Variation des propriétés rhéologiques solution 7 à 2% dans
eau');
grid;

subplot(2,2,2)
semilogy(Temperature_74,eta_74,'.r');
ylabel('Viscosité complexe (en Pa.s)');
xlabel('Temperature (en °C)');
title('Variation des propriétés rhéologiques solution 7 à 4% dans
eau');
grid;

subplot(2,2,3)
semilogy(Temperature_75,eta_75,'.r');
ylabel('Viscosité complexe (en Pa.s)');
xlabel('Temperature (en °C)');
title('Variation des propriétés rhéologiques solution 7 à 5% dans
eau');
grid;

subplot(2,2,4)
semilogy(Temperature_63,eta_63,'.r');
ylabel('Viscosité complexe (en Pa.s)');
xlabel('Temperature (en °C)');
title('Variation des propriétés rhéologiques solution 6 à 3% dans
eau');
grid;
```



Tracés superposés

ce tracé permet de superposer l'évolution de la viscosité complexe de chaque solution sur un même graphique

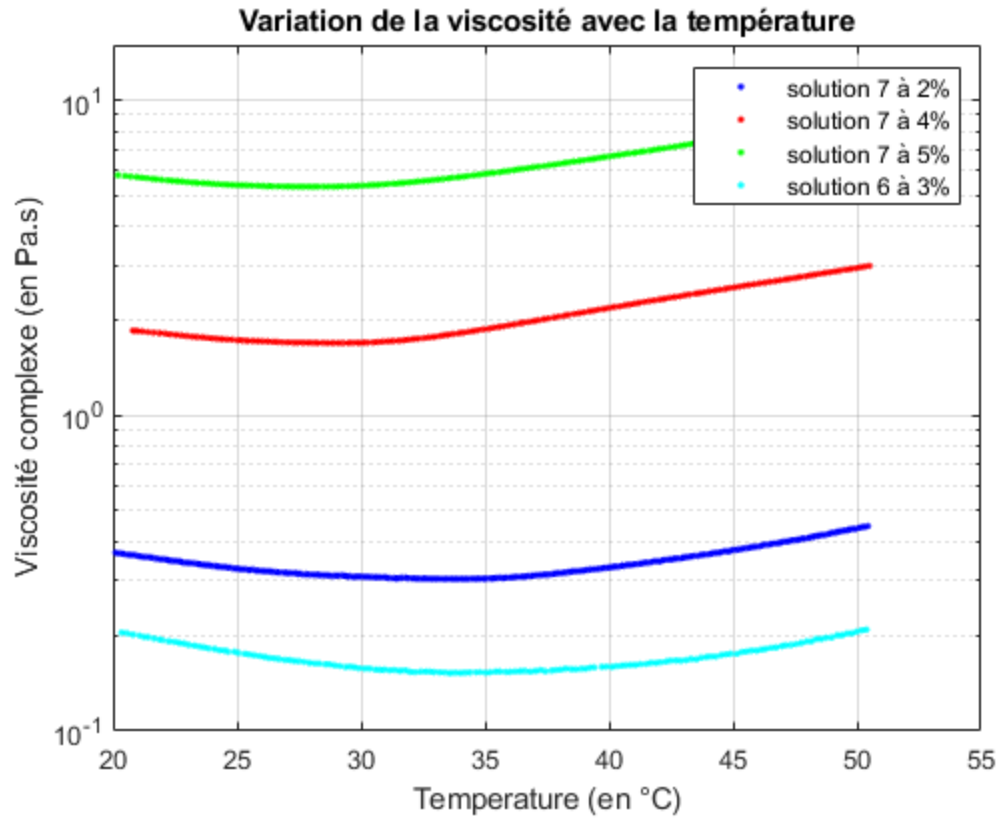
```

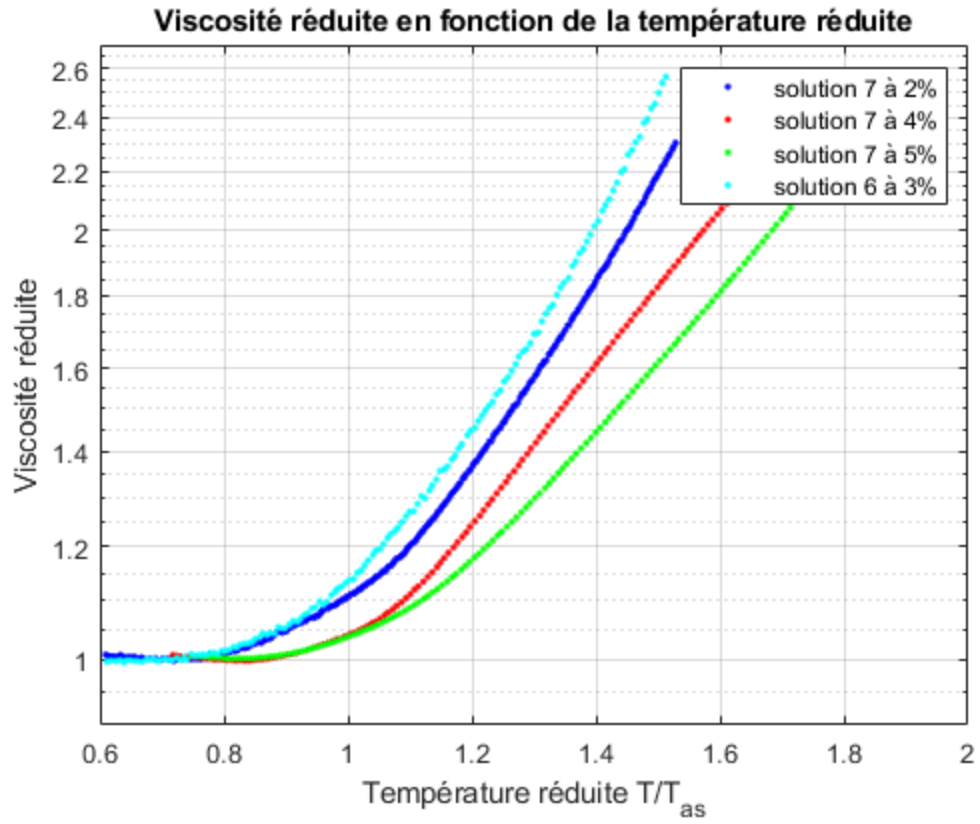
indice_fin =[300 150 150 149]; % sélection des températures les plus
faibles pour chaque solution (T<55°C en moyenne)
figure,
semilogy(Temperature_72(1:indice_fin(1)),eta_72(1:indice_fin(1)),'.b',Temperature_
ylim([0.1,15]);
ylabel('Viscosité complexe (en Pa.s)');
xlabel('Température (en °C)');
title('Variation de la viscosité avec la température');
legend('solution 7 à 2%', 'solution 7 à 4%', 'solution 7 à 5%', 'solution
6 à 3%');
grid;

% ce tracé permet de superposer l'évolution de la viscosité normalisée
de
% chaque solution sur un même graphique

figure,
semilogy(Temperature_norm_72(1:indice_fin(1)),eta_norm_72(1:indice_fin(1)),'.b',Te
ylim([0.9 2.7]);
title('Viscosité réduite en fonction de la température réduite');
xlabel('Température réduite T/T_a_s');
  
```

```
ylabel('Viscosité réduite');  
legend('solution 7 à 2%', 'solution 7 à 4%', 'solution 7 à 5%', 'solution  
6 à 3%');  
grid;
```





Published with MATLAB® R2020a

Table of Contents

| | |
|---|---|
| Acquisition des données | 1 |
| Calcul de l'enthalpie (par la méthode des rectangles) | 1 |
| Tracé des courbes | 2 |
| Tracé superposé %% | 3 |

Acquisition des données

```
% sélection des données correspondant à la rampe de 0.5°C/min
Index_debut = 2400; %1900
Index_fin = 2700; %3100

Temps = lcs71pceaupoint.Temps(Index_debut:Index_fin);
Temperature =
    lcs71pceaupoint.TemperaturedufourC(Index_debut:Index_fin);
Heatflow = lcs71pceaupoint.HeatFlowmW(Index_debut:Index_fin);

%suppression de l'offset
Heatflow_reduit = Heatflow - min(Heatflow);
```

Calcul de l'enthalpie (par la méthode des rectangles)

```
n = 5;
pas_integration = n * (Temps(2) - Temps(1)); % pas d'intégration est n
    fois dt
N_integration = floor((Index_fin(1)-Index_debut + 1)/n) - 1;

Enthalpie = zeros(1, N_integration);
Temps_integration = zeros(1, N_integration);
Temperature_integration = zeros(1, N_integration);
rectangle_t = zeros(1,N_integration);

Enthalpie(1) = Heatflow_reduit(1 + floor(n*0.5))*pas_integration;
Temps_integration(1) = 0.5 * pas_integration + Temps(1);
Temperature_integration(1) = (Temperature(n + 1) +
    Temperature(1))*0.5;
rectangle_t(1) = 0;

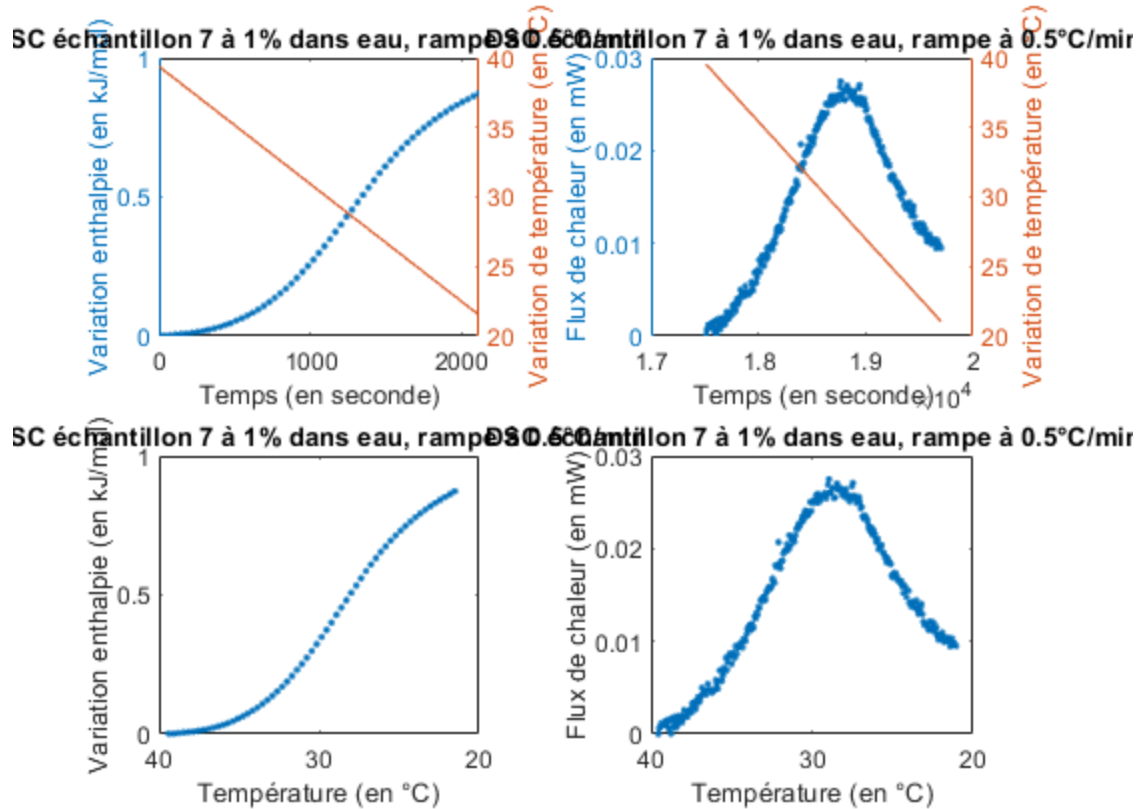
for k = 2:N_integration
    rectangle_t(k) = Heatflow_reduit((k-1)*n + 1 +
    floor(n*0.5))*pas_integration;
    Enthalpie(k) = Enthalpie(k-1) + rectangle_t(k);
    Temps_integration(k) = (k-1)*pas_integration +
    Temps_integration(1);
    Temperature_integration(k) = (Temperature(n*k+1) +
    Temperature(n*(k-1)+1))*0.5;
```

```
end
```

```
Temps_integration = Temps_integration - min(Temps_integration);
```

Tracé des courbes

```
n_PO_unit = 3.584*10^(-5);  
%Quantité de matière d'unité PO introduite dans l'échantillon de DSC,  
%déterminée à partir de l'article [5] de notre bibliographie  
  
Enthalpie_molaire = Enthalpie/(n_PO_unit*10^6);  
figure,  
subplot(2,2,1)  
yyaxis left;  
plot(Temps_integration,Enthalpie_molaire,'. ');% variation de  
l'enthalpie au cours du temps  
ylabel('Variation enthalpie (en kJ/mol)');  
yyaxis right;  
plot(Temps_integration,Temperature_integration);% affichage de la  
pente de température imposée  
ylabel('Variation de température (en °C)');  
xlabel('Temps (en seconde)');  
title('DSC échantillon 7 à 1% dans eau, rampe à 0.5°C/min');  
  
subplot(2,2,2)  
yyaxis left;  
plot(Temps,Heatflow_reduit,'. ');% variation du flux de chaleur au  
cours du temps  
ylabel('Flux de chaleur (en mW)');  
yyaxis right;  
plot(Temps,Temperature);% affichage de la pente de température imposée  
ylabel('Variation de température (en °C)');  
xlabel('Temps (en seconde)');  
title('DSC échantillon 7 à 1% dans eau, rampe à 0.5°C/min');  
  
subplot(2,2,3)  
plot(Temperature_integration,Enthalpie_molaire,'. '); % variation de  
l'enthalpie avec la température imposée  
ax = gca;  
ax.XAxis.Direction = 'reverse';  
xlabel('Température (en °C)');  
ylabel('Variation enthalpie (en kJ/mol)');  
title('DSC échantillon 7 à 1% dans eau, rampe à 0.5°C/min');  
  
subplot(2,2,4)  
plot(Temperature,Heatflow_reduit,'. '); % variation du flux de chaleur  
avec la température imposée  
ax = gca;  
ax.XAxis.Direction = 'reverse';  
xlabel('Température (en °C)');  
ylabel('Flux de chaleur (en mW)');  
title('DSC échantillon 7 à 1% dans eau, rampe à 0.5°C/min');
```

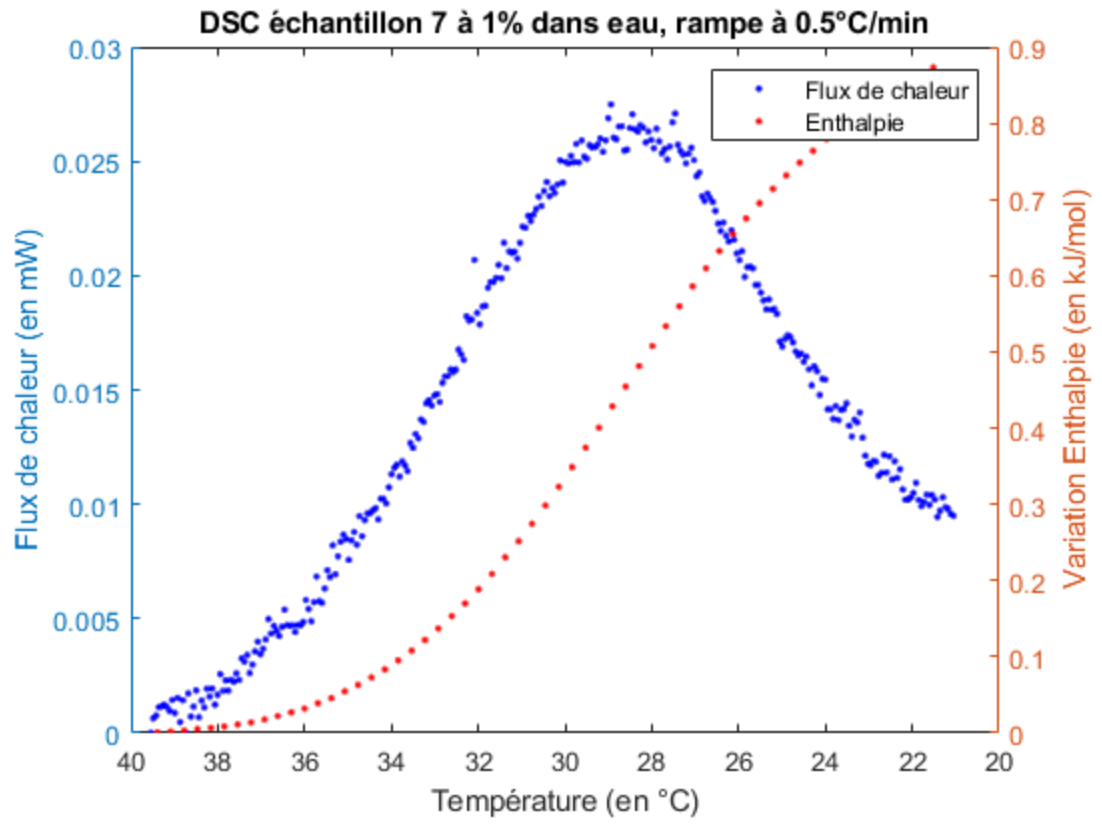


Tracé superposé %%

```
% superposition des évolutions du flux de chaleur et de l'enthalpie
avec la
% température
```

```
figure,
yyaxis left
plot(Temperature,Heatflow_reduit,'.b');
ylabel('Flux de chaleur (en mW)');
yyaxis right
plot(Temperature_integrations,Enthalpie_molaire,'.r');
ylabel('Variation Enthalpie (en kJ/mol)');

ax = gca;
ax.XAxis.Direction = 'reverse';
xlabel('Température (en °C)');
title('DSC échantillon 7 à 1% dans eau, rampe à 0.5°C/min');
legend('Flux de chaleur','Enthalpie');
```



Published with MATLAB® R2020a

Table of Contents

| | |
|---|---|
| Relargage numéro R2 avec filtre | 1 |
| Relargage numéro R3 avec filtre | 2 |
| Relargage numéro R4 avec filtre | 3 |
| Relargage numéro R5 avec filtre | 4 |
| Relargage numéro R6 avec filtre | 5 |
| Tracé superposé | 6 |
| Tracé de la courbe théorique | 7 |
| Tracé superposé pour les solutions dont le solvant est l'eau | 8 |
| Tracé superposé pour les solutions dont le solvant est le PBS | 9 |

Relargage numéro R2 avec filtre

```
Absorbance = RelargageR2f.Absorbance; %absorbance de la solution au  
sein de laquelle l'éosine diffuse
```

```
Temps_R2 = RelargageR2f.Temps;% instant t où le prélèvement de la  
solution a été réalisé
```

```
Absorbance_max = 0.146; %correspond à l'absorbance maximale théorique  
dans le cas où toute l'éosine aurait diffusée en dehors du gel
```

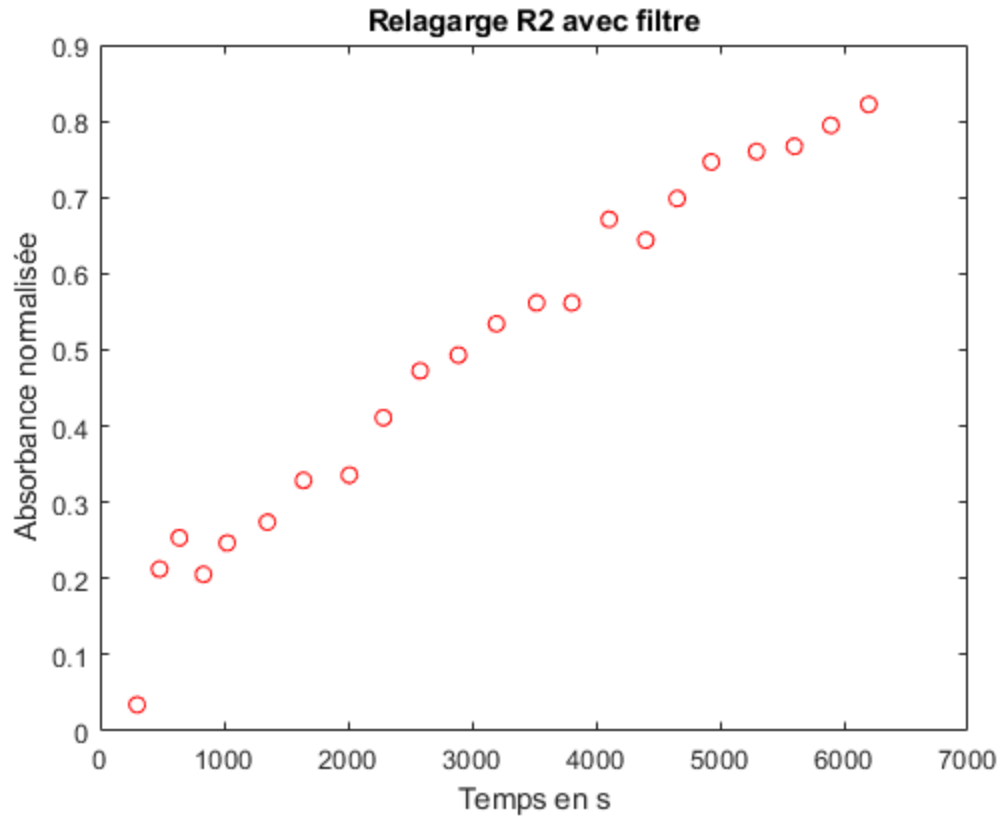
```
Abs_norm_R2 = Absorbance/Absorbance_max;
```

```
figure,plot(Temps_R2,Abs_norm_R2,'or');
```

```
title('Relargage R2 avec filtre');
```

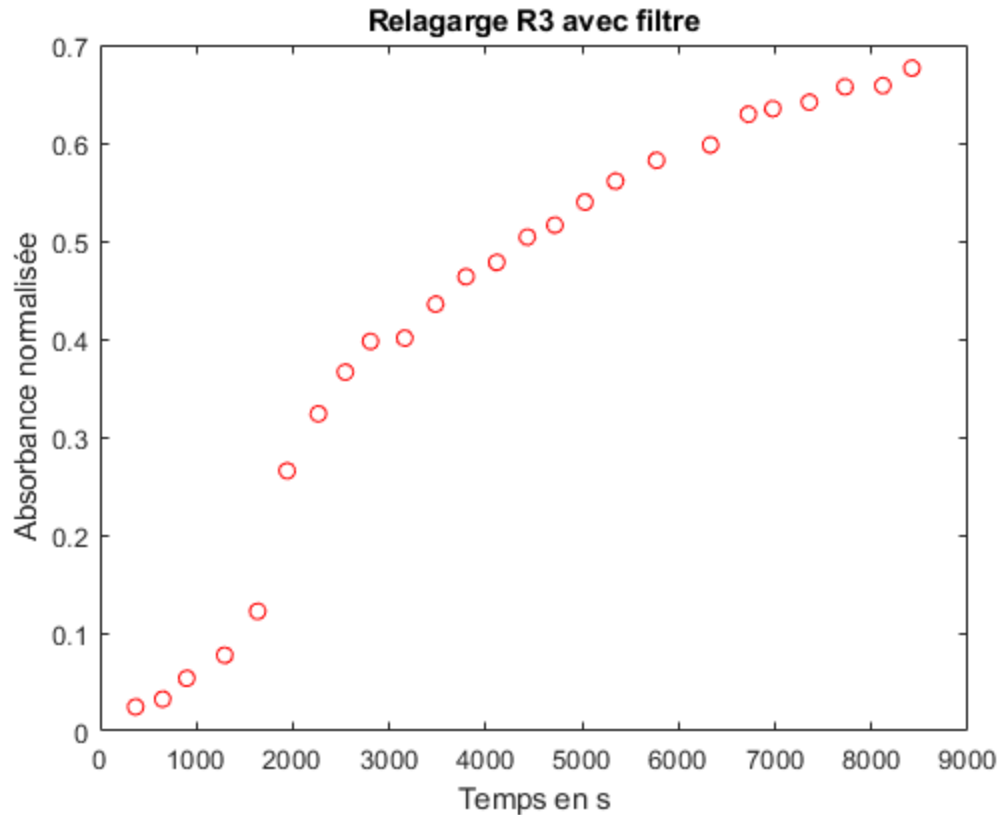
```
xlabel('Temps en s');
```

```
ylabel('Absorbance normalisée');
```



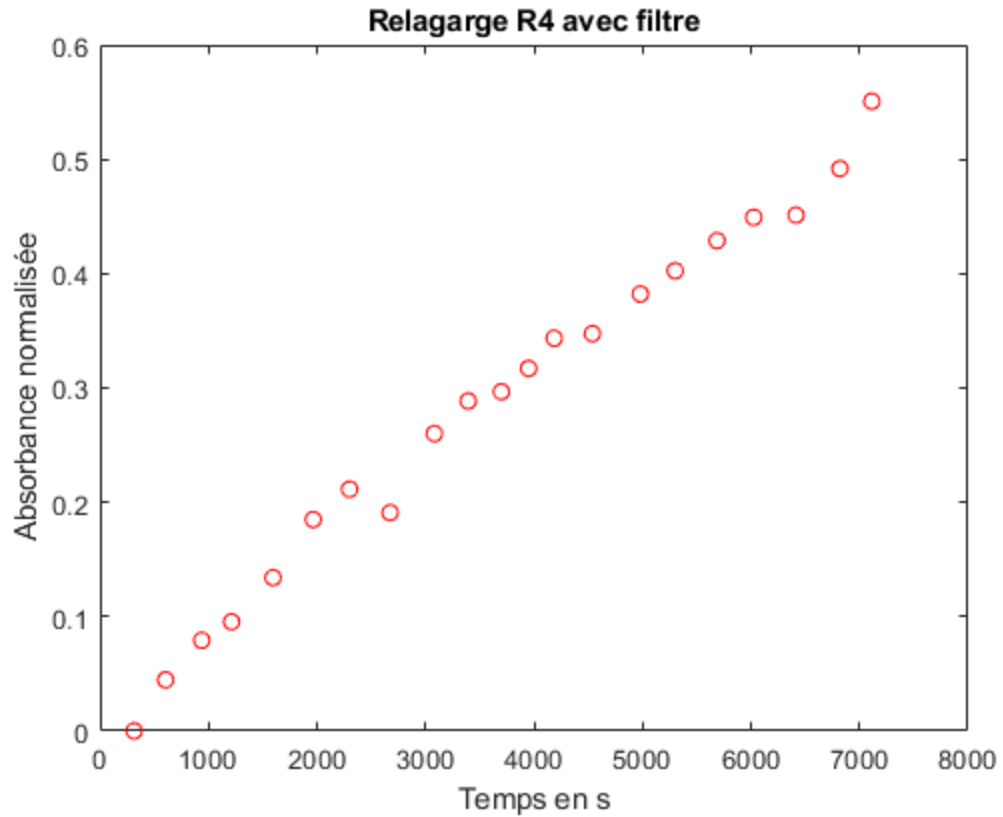
Relargage numéro R3 avec filtre

```
Absorbance = RelargageR3.Absorbance;  
Temps_R3 = RelargageR3.Temps;  
  
Absorbance_max = 0.893;  
Abs_norm_R3 = Absorbance/Absorbance_max;  
  
figure,plot(Temps_R3,Abs_norm_R3,'or');  
title('Relargage R3 avec filtre');  
xlabel('Temps en s');  
ylabel('Absorbance normalisée');
```



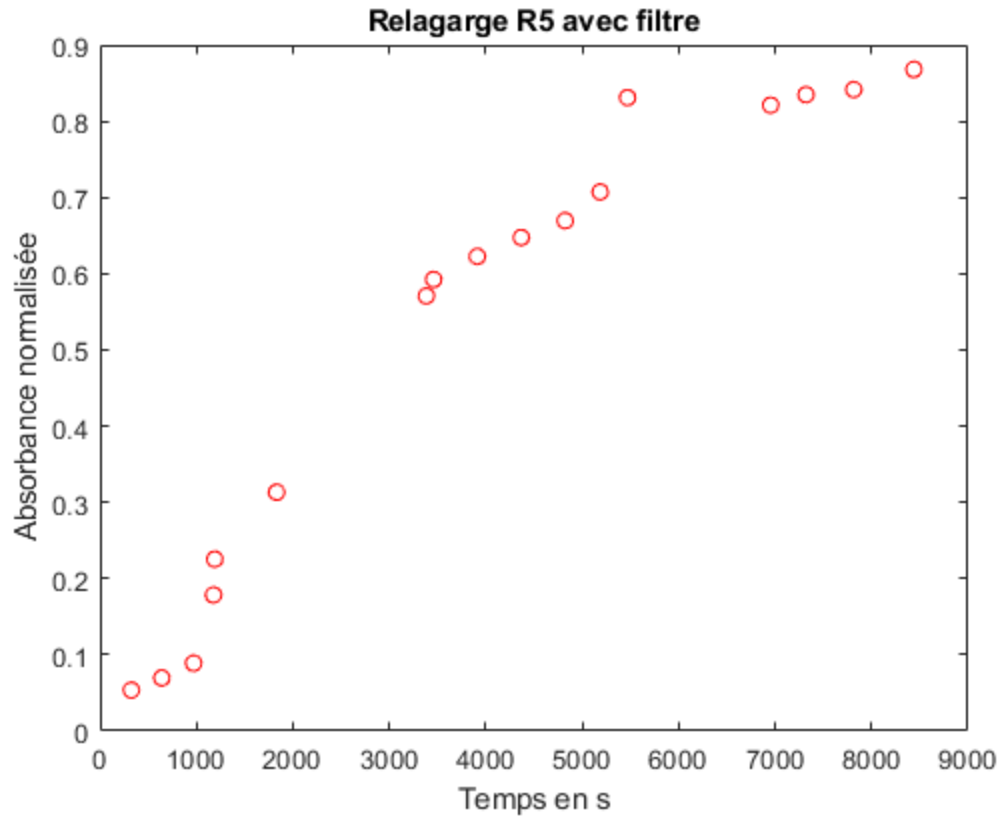
Relargage numéro R4 avec filtre

```
Absorbance = RelargageR4.Absorbance;  
Temps_R4 = RelargageR4.Temps;  
  
Absorbance_max = 0.492;  
Abs_norm_R4 = Absorbance/Absorbance_max;  
  
[n_R4 m_R4] = size(Abs_norm_R4);  
Abs = Abs_norm_R4([1 : n_R4-1]);  
Temps = Temps_R4([1 : n_R4-1]);  
  
figure,plot(Temps,Abs, 'or');  
title('Relargage R4 avec filtre');  
xlabel('Temps en s');  
ylabel('Absorbance normalisée');
```



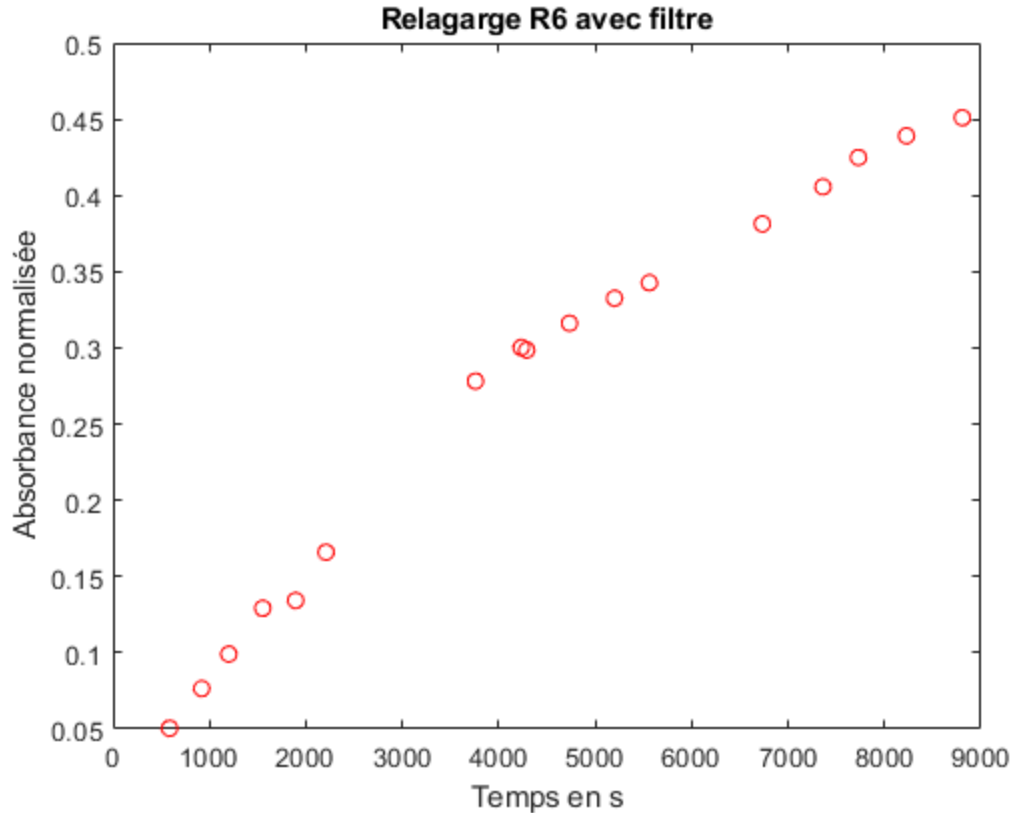
Relagage numéro R5 avec filtre

```
Absorbance = RelagageR5.Absorbance;  
Temps_R5 = RelagageR5.Temps;  
  
Absorbance_max = 1.81;  
Abs_norm_R5 = Absorbance/Absorbance_max;  
  
figure,plot(Temps_R5,Abs_norm_R5,'or');  
title('Relagage R5 avec filtre');  
xlabel('Temps en s');  
ylabel('Absorbance normalisée');
```



Relagage numéro R6 avec filtre

```
Absorbance = RelagageR6.Absorbance;  
Temps_R6 = RelagageR6.Temps;  
  
Absorbance_max = 1.765;  
Abs_norm_R6 = Absorbance/Absorbance_max;  
  
figure,plot(Temps_R6,Abs_norm_R6,'or');  
title('Relagage R6 avec filtre');  
xlabel('Temps en s');  
ylabel('Absorbance normalisée');
```

Tracé superposé

```

% Modèle choisi est la diffusion
t = Temps_R3;
alpha = 250; % correspond à x^2/(4*D)
A = 35; % correspond au pré-facteur à 1/sqrt(4*Pi*D)
y = exp(-alpha./t)*A./sqrt(t);

% Tracer 1 - Abs_norm permet d'évaluer directement la concentration en
% éosine au sein de notre gel à un instant t
figure,
plot(Temps_R2, 1 - Abs_norm_R2, '-ob');
hold on
plot(Temps_R3, 1 - Abs_norm_R3, '-or');
hold on
p = plot(Temps, 1 - Abs, '-og');
hold on
plot(Temps_R5, 1 - Abs_norm_R5, '-oc');
hold on
plot(Temps_R6, 1 - Abs_norm_R6, '-om');
hold on
plot(t,y, '-ok');

xlabel('Temps en s');
ylabel('Absorbance dans le gel, (1 - A_mesurée)');

```

```

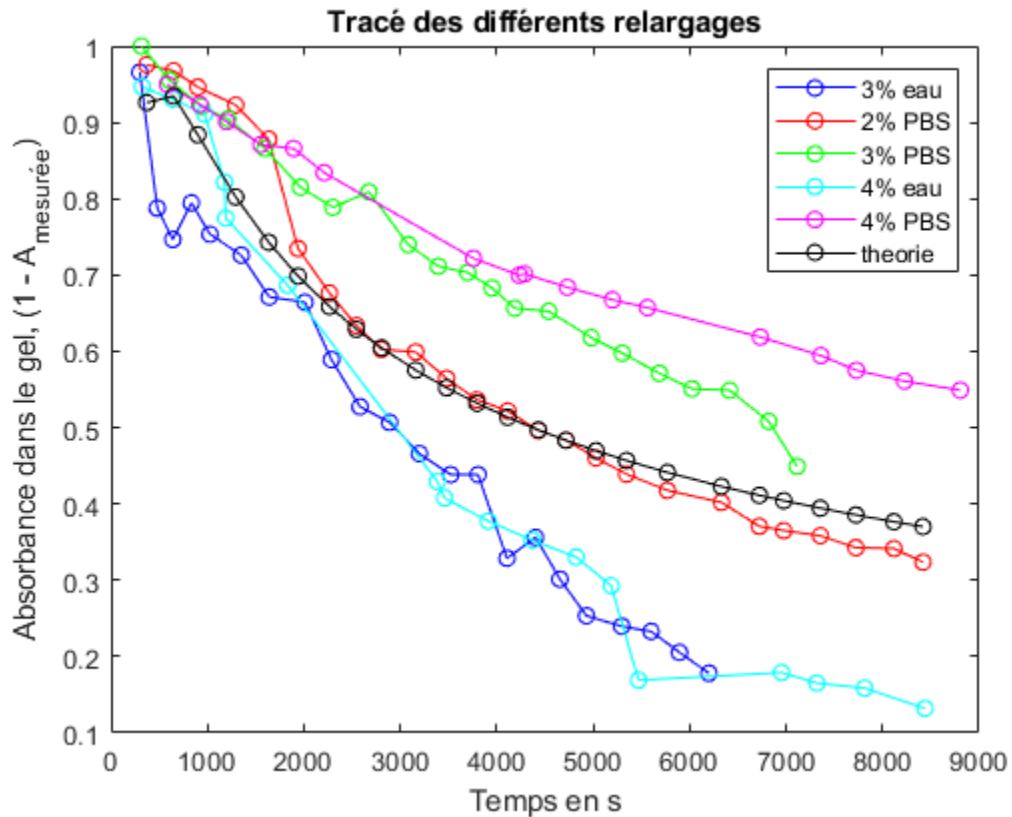
title('Tracé des différents relargages');
legend('3% eau', '2% PBS', '3% PBS', '4% eau', '4% PBS', 'theorie');

D = 1/(A*A*4*pi); % coefficient de diffusion de l'éosine à travers
l'ensemble gel + filtre + eau
X = sqrt(4*D*alpha);
% X est la distance théorique entre le point de prélèvement et le gel
% enfermé dans un filtre, expérimentalement cette distance est de
l'ordre
% de 1cm

fprintf('Coefficient de diffusion D = %.5f e-3 m^2/s \n Distance X =
%.5f m \n',1000*D ,X);

Coefficient de diffusion D = 0.06496 e-3 m^2/s
Distance X = 0.25487 m

```



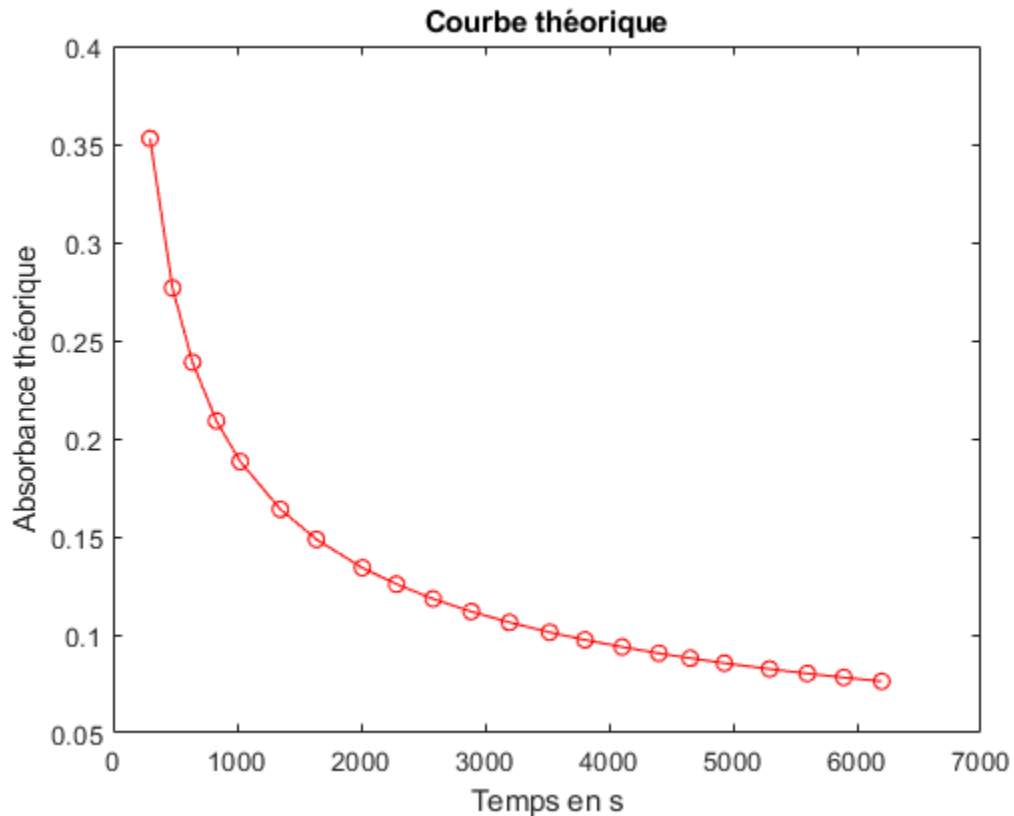
Tracé de la courbe théorique

```

t = Temps_R2;
alpha = 5;
A = 6;
y = exp(+alpha./t)*A./sqrt(t);
figure,
plot(t,y,'-or');
title('Courbe théorique');

```

```
xlabel('Temps en s');
ylabel('Absorbance théorique');
```



Tracé superposé pour les solutions dont le solvant est l'eau

```
t = Temps_R3;
alpha = 250; % correspond à x^2/(4*D)
A = 35; % correspond au pré-facteur à 1/sqrt(4*Pi*D)
y = exp(-alpha./t)*A./sqrt(t);

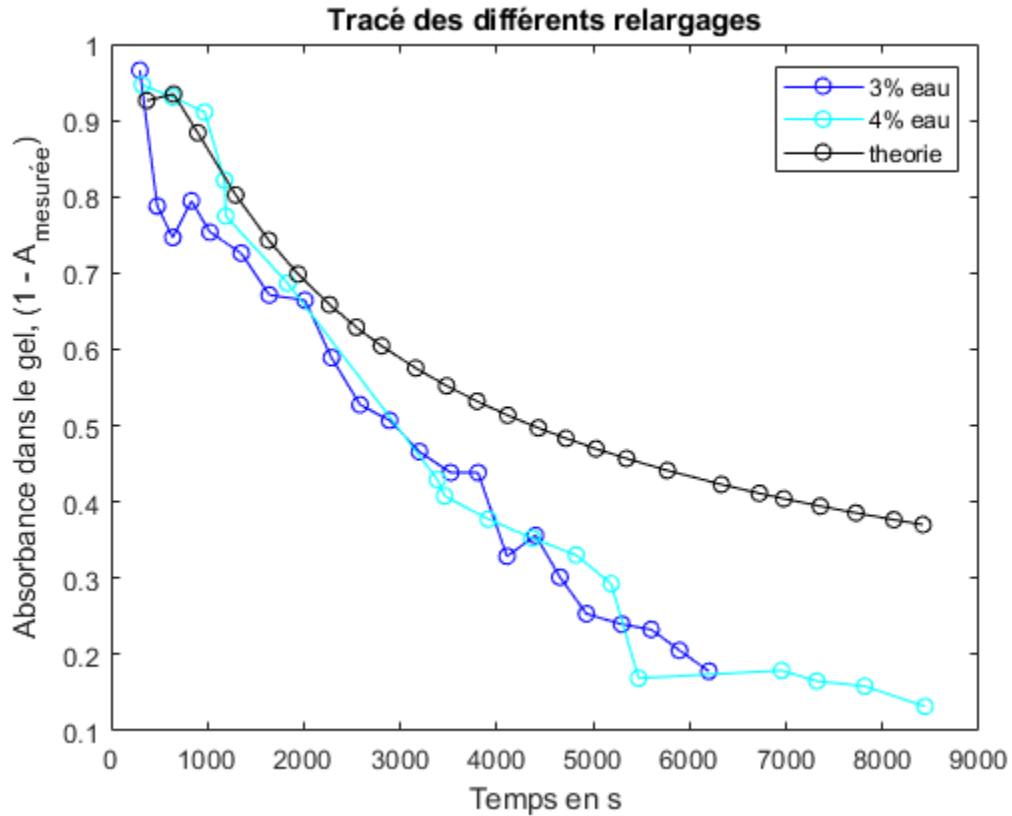
figure,
plot(Temps_R2, 1 - Abs_norm_R2, '-ob');
hold on
plot(Temps_R5, 1 - Abs_norm_R5, '-oc');
hold on
plot(t,y, '-ok');

xlabel('Temps en s');
ylabel('Absorbance dans le gel, (1 - A_m_e_s_u_r_é_e)');
title('Tracé des différents relargages');
legend('3% eau', '4% eau', 'theorie');
```

```
D = 1/(A*A*4*pi);
X = sqrt(4*D*alpha);
```

```
fprintf('Coefficient de diffusion D = %.5f e-3 m^2/s \n Distance X =
%.5f m \n',1000*D ,X);
```

Coefficient de diffusion $D = 0.06496 \text{ e-3 m}^2/\text{s}$
Distance $X = 0.25487 \text{ m}$



Tracé superposé pour les solutions dont le solvant est le PBS

```
t = Temps_R3;
alpha = 250; % correspond à x^2/(4*D)
A = 35; % correspond au pré-facteur à 1/sqrt(4*Pi*D)
y = exp(-alpha./t)*A./sqrt(t);

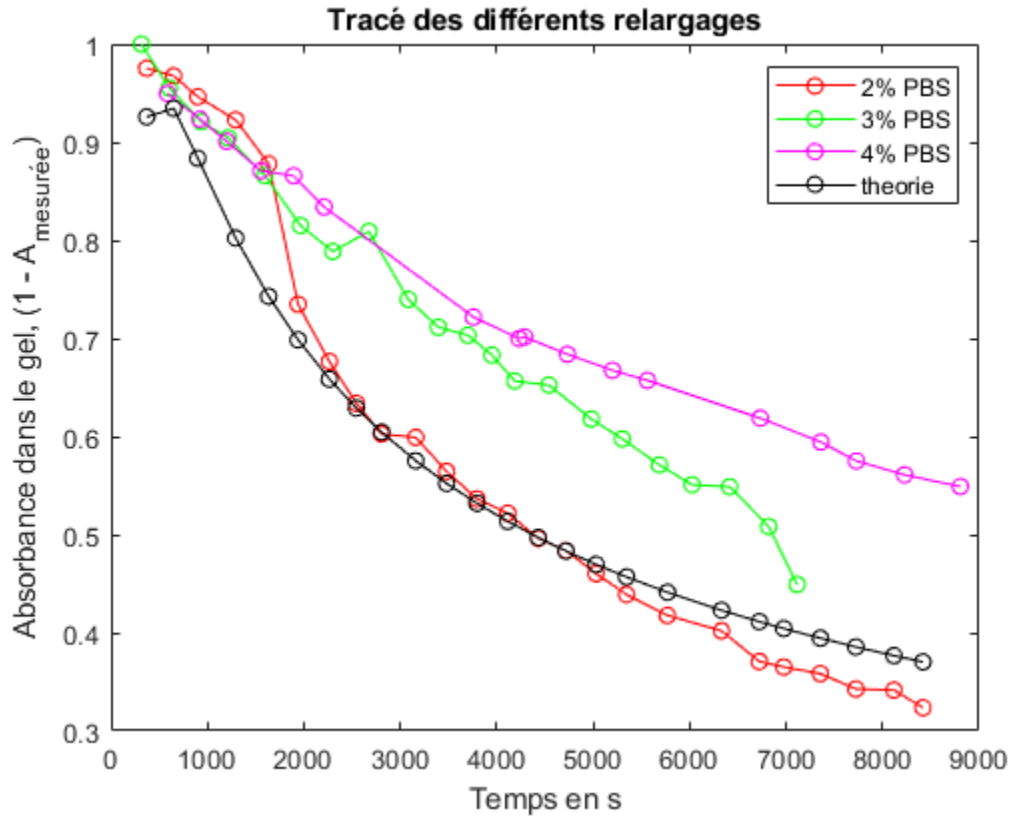
figure,
plot(Temps_R3, 1 - Abs_norm_R3, '-or');
hold on
p = plot(Temps, 1 - Abs, '-og');
hold on
plot(Temps_R6, 1 - Abs_norm_R6, '-om');
hold on
plot(t,y, '-ok');

xlabel('Temps en s');
ylabel('Absorbance dans le gel, (1 - A_mesurée)');
```

```
title('Tracé des différents relargages');  
legend('2% PBS', '3% PBS', '4% PBS', 'theorie');
```

```
D = 1/(A*A*4*pi);  
X = sqrt(4*D*alpha);  
fprintf('Coefficient de diffusion D = %.5f e-3 m^2/s \n Distance X =  
%.5f m \n',1000*D ,X);
```

Coefficient de diffusion $D = 0.06496 \text{ e-3 m}^2/\text{s}$
Distance $X = 0.25487 \text{ m}$



Published with MATLAB® R2020a