

50376

1990

321

N° d'ordre : 629

50376

1990

321

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE
LILLE FLANDRES-ARTOIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

**CHIMIE ORGANIQUE
ET MACROMOLECULAIRE**



par

Catherine HOLUIGUE

**OPTIMISATION DE SYNTHESSES DE POLYESTERS
INSATURES DE POLYDISPERSITE CONTROLEE.**

Soutenue le 21 décembre 1990 devant la Commission d'Examen :

MM. COUTURIER

MARTIN

HUVENNE

HASIAK

DEVYS

Président

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Membre invité

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Synthèse Organique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, sous la direction de Monsieur le professeur COUTURIER. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour m'avoir accueillie dans son laboratoire et de l'aide qu'il m'a apportée dans la réalisation de ce travail.

Je remercie Monsieur MARTIN, qui m'a initiée aux techniques de la chromatographie et à qui je dois beaucoup pour ce travail. Je lui suis très reconnaissante d'avoir accepté de participer à mon jury.

Je tiens à remercier également Messieurs HUVENNE, HASIAK et DEVYS de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail.

J'exprime mon amitié et ma sympathie aux membres de l'équipe du laboratoire, qui ont permis de mener à bien ce travail par leurs encouragements constants et leurs conseils avisés.

J'adresse mes remerciements à Madame SAINLEGER pour la réalisation matérielle de ce mémoire.

SOMMAIRE

Introduction.....	1
-------------------	---

Chapitre I	4
------------------	---

Rappels bibliographiques

I- La polycondensation.....	5
1) Cinétique de la polycondensation.....	7
a- Réaction catalysée.....	7
b- Réaction non catalysée.....	10
2) Synthèses de polycondensats.....	12
3) Analyses des polycondensations.....	16
II-La réticulation.....	17
III-Les principaux matériaux.....	18
IV-Plan du travail.....	19

Chapitre II	21
-------------------	----

Méthodes d'optimisation

I- Rappels sur les méthodes d'optimisation.....	22
II-Les méthodes indirectes.....	22
III-Les méthodes directes.....	24
1) Historique.....	24
2) Application : la méthode de Nelder et Mead.....	26
a- Préparation d'un simplex.....	26
b- Les règles.....	28
c- Opérations élémentaires.....	29
IV-Conclusion.....	33

Chapitre III	34
--------------------	----

Une méthode d'analyse des polyesters insaturés : la chromatographie liquide à haute performance

I- Généralités.....	35
II- Mise au point de la méthode d'analyse aux polyesters insaturés .	36
1) Mise au point de la première méthode.....	37

2) Mise au point de la deuxième méthode.....	38
III- Assistance d'une méthode de calcul : la méthode Simplex.....	40
1) La fonction réponse.....	40
IV- Etude des chromatogrammes des polyesters insaturés.....	44
V- Conclusion.....	50
Chapitre IV	51

Amélioration de synthèses de polyesters insaturés

I- Description du matériel.....	52
II- Fiabilité du matériel.....	54
III- Exploitation des chromatogrammes.....	57
IV- Détermination de la réponse H.P.L.C.	59
1) La réponse H.P.L.C.	60
2) Limites expérimentales du simplex.....	61
V- Optimisation de synthèses.....	61
1) Plage de polydispersité étroite.....	61
a- Première optimisation.....	61
b- Deuxième optimisation.....	67
2) Plage de dispersité large.....	72
VI- Conclusion.....	77
Chapitre V	80

Méthodes analytiques

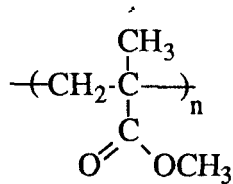
I- Etude chromatographique.....	81
1) L'appareillage.....	81
2) Méthodes chromatographiques.....	81
a- Méthode "POLY I".....	81
b- Méthode "POLY II".....	83
c- Méthode "POLY III".....	84
II- Etude par résonance magnétique nucléaire.....	86
1) L'appareillage.....	86
2) Isophtalate de propylène glycol.....	86
3) Isophtalate de diéthylène glycol.....	87
4) Maléate-fumarate de propylène glycol.....	87

5) Maléate-fumarate de diéthylène glycol.....	88
III- La spectrométrie de masse.....	88
1) L'appareillage.....	88
2) Isophthalate de propylène glycol.....	88
3) Isophthalate de diéthylène glycol.....	90
4) Maléate-fumarate de diéthylène glycol.....	90
Conclusion	92
Bibliographie	94
Annexes	99
I- Définition des indices.....	100
1) L'indice d'acide partiel (IAP).....	100
2) L'indice d'acide total (IAT).....	100
3) L'indice d'hydroxyle (IOH).....	100
4) L'indice de saponification mesuré (IST).....	100
5) L'indice de saponification réel (IS).....	100
II- Chromatogrammes.....	101
III- Spectres de résonance magnétique nucléaire.....	103
IV- Spectres de masse.....	105

INTRODUCTION

Les matières plastiques sont connues depuis 1868 avec l'invention du celluloïde.

Rappelons que c'est en 1927 que le plexiglas a été découvert. Le plexiglas est du polyméthacrylate de méthyle :



Polyméthacrylate de méthyle

Les polyesters insaturés sont apparus en 1942 sur le marché. Les premières recherches sur ce sujet datent de 1929 (1).

Ils ont de nombreuses utilisations, et nous les retrouvons dans de nombreux domaines aujourd'hui.

Actuellement, les polycondensations de polyesters insaturés qui nous intéressent se font industriellement par rétrogradation (sans solvant), à une température voisine de 230 °C à 250 °C, et pendant 10 heures.

Les conditions opératoires ont été déterminées de façon empirique.

L'arrêt des synthèses est fixé :

- par les mesures de différents indices tel que indice d'acide et indice d'hydroxyle.

- par le contrôle de la viscosité.

Il est en effet essentiel d'arrêter la synthèse avant une prise en masse du polyester dans le réacteur, significative d'une fin de réaction de polycondensation.

L'addition en cours de synthèse d'acide ou d'alcool est courante, ceci afin d'ajuster l'acidité de la résine.

En raison de ces éléments, nous pouvons déplorer un manque de reproductibilité de certains paramètres comme les masses moléculaires moyennes et la polydispersité des résines. Ceci nous amène à réétudier la synthèse afin de la contrôler et éventuellement d'obtenir la reproductibilité désirée.

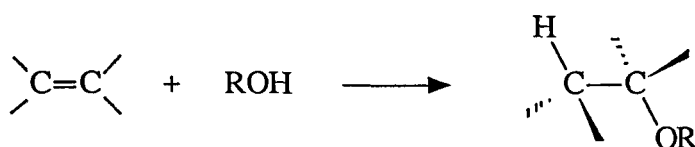
Nous cherchons à améliorer des systèmes de synthèses, et à apporter des solutions pour pallier les inconvénients cités ci-dessus.

Pour ceci, nous développons une méthode d'analyse fiable et facile à utiliser. Dans un but d'optimisation, nous passons ensuite aux synthèses pilotées, ce qui permet de préparer des résines ayant les caractéristiques physico-chimiques souhaitées.

CHAPITRE I
RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

Les polyesters insaturés sont obtenus par polycondensation d'un ou plusieurs diacides avec un ou plusieurs glycols (ou diols) (2), l'un au moins de ces constituants contenant une liaison éthylénique susceptible de réagir ensuite avec un composé vinylique, acrylique ou allylique (3).

Ces résines polyesters ont la propriété d'être thermodurcissables : c'est-à-dire que l'on peut les réticuler, et par ce fait, former un réseau tridimensionnel infusible et insoluble. Les polyesters insaturés étant formés par polycondensation, nous obtenons des chaînes linéaires, qui peuvent cependant se ramifier par des réactions parasites telle la réaction d'Ordelt (4, 5) :



I- La polycondensation.



le motif R' étant saturé et/ou insaturé.

Le déplacement de l'équilibre de la polycondensation s'effectue par entraînement de l'eau formée.

On utilise éventuellement un catalyseur pour accélérer la réaction.

Le polyester ainsi obtenu est mis en solution dans un solvant copolymérisable, le plus souvent le styrène, puis est livré aux utilisateurs, sous le nom de résine polyester.

Les insaturations sont essentiellement utilisées pour la réticulation avec le solvant.

- Les principaux diols utilisés comme matières premières dans les résines polyesters insaturés sont :

- le propylène glycol PG
- le dipropylène glycol DPG

- l'éthylène glycol EG
- le diéthylène glycol DEG
- le bisphénol A

Le DPG et le DEG sont utilisés pour apporter de la souplesse au matériau.

Les dérivés du bisphénol A (ou 2, 2 (parahydroxyphényl)propane) confèrent aux résines des propriétés anticorrosives intéressantes.

Citons les diacides insaturés utilisés :

- l'acide maléique MA
- l'acide fumarique FA

Et les diacides saturés, ou aromatiques :

- l'acide adipique, constituant des résines assouplies, qui sont ensuite utilisées en mélange avec les autres résines afin d'en améliorer les propriétés physiques, et surtout la résistance aux chocs.

- l'acide isophtalique, employé pour améliorer le comportement à l'hydrolyse et à certains agents chimiques, comme les hydrocarbures, ainsi que certaines propriétés mécaniques comme la résistance aux chocs.

exemples :

gelcoats, cuves pour l'industrie alimentaire, génie chimique (moyenne corrosion), préimprégnés "low profile".

- l'acide tétrahydrophthalique, qui conduit à des résines dont l'indice de réfraction est très proche de celui du verre (vernis, cuves pour l'alimentaire)

- l'acide téréphtalique, qui permet d'obtenir des résines aux propriétés chimiques supérieures aux résines isophtaliques, notamment à haute température.

Les anhydrides sont souvent utilisés à la place des diacides :

- l'anhydride maléique MAA
- l'anhydride phtalique, qui conduit aux résines standards orthophtaliques représentant la plus grande utilisation des résines polyesters

insaturés

exemples :

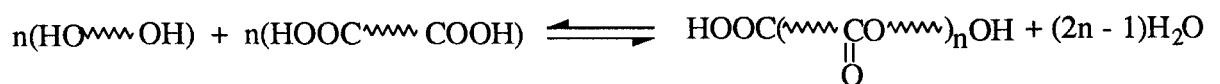
stratifiés, bateaux, plaques ondulées, vernis, préimprégnés...

- l'anhydride tétrachlorophthalique, possédant 49,5% de chlore dans sa molécule qui conduit à des résines présentant une amélioration de leur comportement au feu.

Nous venons de voir que les résines polyester sont des polyesters insaturés en solution dans un monomère qui agit au moment de la copolymérisation comme agent de réticulation. Le styrène est le monomère le plus utilisé, les résines en contiennent en moyenne 33%.

1) Cinétique de la polycondensation.

Cette réaction de polymérisation peut s'écrire sous la forme :



Pour ce type de polycondensation, nous avons la possibilité de suivre la réaction par :

- disparition des fonctions acides
- apparition des fonctions esters.

Deux cas peuvent alors se présenter :

- une réaction catalysée par un acide fort
- une réaction non catalysée.

L'un des catalyseurs le plus souvent utilisé pour les estérifications est l'acide paratoluène sulfonique.

a- Réaction catalysée.

Considérons en premier lieu le cas d'une réaction catalysée.

* à un temps t_0 , nous aurons N_0 fonctions acides et n_0 fonctions alcools

* à un temps t , il restera N fonctions acides et n fonctions alcools

Nous avons la relation suivante :

$$-\frac{d(\text{COOH})}{dt} = k_1 \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]$$

[COOH] : concentration en acide

[OH] : concentration en alcool

[H⁺] : concentration en catalyseur acide, cette constante est intégrée

dans la nouvelle valeur k_2 .

alors :

$$-\frac{d(\text{COOH})}{dt} = k_2 \cdot [\text{COOH}] \cdot [\text{OH}]$$

Nous notons : $N = [\text{COOH}]$ et $n = [\text{OH}]$

Posons que nous avons des quantités stoechiométriques d'acide et d'alcool, alors : $N = n$

soit :

$$-\frac{d(\text{COOH})}{dt} = k_2 \cdot [\text{COOH}]^2$$

$$-\frac{dN}{dt} = k_2 \cdot N^2 \Rightarrow \int -\frac{dN}{N^2} = k_2 \cdot \int dt$$

équation de la cinétique de la réaction :

$$\frac{1}{N} - \frac{1}{N_0} = k_2 \cdot t$$

Soit p le degré d'avancement de la réaction ; p va prendre la forme suivante :

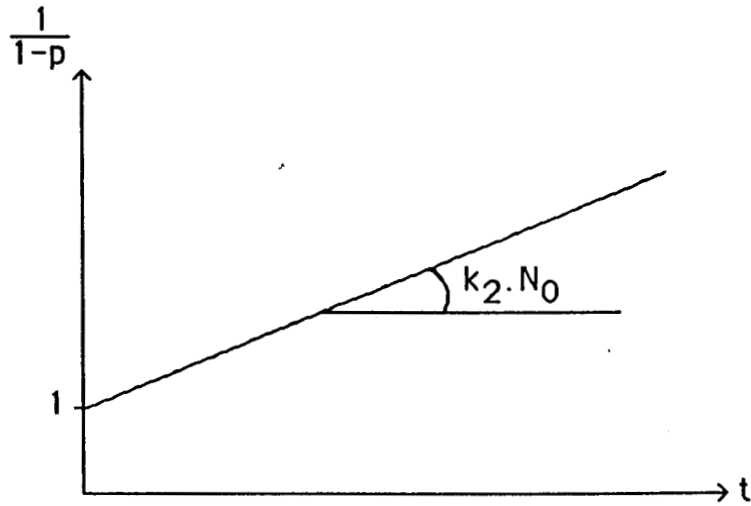
$$p = \frac{(N_0 - N)}{N_0} = 1 - \frac{N}{N_0}$$

donc :

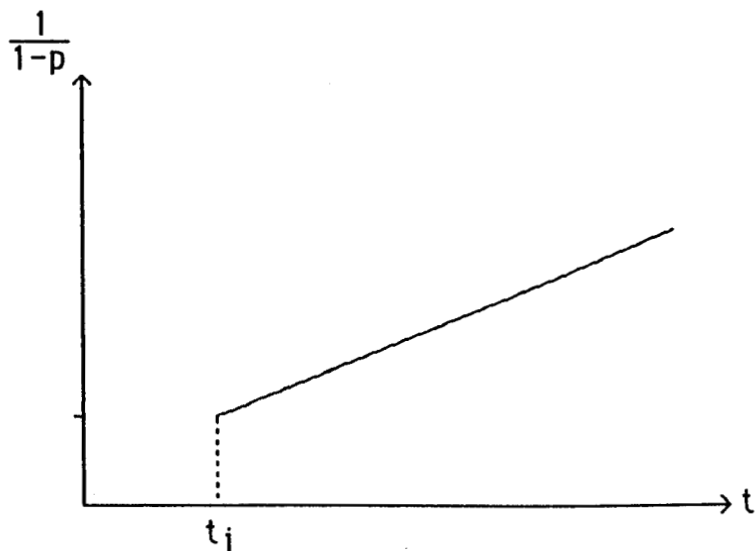
$$\frac{1}{1-p} = 1 + k_2 \cdot t \cdot N_0$$

La détermination de la constante k_2 sera faite par le tracé de

$1/(1 - p)$



La courbe expérimentale aura en fait l'allure suivante :



car la vitesse d'estérification des acides est fonction de la longueur de la chaîne. Les hypothèses que nous avons posées ne sont valables qu'à partir d'une

certaine longueur de chaîne, donc à partir d'un temps t_i .

b- Réaction non catalysée.

Voyons dans un second temps le cas d'une réaction non catalysée.

La réaction est du second ordre par rapport à l'acide, et du premier ordre par rapport à l'alcool, soit :

$$\frac{-d(\text{COOH})}{dt} = k \cdot [\text{COOH}]^2 \cdot [\text{OH}]$$

En prenant les mêmes notations que précédemment, et dans l'hypothèse d'une quantité stoechiométrique en alcool et en acide, nous arrivons à la formule suivante :

$$-\frac{dN}{dt} = k \cdot N^3 \Rightarrow \int -\frac{dN}{N^3} = k \cdot \int dt$$

L'équation devient :

$$\frac{1}{N^2} - \frac{1}{N_0^2} = 2 \cdot k \cdot t$$

sachant que :

$$\frac{N_0^2}{N^2} - 1 = 2 \cdot k \cdot t \cdot N_0^2 \text{ et } p = 1 - \frac{N}{N_0}$$

p , le degré d'avancement de la réaction s'écrira alors sous la forme ,

$$\frac{1}{(1-p)^2} = 1 + 2 \cdot k \cdot t \cdot N_0^2$$

donc pour déterminer k , les courbes $[1/(1-p)^2]$ en fonction de t auront le même profil qu'avec catalyseur.

Or cette constante de vitesse est en relation avec la température, comme le montre l'équation d'Eyring :

$$k = (k_B \cdot T) / [h \cdot \exp[-\Delta G^* / (R \cdot T)]]$$

k_B = constante de Boltzmann

h = constante de Planck

ΔG^* = enthalpie libre d'activation

R = constante des gaz parfaits

T = température

Arrhénius fait également apparaître une relation entre la vitesse de réaction et la température, dans la théorie des collisions :

$$\text{vit.} = P \cdot Z \cdot \exp[-E / (R \cdot T)]$$

P = facteur de probabilité

Z = nombre de collisions par unité de temps

E = énergie d'activation

R = constante des gaz parfaits

T = température

Le nombre de collisions par unité de temps varie suivant la taille des molécules en présence. En effet, plus une molécule est importante, plus son déplacement est lent et provoque moins de collisions. Inversement, les molécules de petite taille ont beaucoup plus de chance de rencontrer une autre molécule.

Bien que l'enchaînement des motifs dans le polycondensat soit identique pour des molécules de taille différente, elles ne se déplacent pas avec la même vélocité.

Par contre, si on augmente la température, l'agitation thermique qui en résulte favorise une accélération dans les déplacements des molécules, donc joue directement sur les vitesses de réaction.

Nous pouvons logiquement penser que si nous désirons influencer la vitesse de réaction, il nous faut faire varier la température de réaction.

Si nous parvenons à contrôler cette température, nous pourrions contrôler cette réaction, et par conséquent la distribution moléculaire du produit formé.

2) Synthèses de polycondensats.

Ayant fait ces quelques rappels de calcul sur les polymères polycondensés, nous allons étudier la partie expérimentale de cette synthèse.

Nous utilisons l'anhydride maléique pour faire notre étude.

L'exothermie provoquée par l'ouverture de l'anhydride et la force de l'acide sont suffisantes pour amorcer la réaction. Nous n'utilisons donc pas de catalyseur.

Nous déplaçons l'équilibre en éliminant l'eau formée. Pour cela, plusieurs méthodes sont à notre disposition :

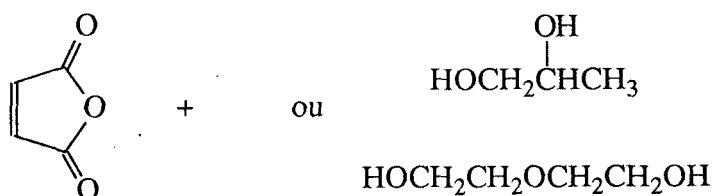
- l'entraînement azéotropique. Il présente l'avantage de baisser et de choisir la température à laquelle on doit travailler. Par contre il faut ensuite éliminer tout le solvant avant de pouvoir traiter le polymère.

Remarque :

il existe une méthode "azéotropique basse température", qui utilise une grande quantité de solvant, et une méthode "azéotropique haute température" avec peu de solvant.

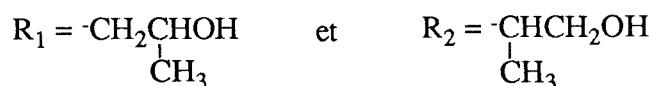
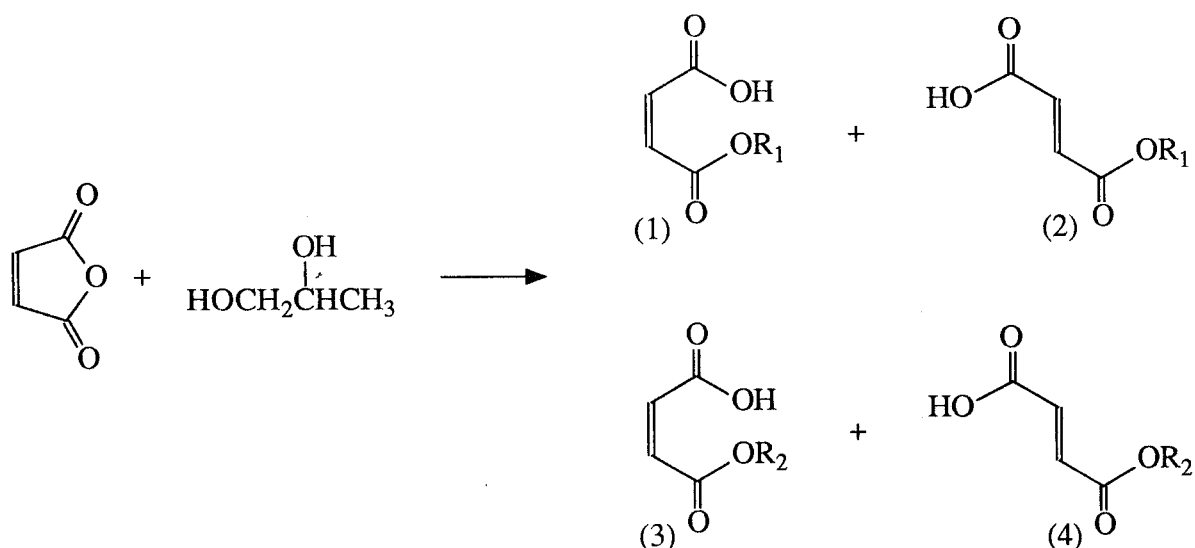
- une méthode par rétrogradation. Il faut utiliser un excès de diol, une partie de ce dernier étant distillée avec l'eau. L'avantage est d'avoir le produit prêt à être traité à la fin de la manipulation. De plus, cette méthode permet de diviser par deux le temps de manipulation par rapport aux méthodes azéotropiques. L'inconvénient est qu'il faut surveiller attentivement le moment de l'arrêt de la manipulation pour éviter la prise en masse.

Les réactions que nous allons entreprendre font intervenir soit l'anhydride maléique et le diéthylène glycol, soit l'anhydride maléique et le propylène glycol.



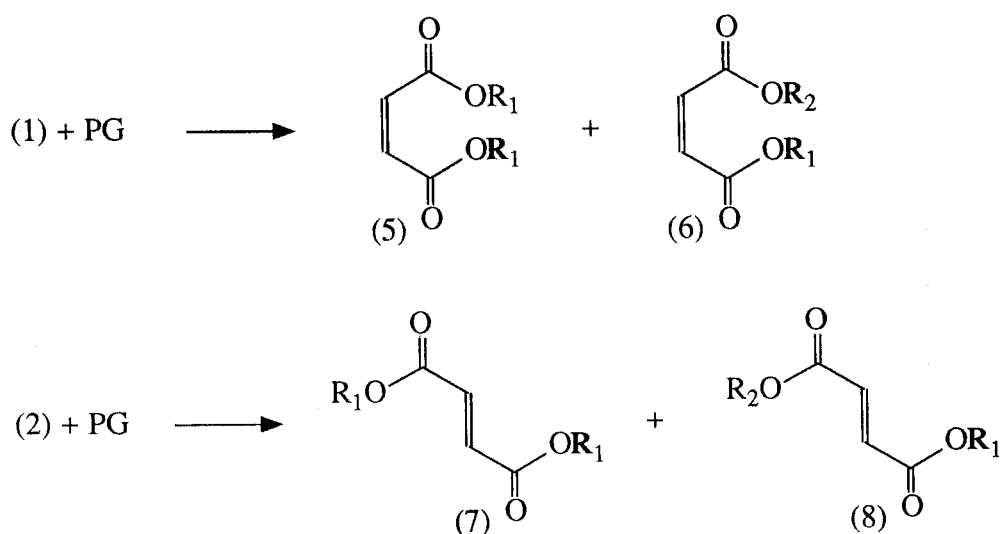
Considérons les réactions avec le propylène glycol (PG) pour évaluer la complexité des analyses ultérieures.

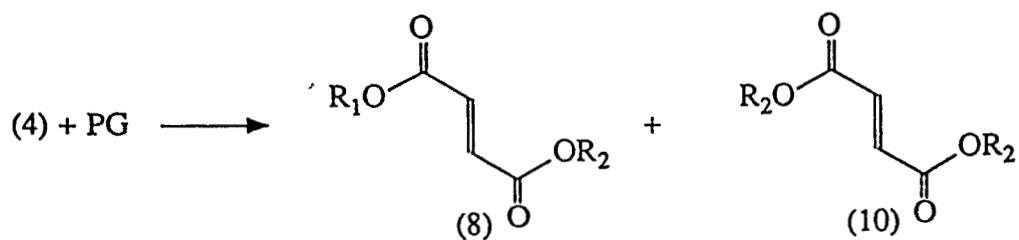
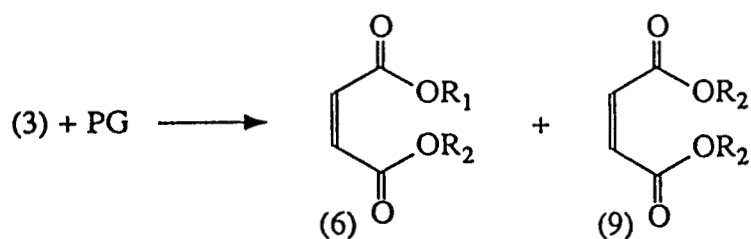
La suite des réactions est la suivante :



Il n'y a pas de formation d'eau au cours de ce premier stade de la réaction et on obtient quatre produits différents. L'isomérisie cis/trans des liaisons éthyléniques joue un rôle non négligeable sur le polyester (6, 7). Ces produits ont chacun une extrémité acide et une extrémité alcool. C'est pour cela qu'ils sont appelés produits mixtes.

Puis dans une deuxième étape :

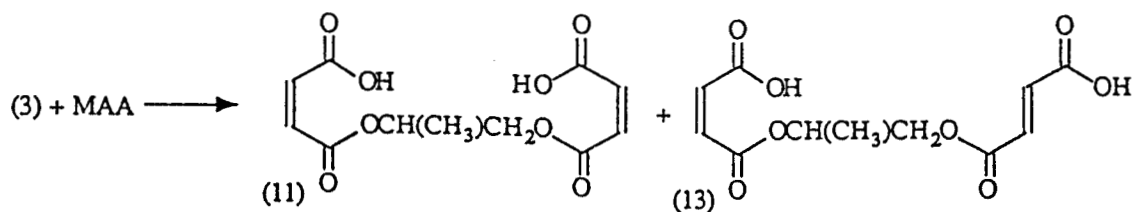
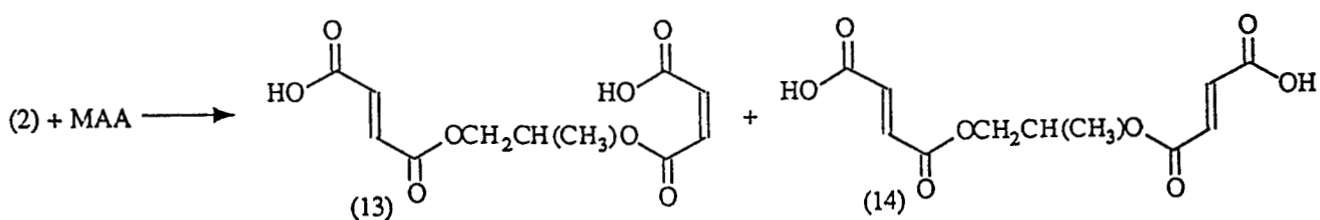
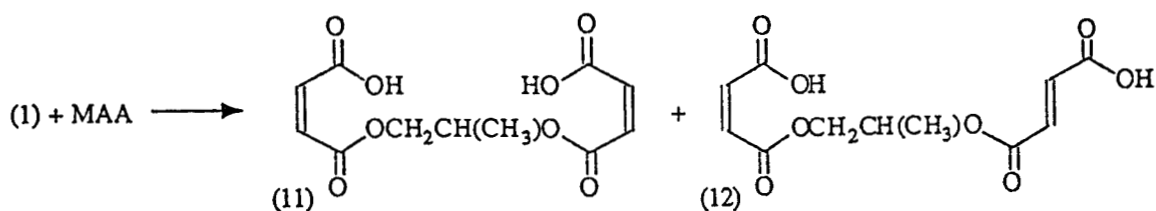




Soient pour ces étapes, six produits nouveaux.

A ce niveau, nous avons des produits avec des fonctions alcools primaires aux deux extrémités, d'autres avec des alcools secondaires, et enfin des produits avec un alcool primaire et un alcool secondaire.

Parallèlement, nous pouvons envisager les réactions suivantes :



moyennes.

En effet, un composé ayant uniquement des extrémités acides ne poserait aucun problème. Mais nous sommes en présence d'un mélange de molécules à extrémités acides, alcools et mixtes dans des proportions inconnues, ce qui fausse l'interprétation des résultats.

Nous avons effectué de nombreuses mesures d'indices d'acide et d'hydroxyle qui ne se sont pas révélées reproductibles pour les composés dont nous disposions.

Il nous faut donc trouver un autre moyen d'analyser les polyesters insaturés.

La littérature nous cite de nombreuses autres méthodes applicables pour calculer les masses moléculaires des polyesters :

- par mesure de la pression osmotique.
- par mesure de la diffraction de lumière.
- par mesure de la viscosité.
- par chromatographie par perméation de gel (C.P.G.).

Cette dernière méthode est employée en routine, pour vérifier les répartitions moléculaires des échantillons. Une fois mise en place et opérationnelle, c'est une méthode rapide, en moyenne 30 à 60 minutes par analyse suivant les masses des molécules. Grâce aux intégrateurs actuels, nous avons simultanément les masses moléculaires moyennes en nombre, en poids, ainsi que la dispersion du polymère.

II- La réticulation.

La transformation d'un polyester insaturé, généralement fourni sous forme liquide, en une matière infusible et insoluble, résulte d'une réaction exothermique avec l'agent de réticulation, déclenchée par un catalyseur, qui conduit à un réseau tridimensionnel.

La copolymérisation radicalaire avec le styrène s'effectue à température ambiante ou à chaud (11), sans émission de produit secondaire, à pression atmosphérique ou modérée (12).

Le nombre d'entités styrène qui forment ces ponts n'est jamais très élevé : quelques unités tout au plus (13).

Le peroxyde de benzoyle, qui réagit en solution organique dès 30 à 40°C est l'initiateur de choix pour les polyesters que nous avons étudiés.

III- Les principaux matériaux.

Les polyesters insaturés sont employés dans de très nombreux domaines actuellement. On peut considérer qu'ils sont entrés dans notre vie quotidienne, et leur importance va en augmentant.

Depuis 1979, la production française en volume des plastiques a dépassé celle de tous les métaux réunis. Les matières plastiques, et les polyesters insaturés en particulier sont adaptés à la vie industrielle et domestique.

Les matériaux semi finis les plus courants sont :

- les "Premix" ou "compounds".

Ils sont constitués par une résine polyester de viscosité élevée, des fibres de verre courtes, des charges, des colorants, des catalyseurs.

Le mélange se présente sous forme d'une pâte molle, moulable par compression ou par injection à chaud.

On appelle DMC (Dough Molding Compound) la pâte de moulage classique. La composition prend le nom de BMC (Bulk Molding Compound) quand elle contient un agent d'épaississement, qui permet un meilleur remplissage des moules.

- les Préimprégnés ou SMC (Sheet Molding Compound).

Ils sont constitués de fibres de verres sous forme de mats enduits de résines polyesters, catalysées, chargées, et contenant un agent d'épaississement ou de mûrissement, qui est en général de la magnésie.

C'est un matériau semi transformé, d'une grande facilité d'emploi, pour utilisation à la presse à chaud (140°C à 150°C et 70 à 100 bars).

Les applications :

on peut énumérer toute une liste de produits finis : vernis, "gel coats", boutons, inclusions, mastics, mortier-béton, marbres reconstitués, faux bois et faux ivoires, plaques ondulées et planes, mobilier urbain, cabines téléphoniques,

baraques de chantiers, panneaux de signalisation, piscines, cuves, silos, conteneurs maritimes, coffrets électriques, isolants, antennes, pièces de carrosseries, voitures de métro, pare-chocs, cabines de camions et tracteurs, carrosseries, bateaux, planches à voile, bouées, pontons, télécabines, manèges,...

Cette liste pourrait s'allonger encore, mais nous avons cité là les principaux produits que l'on rencontre dans la vie courante.

Nous pouvons ainsi nous apercevoir que la palette proposée par les résines polyesters insaturées est très large, et que leurs débouchés sont nombreux.

Nous espérons améliorer les performances des matériaux par une étude plus poussée des propriétés chimiques et physiques des polyesters insaturés, suivant leur formulation chimique, leur composition.

IV- Plan du travail.

Nous savons qu'il y a dans l'industrie des problèmes lors des synthèses des polyesters, notamment la prise en masse du polycondensat dans le réacteur, qui se produit en fin de réaction. Une meilleure connaissance des synthèses, et un suivi des conditions opératoires en général et de la température en particulier, permettraient d'éviter ce genre d'inconvénient.

L'ajustement des indices d'acide et d'hydroxyle en cours de manipulation pose également des problèmes. Nous avons remarqué des différences importantes entre des résines de même indice, mais réagissant différemment quand elles sont dans les conditions d'emploi du produit final.

Nous sommes arrivés à la conclusion que si nous désirons comprendre et contrôler les problèmes cités ci-dessus, il nous faut une méthode d'analyse fiable, reproductible et rapide.

Les analyses classiques décrites pour l'étude des polyesters insaturés ne nous ont pas donné satisfaction.

Nous avons donc cherché une autre technique analytique. Les méthodes chromatographiques sont apparues comme étant potentiellement intéressantes.

Il est nécessaire de mettre au point et d'adapter cette technique aux polyesters insaturés. Nous serons donc amenés à optimiser la méthode choisie.

Les synthèses demandent aussi à être optimisées.

Il faut en premier lieu trouver une méthode d'optimisation dont nous pourrions nous servir pour les analyses et les synthèses.

Ce mémoire est divisé en quatre parties :

- méthodes d'optimisation
- analyses des polyesters insaturés par chromatographie liquide à haute performance
- amélioration de synthèses de polyesters insaturés
- méthodes analytiques.

CHAPITRE II

METHODES D'OPTIMISATION

La mise en œuvre des nouvelles techniques telles que l'informatique, l'automatisme, la robotique, l'optimisation des procédés, ont accéléré et facilité la mise au point de synthèses industrielles par des méthodes d'optimisation et d'automatisation (14).

I- Rappels sur les méthodes d'optimisation.

L'intérêt des méthodes d'optimisation est de déterminer les valeurs de variables telles la température et la pression, qui permettent d'obtenir le meilleur résultat. Celui-ci est appelé fonction réponse, ou réponse et peut être un rendement, une amélioration de qualité, ou tout autre paramètre susceptible d'être amélioré.

L'optimisation des procédés chimiques nécessite l'analyse d'une petite zone autour d'un point de référence. En fonction des informations obtenues dans une série d'essais successifs, au cours desquels on fait varier les valeurs des paramètres régissant le procédé, on se déplace vers la zone de meilleure réponse (15), (16).

De nombreuses méthodes sont décrites dans la littérature. Le plus souvent, elles permettent de déterminer des maxima de fonctions mathématiques, mais certaines sont applicables à l'optimisation en chimie.

La méthode simplex a fait ses preuves dans de nombreux cas, notamment en chimie, biochimie et même dans la recherche médicale (17 - 20).

Ces méthodes peuvent être classées en deux groupes de possibilités (21):

- les méthodes indirectes.
- les méthodes directes.

II- Les méthodes indirectes.

L'exemple le plus évident est la méthode par plans d'expériences associée à celle des lignes de plus grande pente (22).

Afin de l'expliquer, prenons comme paramètre à optimiser le rendement, tout en sachant que n'importe quelle réponse liée au produit peut être utilisée. Ce paramètre est relié aux variables par une relation.

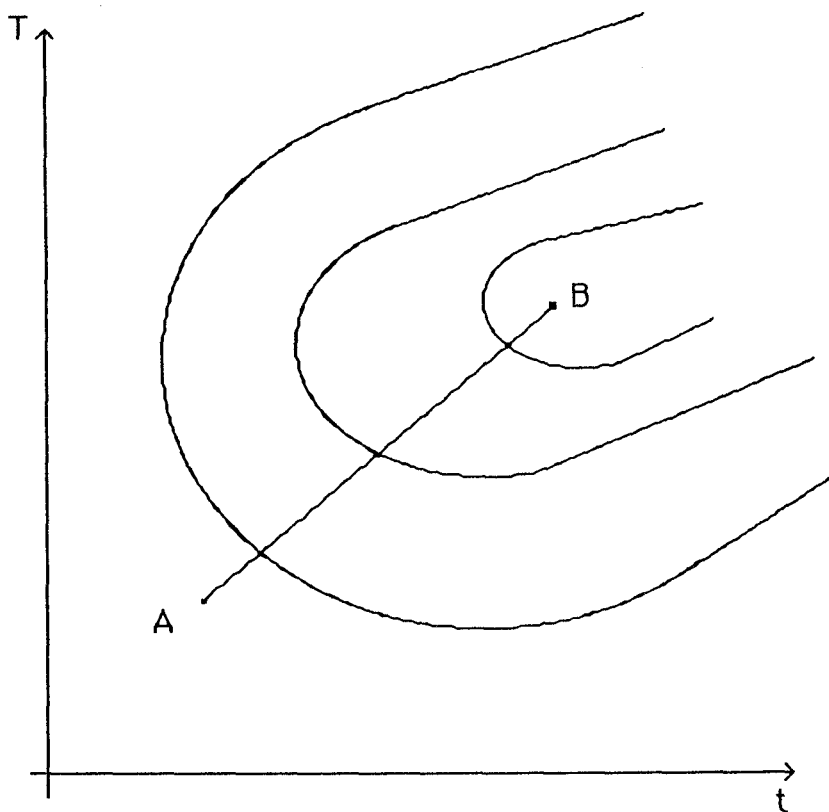
Les variables sont par exemple: la température, la durée de réaction, la quantité des réactifs, la nature et la quantité du solvant, etc.

Pour pouvoir décrire facilement le phénomène, et le retranscrire graphiquement, nous supposons que le rendement (R) est fonction de deux variables seulement : la température (T) et la durée de réaction (t), soit : $R = f(T,t)$.

En un point du domaine expérimental, le point de base A, on effectue une expérience et on obtient la réponse R(A).

Le problème consiste à déterminer les coordonnées et la réponse au maximum B, en se déplaçant progressivement vers cet optimum. Le chemin le plus rapide étant la ligne droite entre les deux points A et B (graphe 1).

Lorsque l'on ne connaît pas la fonction mathématique reliant la réponse aux variables $R = f(T,t)$, on doit effectuer une série d'expériences judicieuses.



Grappe 1

Box et Wilson ont donc développé cette méthode (23).

En premier lieu, il faut effectuer un nombre prévu d'expériences dont les valeurs des variables sont préalablement choisies. On détermine ensuite la loi mathématique la plus simple représentant le phénomène, c'est-à-dire une équation du premier degré :

$$R = \alpha + \beta.T + \delta.t + \varepsilon.T.t$$

Pour connaître les coefficients α , β , δ et ϵ , il suffit de quatre expériences. Nous pourrions ainsi déterminer l'influence des variables sur la réponse : β donnera le "poids" de la température lors de la manipulation, δ celui de la durée et ϵ , celui de l'interaction entre les deux variables. De là on peut calculer les dérivées de la fonction par rapport à chacune des variables, et connaître ainsi la pente de la fonction, donc la ligne de plus grande pente sur laquelle on effectue une série d'expériences.

Quand la valeur de la réponse n'augmente plus, cela signifie que l'on se situe à proximité du maximum. Si nous désirons améliorer encore la réponse, il faut redéterminer un nouveau plan d'expériences dans un nouveau domaine du plan. On peut également tenter un plan du second degré, plus complexe, qui permettra de déterminer avec plus de précision le maximum.

Ce système présente un intérêt lorsque la réponse est longue à obtenir, ou lorsque l'on préfère effectuer une série d'essais plutôt que de les réaliser un par un, pour des raisons économiques par exemple.

Cette méthode est également très intéressante lorsque l'on désire optimiser un système comportant plusieurs réponses, c'est-à-dire lorsque le rendement n'est plus le seul objectif. Peuvent entrer en ligne de compte : le coût, la qualité du produit, etc.

Si cette méthode des plans d'expérience est alors avantageuse, celle de plus grande pente l'est beaucoup moins car il faut à ce moment là avoir une pente par réponse.

III- Les méthodes directes.

1) Historique.

Nous n'avons pas besoin ici de relier mathématiquement la réponse et les variables. Il faut converger vers le maximum le plus rapidement possible (24), (25).

L'intérêt de telles méthodes est que l'on ne peut se diriger que vers l'optimum, car la suite des progressions corrige automatiquement les erreurs éventuelles.

Une méthode ancienne, celle de Frieman et Savage (26), consiste à faire varier un seul paramètre à la fois, donc à optimiser les paramètres les uns après les autres. L'inconvénient majeur est qu'il faut effectuer un très grand nombre

d'essais pour atteindre le but fixé et que cette méthode ignore les interactions entre paramètres.

D'autres méthodes ont alors été créées pour améliorer cette dernière, mais toutes présentent le même désavantage : elles nécessitent un grand nombre d'expériences.

En 1962, Spendley, Hext et Himsforth proposent la méthode séquentielle du Simplex (27). Il s'agit de déterminer un ensemble de points qui formeront une figure géométrique régulière appelée Simplex. Une expérience est faite pour chacun des sommets de cette figure. L'évolution est déterminée par certaines règles dont la principale est d'éliminer le plus mauvais point, c'est-à-dire celui donnant la plus mauvaise réponse, et de le remplacer par son symétrique par rapport à l'hyperface, formée par le reste des points. En appliquant cette règle à chaque résultat successivement, nous nous rapprochons de l'optimum.

A cette méthode de base, de nombreuses améliorations ont été apportées :

Nelder et Mead qui en 1965 proposent une méthode à pas variables (28), mettant en jeu des extensions et des contractions selon la valeur de la réponse.

King et Deming qui en 1974 appliquent la méthode précédente au cas des fonctions à une variable (29).

Routh, Swartz et Denton qui en 1977 (30) mettent au point le S. M. S. (Super Modified Simplex).

Hendrix qui crée le "multi move simplex method", permettant d'éliminer plusieurs points à la fois (31).

Ryan, Barr et Todd (32) qui proposent une méthode calculant un centre de gravité pondéré, c'est-à-dire que l'on tient compte de la valeur de la réponse pour le calculer.

En 1983, Deming et Morgan (33) ont publié une bibliographie importante de 189 références concernant l'utilisation du Simplex.

La méthode la plus simple d'utilisation est bien sûr celle de Spendley. Mais celle élaborée par Nelder et Mead présente l'avantage d'être simple, et de converger plus rapidement vers l'optimum grâce à un système de contractions et d'expansions (34), (35).

La méthode de Hendrix permet d'éliminer plusieurs points à la fois. Elle est donc avantageuse lorsque les analyses attendues pour calculer la réponse sont très longues .

Quant à la méthode faisant appel aux réponses pondérées, elle peut être

intéressante si ces dernières sont extrêmement précises , par exemple sur un rendement.

Nous avons porté notre choix sur la méthode de Nelder et Mead.

2) Application : la méthode de Nelder et Mead.

a- Préparation d'un simplex.

Commençons par définir les éléments régissant le Simplex c'est-à-dire :

- le choix du point de référence
- la réponse, par exemple le rendement (36).
- les paramètres de la réaction et leur influence sur la réponse
- les contraintes éventuelles.

Tout ceci est à déterminer dans un système d'unités cohérent.

Voyons dans un premier temps comment construire un simplex.

Nous travaillons dans un espace à n dimensions ; n étant le nombre de variables que nous utilisons.

Chaque point du simplex aura donc n coordonnées.

Par des essais préliminaires, nous recherchons l'incidence de chaque paramètre sur la réponse, en faisant varier ces paramètres, un à un, autour d'un point de base.

Ces essais sont nécessaires pour déterminer cette incidence, et par là même le pas des variables.

Le pas doit être choisi de telle façon que si nous changeons le niveau d'un paramètre d'une valeur égale au pas, nous observons une variation de la réponse du même ordre de grandeur. Ainsi aucune direction n'est privilégiée.

Une variation de x_i de la variable i conduit à une variation δx_i de la réponse (tableau 1). Nous pouvons alors calculer les variations des paramètres qui provoqueraient une même variation de la réponse ΔR .

Le pas ΔX est calculé comme suit :

pour la variable 1 : $\Delta X_1 = [x_1/\delta x_1].\Delta R$

pour la variable 2 : $\Delta X_2 = [x_2/\delta x_2].\Delta R$

pour la variable 3 : $\Delta X_3 = [x_3/\delta x_3].\Delta R$

pour la variable n : $\Delta X_n = [x_n/\delta x_n].\Delta R$

A partir de cela, nous pouvons faire la matrice du simplexe de base en variable réelle, qui est représentée au tableau 2.

variables	1	2	3	...	n	Réponse
essai 1(base)	X ₁	X ₂	X ₃	...	X _n	R
essai 2	X ₁ + x ₁	X ₂	X ₃	...	X _n	R + δx ₁
essai 3	X ₁	X ₂ + x ₂	X ₃	...	X _n	R + δx ₂
essai 4	X ₁	X ₂	X ₃ + x ₃	...	X _n	R + δx ₃
...						
...						
essai n+1	X ₁	X ₂	X ₃	...	X _n + x _n	R + δx _n

Tableau 1

variables	1	2	3	...	n
essai 1	X ₁	X ₂	X ₃	...	X _n
essai 2	X ₁ +pΔX ₁	X ₂ +qΔX ₂	X ₃ +qΔX ₃		X _n +qΔX _n
essai 3	X ₁ +qΔX ₁	X ₂ +pΔX ₂	X ₃ +qΔX ₃	...	X _n +qΔX _n
essai 4	X ₁ +qΔX ₁	X ₂ +qΔX ₂	X ₃ +pΔX ₃	...	X _n +qΔX _n
...					
...					
essain+1	X ₁ +qΔX ₁	X ₂ +qΔX ₂	X ₃ +qΔX ₃	...	X _n +pΔX _n

Tableau 2

Les coefficients p et q sont égaux à :

$$p = \frac{\sqrt{k+1} + k - 1}{k \cdot \sqrt{2}}$$

et

$$q = \frac{\sqrt{k+1} - 1}{k \cdot \sqrt{2}}$$

où k représente le nombre de variables utilisées.

Pour simplifier la compréhension, nous pouvons construire une matrice, où les coordonnées de chaque variable sont dites réduites, et correspondent à une variable réelle (tableau 3).

variables	1	2	3	...	n
essai 1	0	0	0	...	0
essai 2	p	q	q	...	q
essai 3	q	p	q	...	q
essai 4	q	q	p	...	q
...					
...					
essai n+1	q	q	q	...	p

Tableau 3

b- Les règles.

L'évolution du simplex obéit aux règles suivantes :

- 1 le nouveau point est l'image du point éliminé par rapport à l'hyperface constituée par les autres points du simplex.
- 2 si l'application de la règle 1 conduit à retrouver un point précédemment éliminé, cette même règle doit être appliquée au second plus mauvais point du simplex.
- 3 si n+1 simplex successifs possèdent le même meilleur point, la valeur de la réponse en ce point doit être vérifiée. Si la nouvelle valeur confirme le résultat précédent, l'optimum doit être proche et la progression est alors continuée normalement. Sinon, on affecte au point la nouvelle valeur et on continue le simplex.
- 4 si l'une des coordonnées du symétrique du plus mauvais point est en dehors des limites possibles des variables, la plus mauvaise réponse lui est alors attribuée, et la règle 1 est appliquée au second plus mauvais point.

- 5 quand un optimum est localisé, les règles 1 et 2 forcent le simplexe à tourner autour d'un point pivot. Si la validité de ce point est confirmée par la règle 3, la procédure est poursuivie jusqu'à ce que ce point ait été utilisé dans M simplexe successifs.

M étant défini par la relation empirique :

$$M = 1,65.k + 0,05.k^2$$

(k étant le nombre de variables du simplexe)

c- Opérations élémentaires.

Dans la méthode de Nelder et Mead, nous utilisons des contractions et des expansions pour accélérer l'évolution.

L'opération de réflexion donnant le symétrique du plus mauvais point (R) est calculée de la sorte :

* S est le point réfléchi et G le centre de gravité

$$GS = \alpha.RG$$

où $\alpha > 0$: coefficient de réflexion

* E : expansion

$$GE = \gamma GS = \alpha\gamma RG$$

$\gamma > 1$: coefficient d'expansion

* C₊ : contraction positive

$$GC_+ = \beta GS = \alpha\beta RG$$

* C₋ : contraction négative

$$GC_- = -\beta RG$$

$0 < \beta < 1$: coefficient de contraction

Grâce à ces relations, nous parvenons à calculer les coordonnées des

nouveaux points :

$$\text{pour } S : S = (1 + \alpha)G - \alpha R$$

$$\text{pour } E : E = \gamma S - (\gamma - 1)G = (1 + \alpha)G - \alpha\gamma R$$

$$\text{pour } C_+ : C_+ = (1 + \alpha\beta)G - \alpha\beta R$$

$$\text{pour } C_- : C_- = (1 - \beta)G + \beta R$$

La convergence est obtenue plus rapidement avec les valeurs : $\alpha = 1$, $\beta = 0,5$ et $\gamma = 2$.

On peut distinguer quatre cas principaux pour l'évolution des réponses.

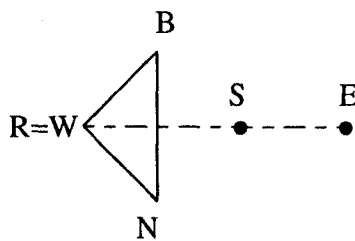
Prenons l'exemple d'un simplexe à deux dimensions pour simplifier l'explication.

Sachant que nous avons le simplexe de base suivant : B - N - W où B représente le meilleur point (best), N le second (next to the best) et W le moins bon (worth). R est le point de référence, ou point à éliminer.

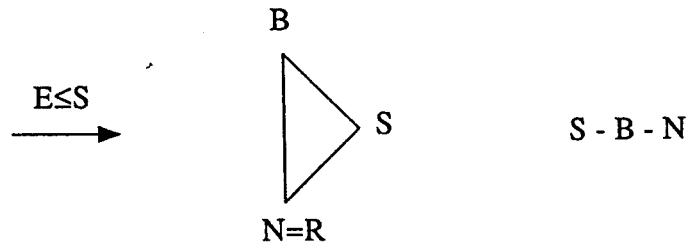
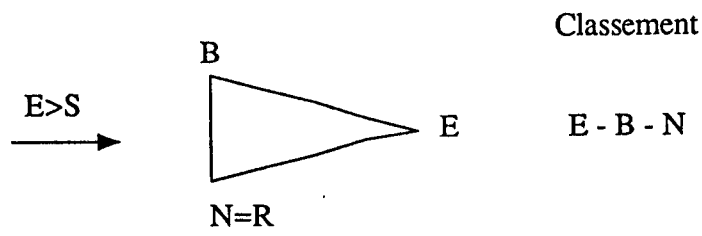
On effectue l'opération de symétrie, et on regarde la valeur de la réponse .

Premier cas : $S > B$

on effectue une expansion (point E) :



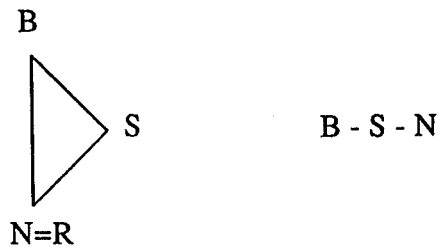
deux possibilités se présentent alors :



Deuxième cas : $B \geq S \geq N$

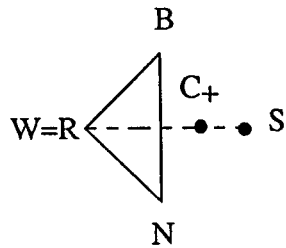
on effectue simplement la symétrie (point S) :

Classement

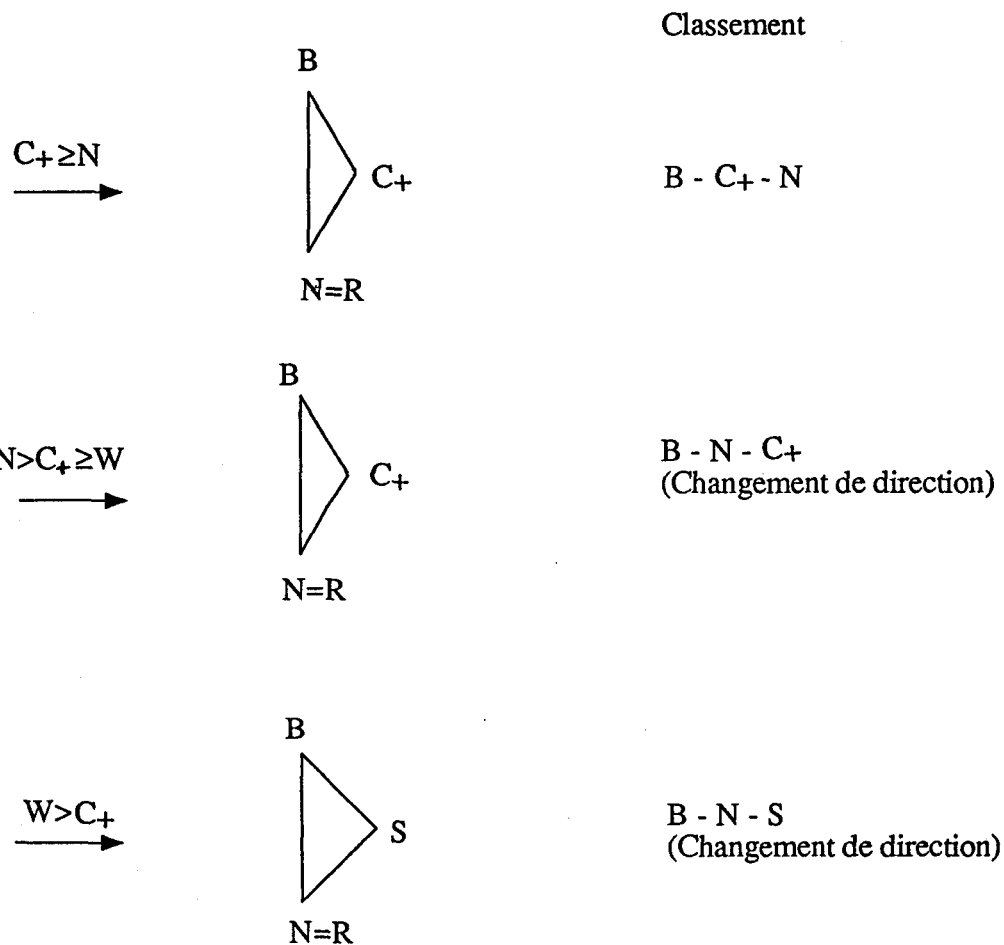


Troisième cas : $N > S \geq W$

on effectue une contraction positive :



trois possibilités se présentent :

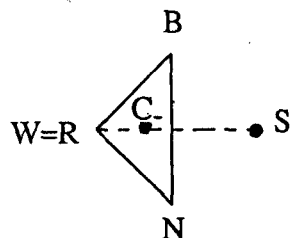


Pour la deuxième possibilité, nous indiquons un changement de direction, c'est-à-dire que le point que nous allons éliminer lors de la prochaine étape sera le plus proche du plus mauvais (donc le point N) et non le plus mauvais (le plus mauvais est ici C_+).

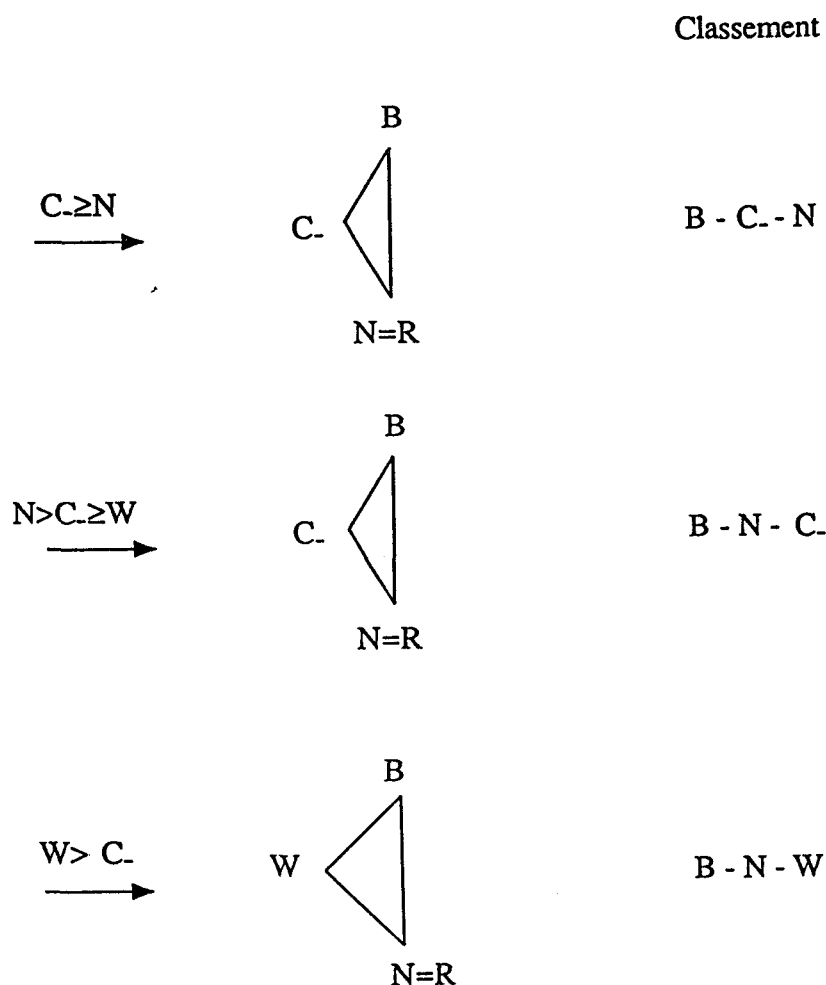
Il en est de même pour la possibilité 3 : N sera à éliminer, et non W (ici $W=S$).

Quatrième cas : $W > S$

on effectue une contraction négative :



trois possibilités sont à envisager :



Nous remarquons dans le dernier cas, que nous retrouvons le simplexe de départ, mais cette fois-ci nous continuons l'évolution en éliminant le point N ce qui implique un changement de direction.

IV- Conclusion.

Parmi les méthodes décrites dans la littérature, notre choix s'est porté sur la méthode simplexe. C'est en effet une méthode qui a déjà été employée à de nombreuses reprises avec succès. De plus, des connaissances mathématiques ne sont pas indispensables pour mettre en place ce système.

Nous avons précisé, dans ce chapitre, les règles d'utilisation de la méthode simplexe.

Nous allons maintenant appliquer cette méthode aux optimisations des analyses et des synthèses des polyesters.

CHAPITRE III
UNE METHODE D'ANALYSE
DES POLYESTERS INSATURES :
LA CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE A
HAUTE PERFORMANCE

I- Généralités

Les techniques d'analyses par chromatographie sont connues depuis très longtemps.

En 1941 Martin et Synge (37) mettent au point la chromatographie en phase vapeur (ou C.P.V.) et la chromatographie sur papier.

Les premières publications sur la C.P.V. apparaissent en 1952, par Martin et James (38).

En 1958 Stahl améliore la méthode (39) découverte par Iznailov et Schraiber.

Les méthodes chromatographiques peuvent se classer selon trois catégories :

- la nature de la phase : liquide-solide, liquide-liquide, liquide-gel, sur phase greffée.

- la nature des phénomènes : par adsorption, par partage, par paire d'ions, par perméation de gel .

- et enfin selon la technologie employée : sur colonne ou sur plaque.

La C.P.V. nécessite que les produits soient volatils. De plus, il faut que ces derniers ne se décomposent pas si la température est élevée.

L'avantage de la chromatographie liquide sur la chromatographie en phase vapeur est la possibilité que nous avons de recueillir le produit séparé, et non altéré à la fin de l'analyse.

Chaque méthode nous limite au point de vue des poids moléculaires : la chromatographie en phase gazeuse permet d'analyser les composés entre 0 et 500 g.mol⁻¹, la chromatographie liquide entre 50 et 10000 g.mol⁻¹ et la chromatographie par perméation de gel entre 50 et 2 millions g.mol⁻¹

La C.P.G. (ou chromatographie par perméation de gel) a l'avantage de séparer les grosses molécules (40), ce qui est souvent le cas pour les polymères. Elle est limitée par la solubilité des produits.

Les produits que nous allons rencontrer lors de la mise en œuvre de polycondensations ne permettent pas des analyses par chromatographie en phase

gaz, à cause de leur volatilité insuffisante ; par contre, nous pouvons envisager de bons résultats en chromatographie en phase liquide. C'est pourquoi nous avons choisi cette méthode.

D'autres méthodes de caractérisation des polyesters insaturés sont actuellement en cours de mise au point (41).

Pour avoir une bonne séparation en chromatographie liquide (42), il faut :

- * que les différents composés à séparer aient une affinité avec la colonne.

- * que les pics soient bien séparés.

- * que le temps d'analyse soit le plus court possible.

Remarque :

la présence du THF dans les mélanges éluants peut entraîner une inversion de l'ordre d'éluion des composés par rapport à ce que l'on peut attendre (43) : si on sépare du phénol et de l'alcool benzylique sur une colonne C18 avec un éluant 60 % eau et 40 % méthanol, le phénol, plus polaire, aura un temps de rétention inférieur à celui de l'alcool benzylique. Par contre, en ajoutant un faible pourcentage de THF, c'est le phénomène inverse que nous observons.

II- Mise au point de la méthode d'analyse aux polyesters insaturés.

Nous avons voulu, grâce à la chromatographie liquide haute performance effectuer un repérage systématique des composés présents dans les polyesters insaturés.

Cette méthode peut nous permettre de suivre l'évolution des polyesters insaturés en cours de synthèse.

Les premiers échantillons sur lesquels nous avons travaillé sont des résines du type phtalate, qui ont été étudiées dans la littérature.

Ces résines proviennent d'une part de l'industrie, et d'autre part de synthèses effectuées au sein du laboratoire.

Pour de faibles degrés de polycondensation, nous pouvons solubiliser

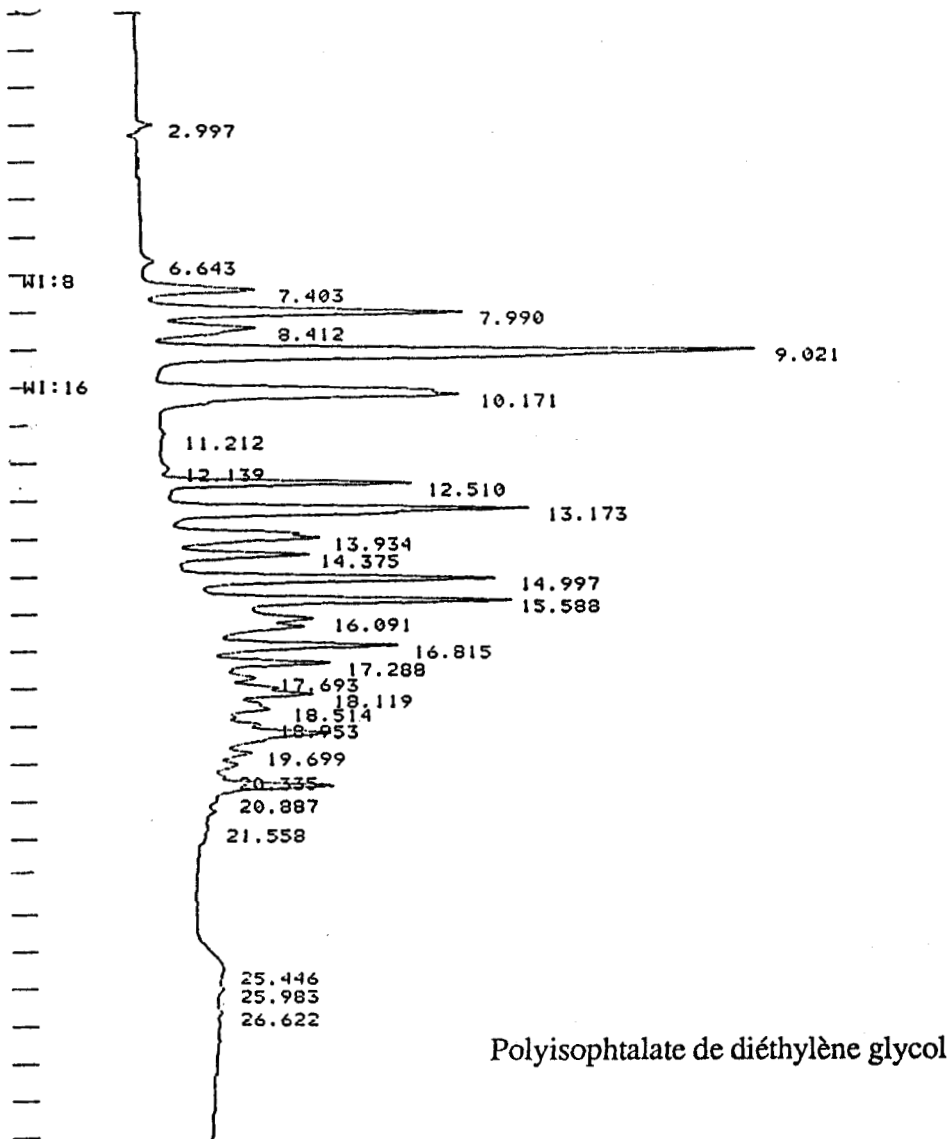
nos échantillons dans le méthanol ou l'acétonitrile.

1) Mise au point de la première méthode.

Le mode isochratique donne une séparation correcte en début de chromatogramme pour un mélange 60% d'eau et 40% de méthanol, alors que la fin du chromatogramme est meilleure pour 10% d'eau et 90% de méthanol. Nous allons alors utiliser les programmations de solvants pour poursuivre ce travail.

Nous trouverons en partie expérimentale le détail de la méthode "POLY I".

Le chromatogramme 1 donne un exemple de séparation avec cette méthode :



2) Mise au point de la deuxième méthode.

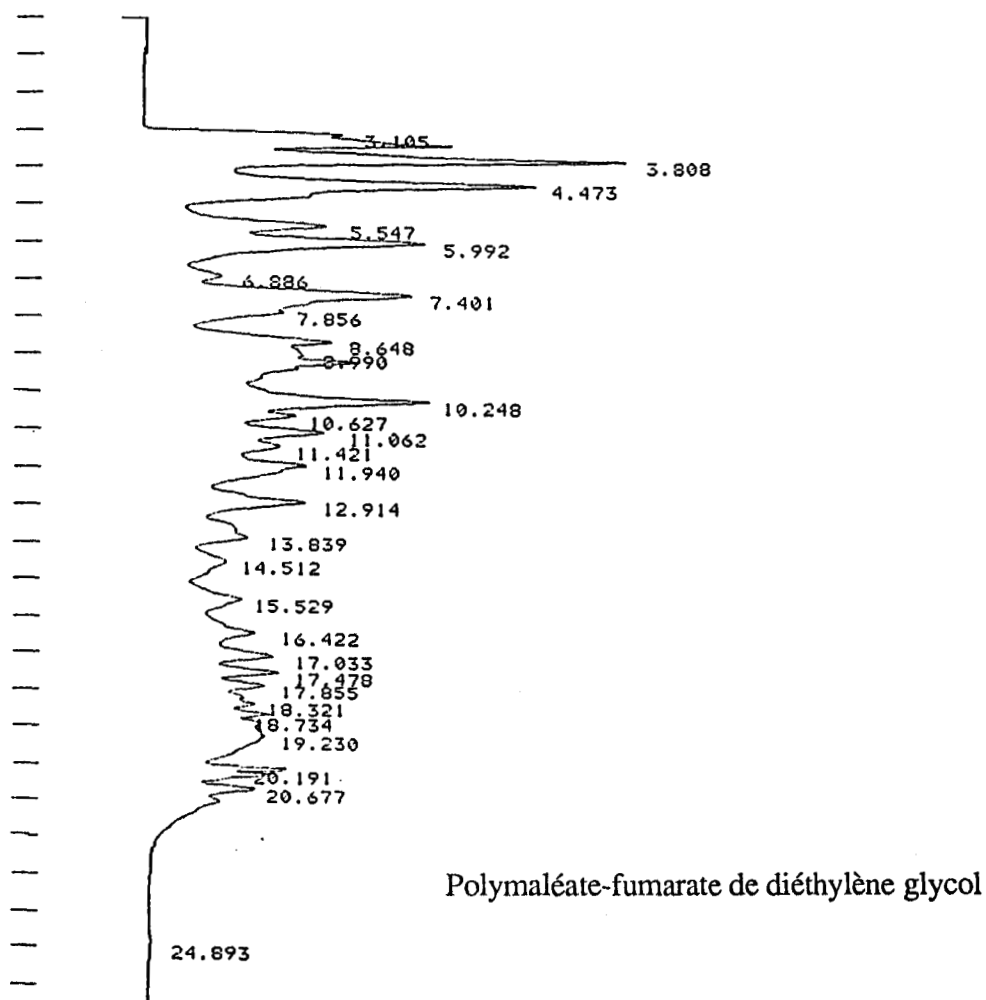
Il nous faut cependant une méthode qui puisse convenir simultanément aux phtalates et aux maléates-fumarates. Les spectres ultra-violet de ces derniers nous indique un maximum à 220 nm.

Nous allons donc fixer la détection à 220 nm dans notre nouvelle méthode.

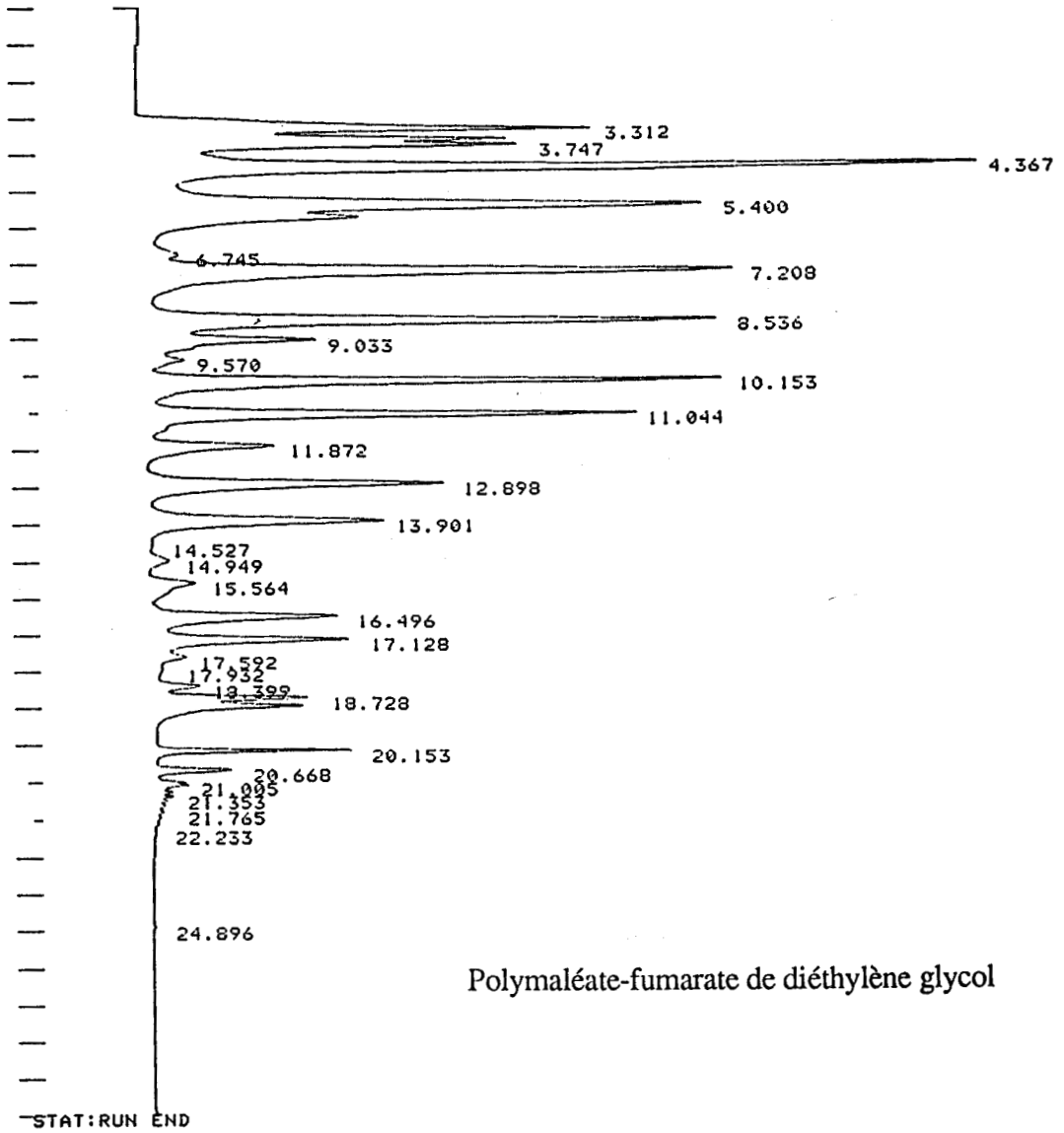
Or à cette longueur d'onde, nous risquons d'être gênés par la fréquence de coupure du solvant utilisé dans la méthode "POLY I". Nous sommes amenés à choisir l'acétonitrile, dont la fréquence de coupure se situe à 190 nm, et qui ne risque pas de perturber nos analyses.

Après des recherches successives, nous avons mis au point la méthode "POLY II", dont le détail se trouve dans la partie expérimentale.

Voici un exemple de l'amélioration apportée par cette nouvelle méthode : le chromatogramme 2 a été fait avec la méthode "POLY I", le 3 avec la méthode "POLY II".



Chromatogramme 2



Polymaléate-fumarate de diéthylène glycol

Chromatogramme 3

Les résines contenant du diéthylène glycol sont bien séparées par cette méthode. Une amélioration peut néanmoins être effectuée pour les résines à base de propylène glycol dont nous ne distinguons pas tous les constituants. C'est pourquoi nous cherchons à modifier de nouveau notre méthode d'analyse.

Pour cette troisième méthode, nous rajoutons un composé au solvant éluant. Le mélange utilisé est alors : eau (acidifiée) - acétonitrile - tétrahydrofurane. La force éluante sera renforcée pour certains composés et diminuée pour d'autres.

Cette variable supplémentaire rend plus complexe la mise au point de notre nouvelle méthode. Nous allons avoir recours à une méthode d'optimisation pour arriver à une mise au point correcte.

Nous utilisons la méthode Simplex, décrite au chapitre précédent.

III- Assistance d'une méthode de calcul : la méthode Simplex.

Nous utilisons la méthode préconisée par Nelder et Mead (28).

Il faut en premier lieu déterminer :

- le facteur réponse, sur lequel sera optimisé la méthode
- les paramètres, leur nombre et leurs interactions éventuelles, qui vont constituer le simplex lui-même.

Pour cette optimisation, nous avons les paramètres suivants :

- pourcentage d'eau : entre 0 et 100 %.
- pourcentage de THF : entre 0 et 10 %.
- débit : entre 1 et 4 ml/mn.

Nous aurons donc un simplex à trois variables. Le pourcentage d'acétonitrile est le complément à 100 % de la somme des deux autres pourcentages.

1) La fonction réponse.

La réponse doit tenir compte du temps d'analyse, du nombre de pics espérés et de la séparation de ces pics.

Cette réponse permet d'établir un classement des chromatogrammes, en tenant compte des impératifs suivants :

- détecter le maximum de pics.
- avoir la meilleure résolution possible entre les pics.

- réduire le temps d'analyse.

Pour cela, nous avons cherché dans la littérature les fonctions réponses proposées (44), (45), (46).

Deux exemples de fonctions réponses chromatographiques (ou C.R.F.) sont citées ci-dessous :

$$1) \text{ CRF} = \sum_{i=1}^{N-1} \text{Log}(R_i) - \left(100 \left[(M - N) + b \frac{T_m - T_x}{T_m} \right] \right)$$

- N = nombre de pics détectés
- M = nombre de pics attendus
- R_i = résolutions entre pics adjacents
- T_m = temps maximum accepté pour le dernier pic
- T_x = temps réel du dernier pic
- b = facteur de pénalité

(documentation technique LDC/Milton Roy 1985)

$$2) \text{ CRF} = \sum_{i=1}^L R_i + L - a|T_m - T_i| - b|T_0 - T_i|$$

- R_i = résolution entre pics adjacents
($R_i > 2 \implies R_i = 2$)
- L = nombre de pics détectés
- T_m = temps maximum acceptable pour l'analyse
- T_i = temps du dernier pic élué
- T_0 = temps d'élution minimum fixé
- T_1 = temps du premier pic
- t = temps d'élution

Pour N pics, il y aura N-1 valeurs R_i .

Les valeurs R_i et w sont définies ci-dessous.

$$R_i = 2 \cdot \frac{t_{i+1} - t_i}{w_i + w_{i+1}} \quad w = 2 \cdot \frac{A}{h}$$

w = largeur à la base, exprimée en temps

A = aire du pic

h = hauteur du pic

Nous pouvons remarquer l'apparition dans ces formules de termes plus ou moins discutables, tel le facteur de pénalité, qui est plutôt aléatoire, ou des coefficients peu explicites.

Ces formules ne nous ont pas satisfait pour l'utilisation que nous voulions en faire.

Nous avons donc utilisé une fonction réponse chromatographique simple (CRF), qui permet de se représenter le chromatogramme par une simple lecture de cette valeur, et qui a déjà prouvé son efficacité (22).

$$CRF = A \cdot 10^6 + B \cdot 10^4 + C \cdot 10^2 + D$$

A, B, C, et D sont compris entre 0 et 99, donc la réponse est un nombre à 7 ou 8 chiffres suivant la valeur de A.

A = nombre de pics ($A < 100$)

B = nombre de pics résolus à la valeur R choisie

$C =_{R_i < R} 99 \frac{R_{\min}}{R}$ parmi les R_i inférieurs à R, on recherche la valeur minimale R_{\min} . Si aucune R_i n'est inférieure à R, on pose $C=0$. De manière à conserver, pour la CRF, le format fixé, on arrondit C à l'entier le plus proche.

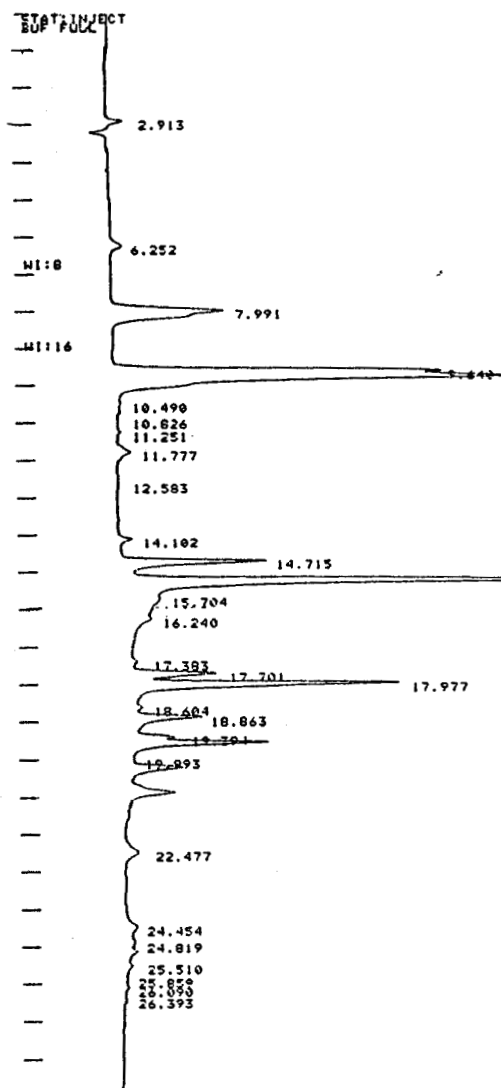
$D =_{R_i \geq R} 99 \frac{R}{R_{\max}}$ R_{\max} est la plus grande des R_i supérieures ou égales à R. Si aucune R_i n'est supérieure ou égale à R, on pose $D=0$. On utilise la valeur arrondie entière de D.

La séparation étant assurée, nous espérons par l'intermédiaire de D, diminuer l'intervalle maximum entre deux pics.

Le détail du calcul du simplex qui a permis l'optimisation de la méthode III ne sera pas explicité dans ce mémoire.

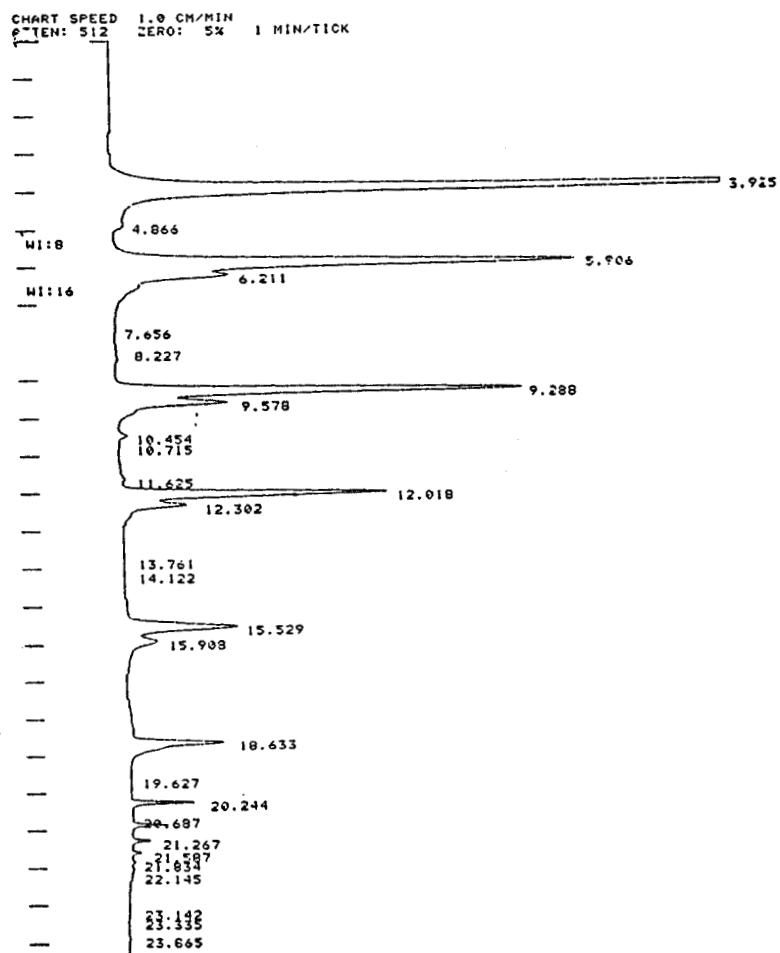
Les chromatogrammes 4, 5 et 6 sont représentatifs de l'évolution des

analyses qui comparent les trois méthodes :



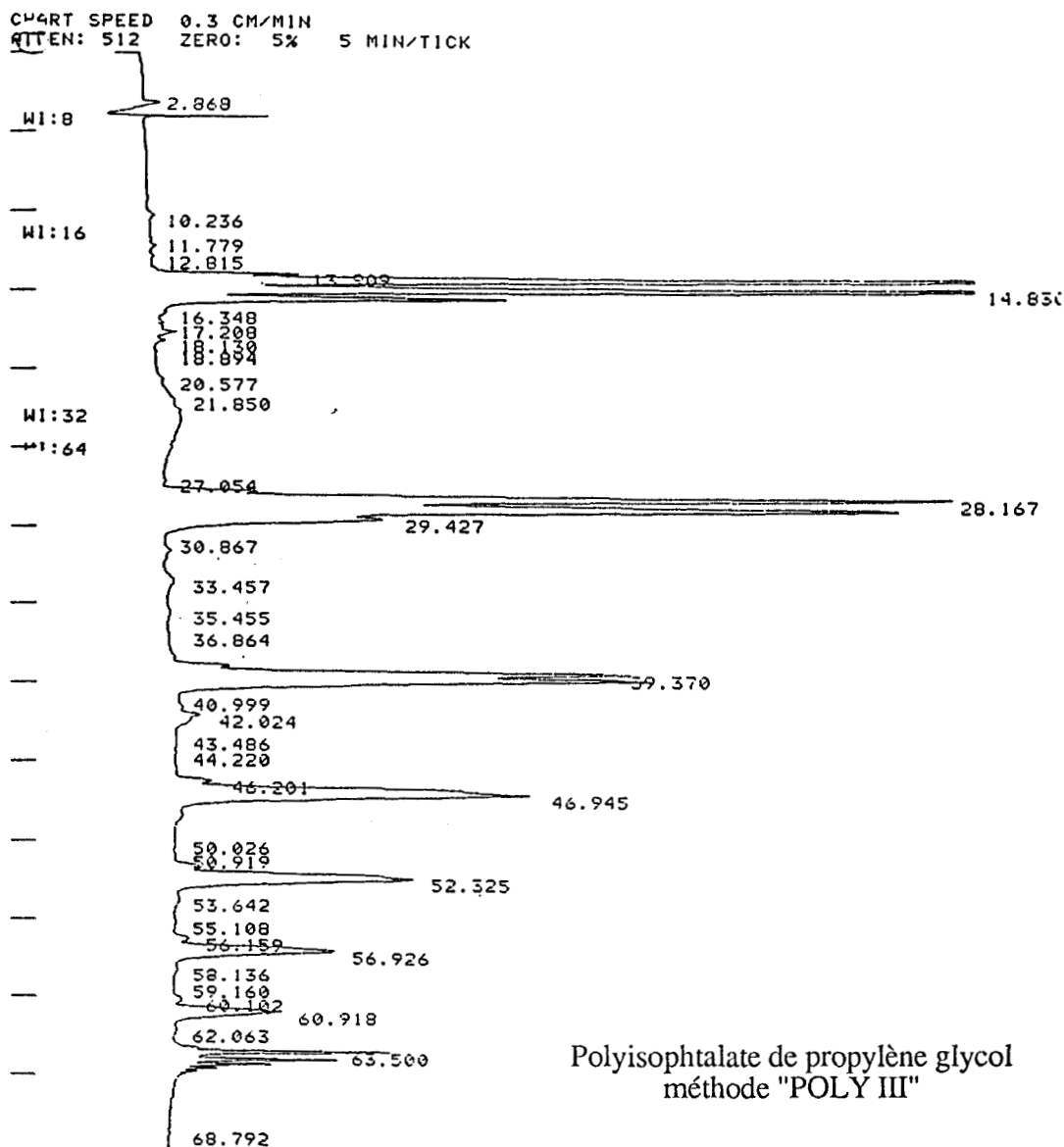
Polyisophthalate de propylène glycol
méthode "POLY I"

Chromatogramme 4



Polyisophthalate de propylène glycol
méthode "POLY II"

Chromatogramme 5



Chromatogramme 6

IV- Etude des chromatogrammes des polyesters insaturés.

La méthode "POLY III", qui est détaillée dans la partie expérimentale, nous satisfait pour les analyses qui vont suivre.

Pour parfaire l'analyse et mieux comprendre la synthèse des résines, nous avons déterminé leur composition et la nature des produits correspondants aux pics du chromatogramme.

Une étude poussée sur les isophtalates (47) a démontré que les pics à faible temps de rétention correspondent aux premières condensations. Par chromatographie liquide préparative, avec des conditions identiques à celles de la chromatographie analytique (colonne C₁₈ et éluant eau/méthanol), nous pouvons

séparer les premiers massifs détectés, puis les analyser par d'autres techniques spectroscopiques (Schéma 1).

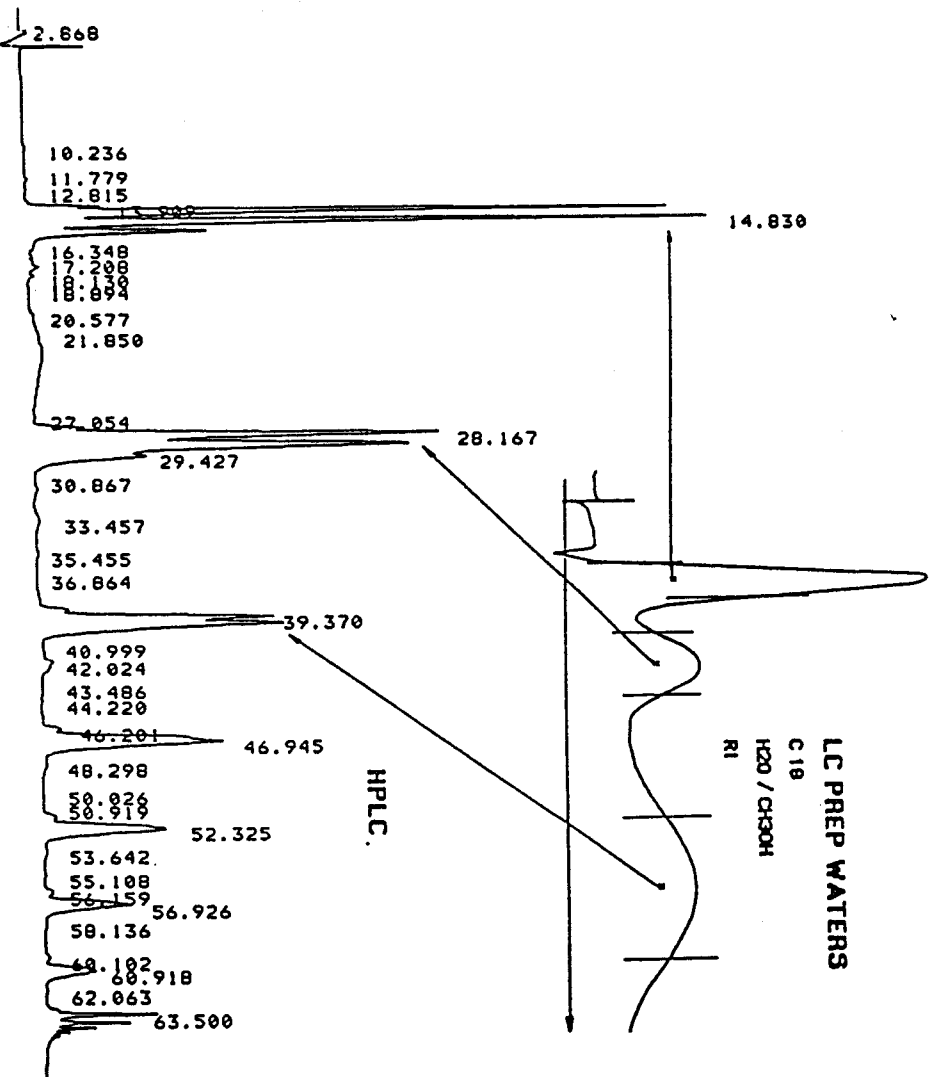
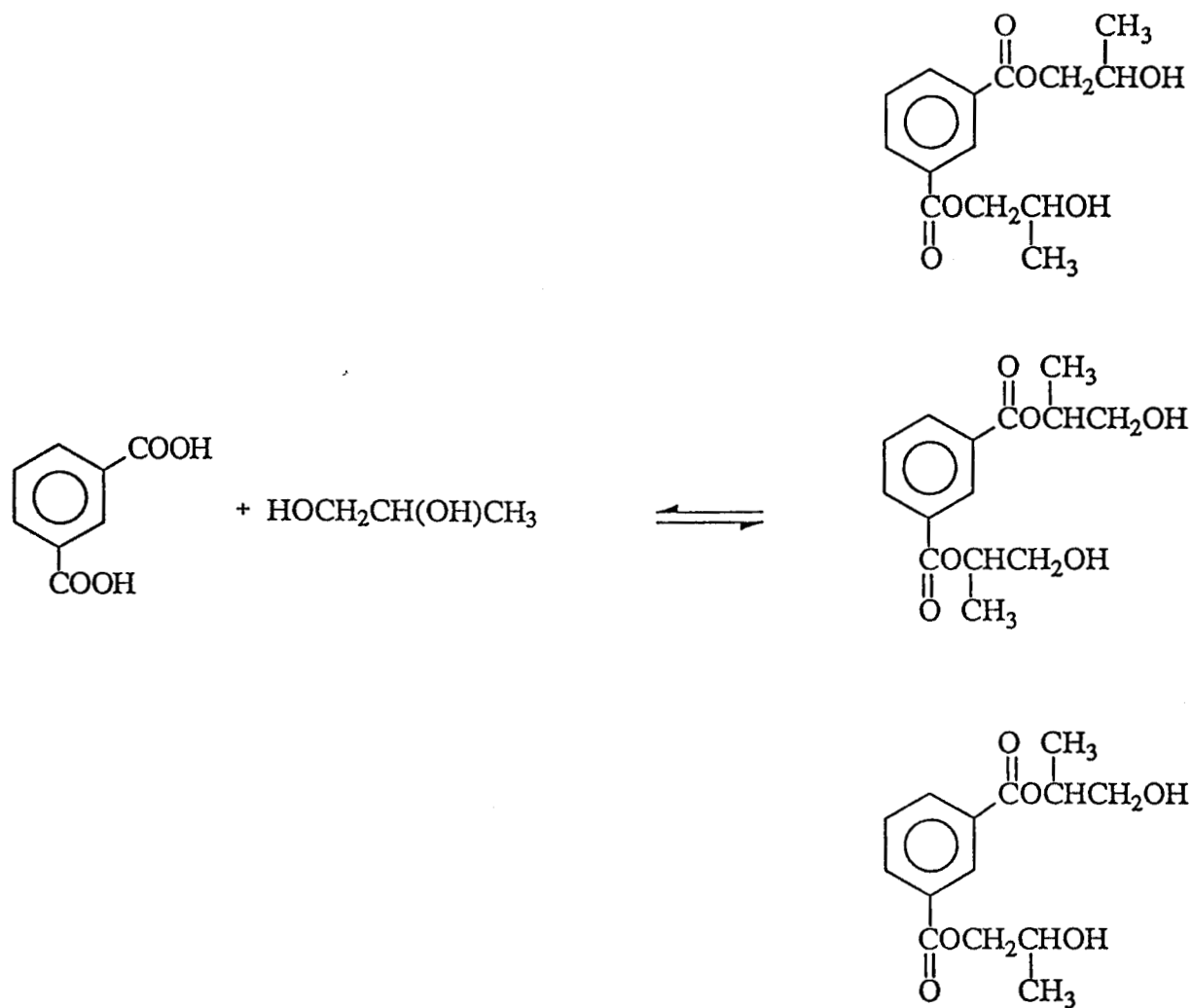
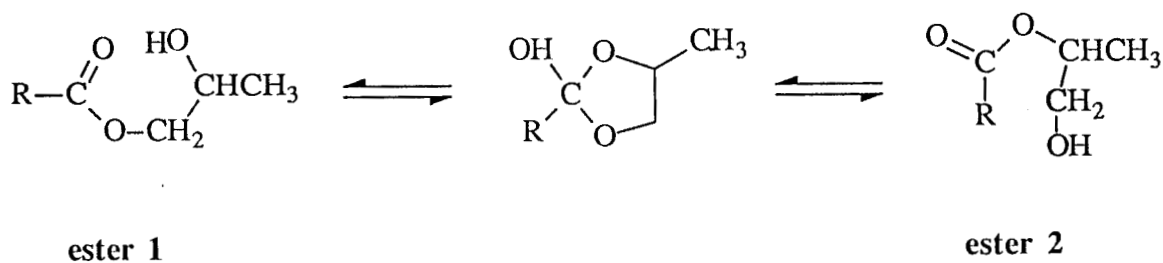


Schéma 1

Nous notons la présence de plusieurs pics là où les esters de diéthylène glycol n'en présentaient qu'un seul.
Le fait d'avoir deux fonctions alcools de classe différente nous permet d'expliquer ce phénomène. Chacune donne un ester différent :



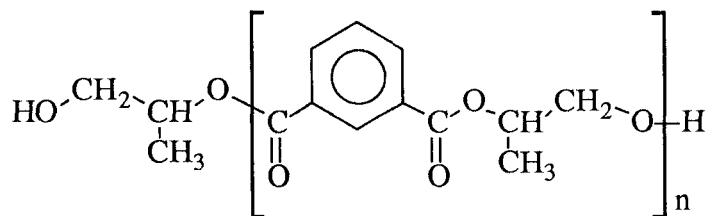
Nous pouvons aussi noter la possibilité d'avoir un équilibre qui transforme l'ester 1 en ester 2 (48).



Nous aurons donc trois sortes d'esters avec ce glycol.

Une fois les produits isolés et concentrés, nous les analysons par résonance magnétique nucléaire et par spectrométrie de masse.

Nous arrivons à la conclusion suivante :
 les polyesters sont de la forme



- le premier pic du chromatogramme correspond à : n = 1
 le second pic : n = 2
 le troisième pic : n = 3

et ainsi de suite.

Nous avons déjà mentionné plus haut que les analyses des maléates et fumarates présentaient une plus grande complexité. En effet, nous aurons plus de pics. Ceux des fumarates et des maléates se séparent, mais restent tout de même peu résolus.

Nous pouvons par contre supposer que les composés de masse moléculaire faible continueront à être élués en premier.

Nous remarquons le regroupement de certains pics. Des massifs de pics distincts se forment naturellement.

Nous avons attribué ce phénomène aux isoméries cis-trans et aux différentes extrémités que nous pouvons avoir : deux extrémités acides, ou deux alcools, ou enfin une extrémité de chaque nature dite mixte.

Tous ces produits étant de masse moléculaire voisine ou identique, seule la différence de polarité permet de les distinguer.

Plus la masse moléculaire augmente, et plus cette différence de polarité diminue, donc plus les pics sont confondus. C'est en effet ce que nous constatons sur nos chromatogrammes. Ce phénomène est également dû à l'accélération du débit ; le changement du gradient de solvant a pour but de diminuer cet effet, et de le retarder.

Afin d'attribuer aux pics qui composent ces massifs les produits à extrémités acide, alcool et mixte, nous avons effectué des manipulations dites "orientées". Nous avons fait une polycondensation tout en faisant varier le rapport molaire anhydride sur diol.

Sur les graphes suivants sont représentés en abscisse les temps d'éluion, et en ordonnée les pourcentages en surface des différents pics.

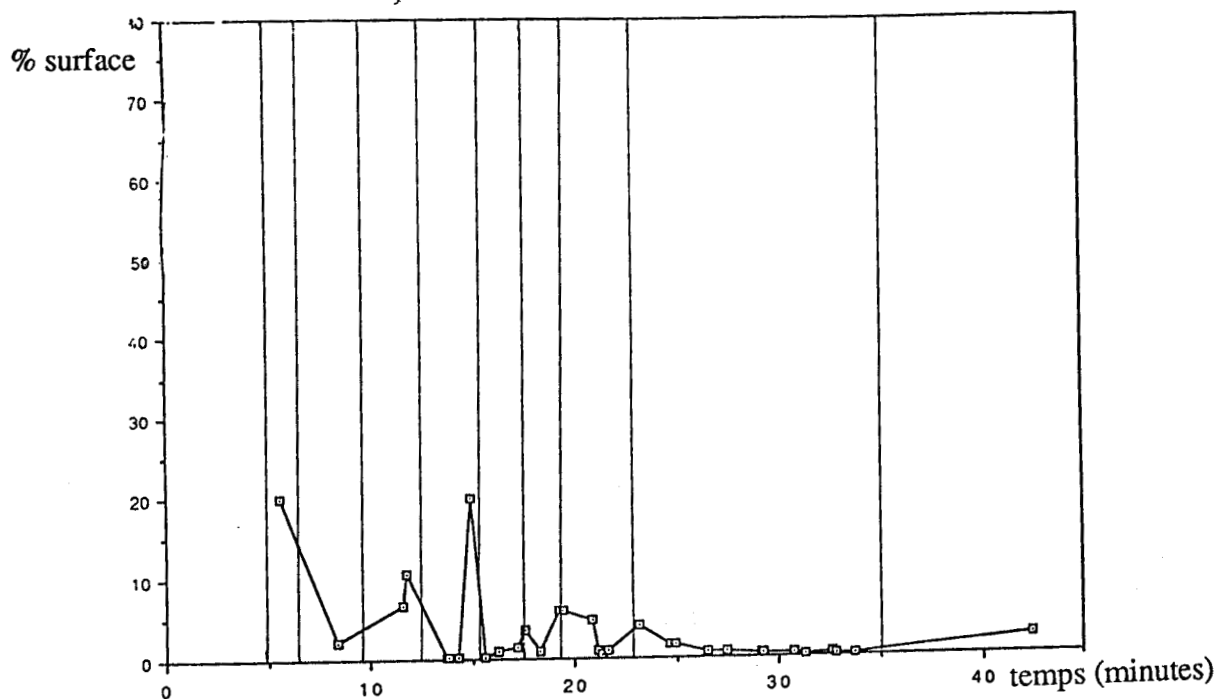
Une première synthèse est faite avec un rapport 5/1 (graphe 2), puis une seconde avec un rapport 20/1 (graphe 3). Inversement, nous avons fait deux

synthèses successivement avec des rapports 1/5 (graphe 4) et 1/20 (graphe 5).

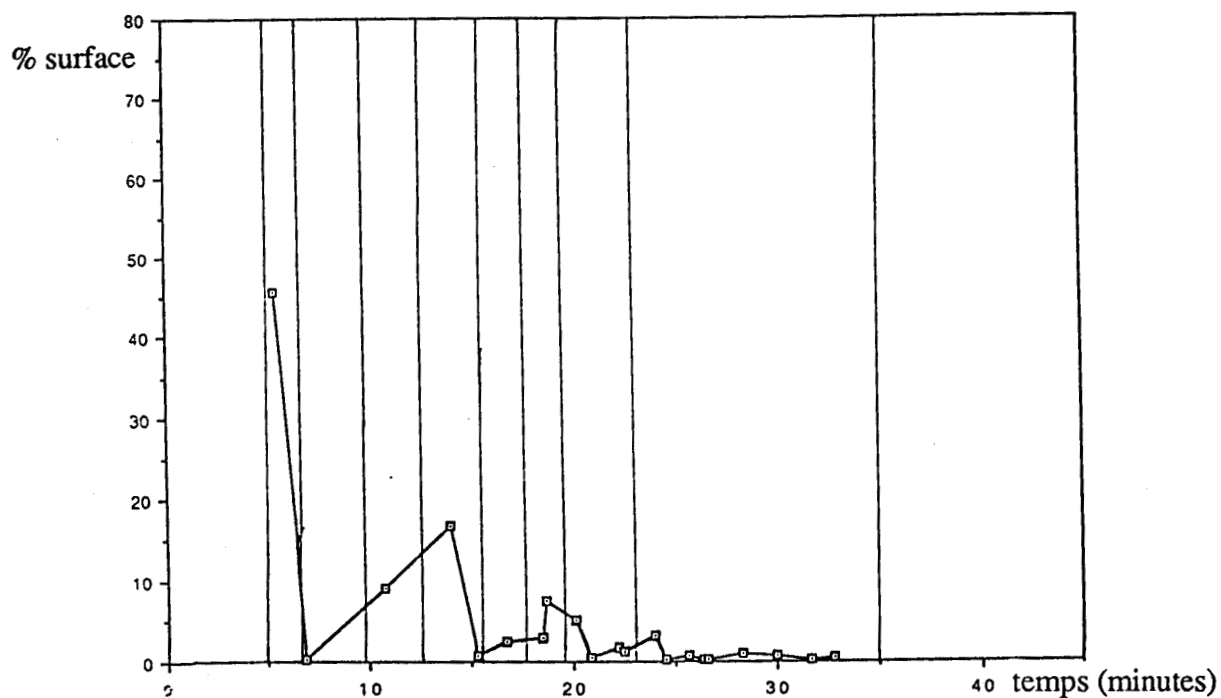
Nous sommes soit en présence d'un excès d'acide conduisant à des terminaisons acides en majorité, soit en présence d'excès d'alcool, donnant des terminaisons alcools.

Puis par ajout du produit en défaut, nous relevons quels sont les pics dont les surfaces varient.

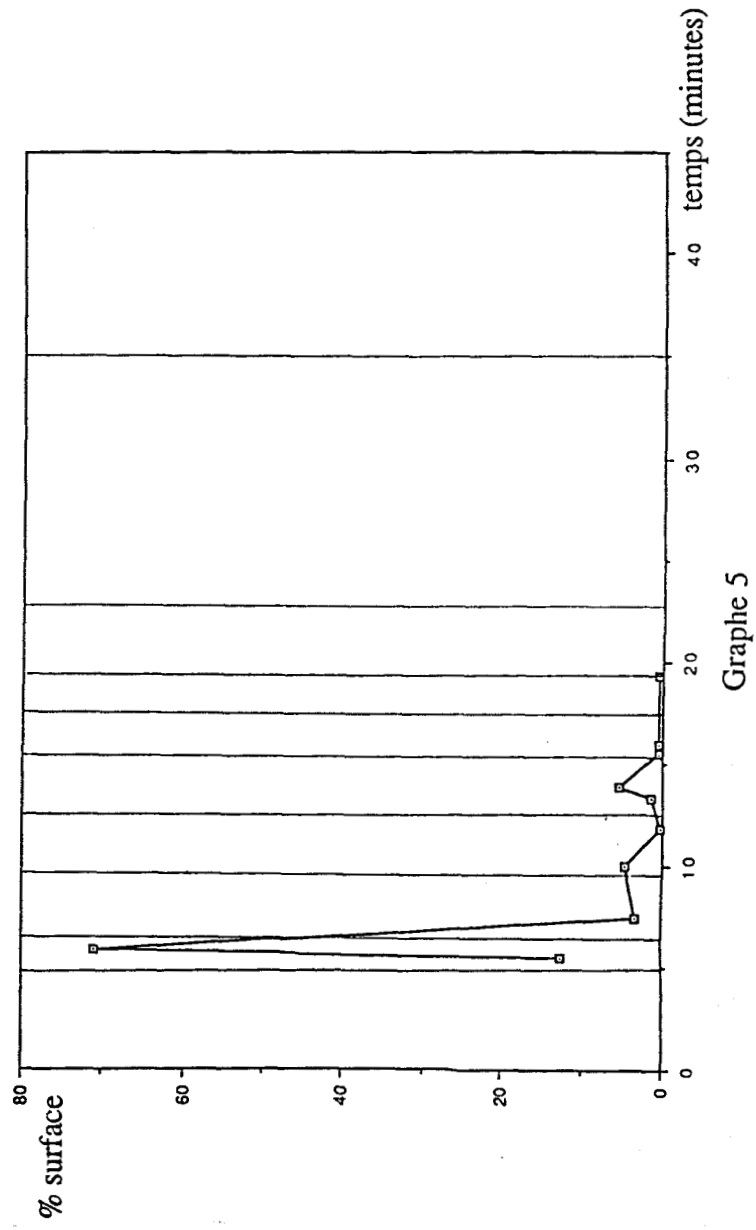
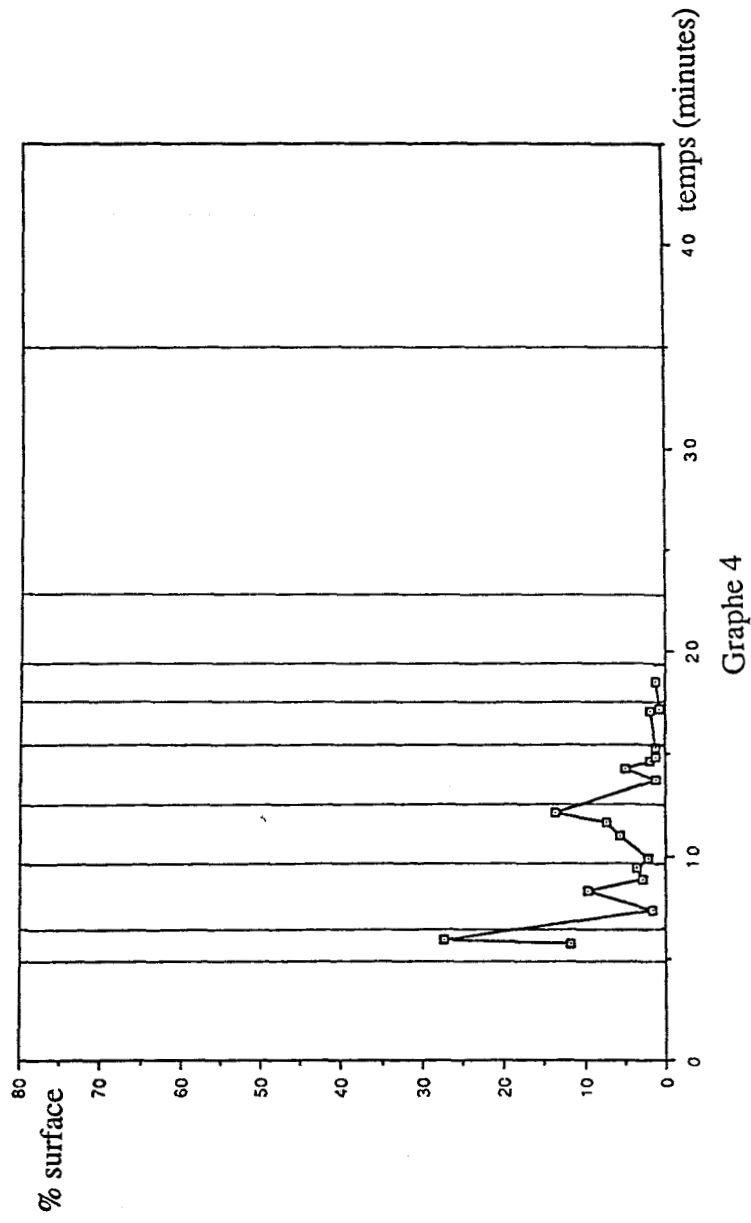
Nous avons de cette façon, par comparaison des pics et de leur surface, localisé les terminaisons acides, alcools et mixtes.



Graphe 2



Graphe 3



Par une comparaison poussée des chromatogrammes, nous avons remarqué que :

- les produits à extrémités alcools passent en premier,
- ceux à extrémités mixtes ensuite,
- et enfin ceux à extrémités acides.

L'explication peut être la suivante :

- nous travaillons en phase inverse, avec un éluant très polaire en début d'analyse. On peut s'attendre à avoir les composés plus polaires élués en premier. Mais notre solvant contient du THF, qui produit une inversion de l'ordre d'éluion attendu. Les produits moins polaires, c'est-à-dire les extrémités alcools, éluent donc en premier.(43)

Remarquons également que les pics se regroupent naturellement en massifs de pics. Les intervalles de temps où se situent ces massifs sont figurés sur les graphes 2 à 5 par des traits verticaux.

Grâce à l'étude faite précédemment sur les phtalates, nous en déduisons que les premiers pics correspondent aux premières condensations. Le premier massif de pics regroupe donc les premiers composés de la polycondensation et ainsi de suite jusqu'aux polycondensats les plus lourds.

V- Conclusion.

Nous avons mis au point une technique d'analyse par chromatographie liquide haute performance, grâce à la méthode simplex.

Les chromatogrammes obtenus sont représentatifs de la répartition du polyester, c'est-à-dire que les masses moléculaires faibles éluent au début de l'analyse, puis suivent un ordre croissant dans la durée de celle-ci.

Nous avons dès lors une méthode très fiable à notre disposition, qui nous permet de visualiser une empreinte des polyesters insaturés, et que nous allons pouvoir exploiter pleinement par la suite.

CHAPITRE IV

AMELIORATION DE SYNTHESES

DE POLYESTERS INSATURES

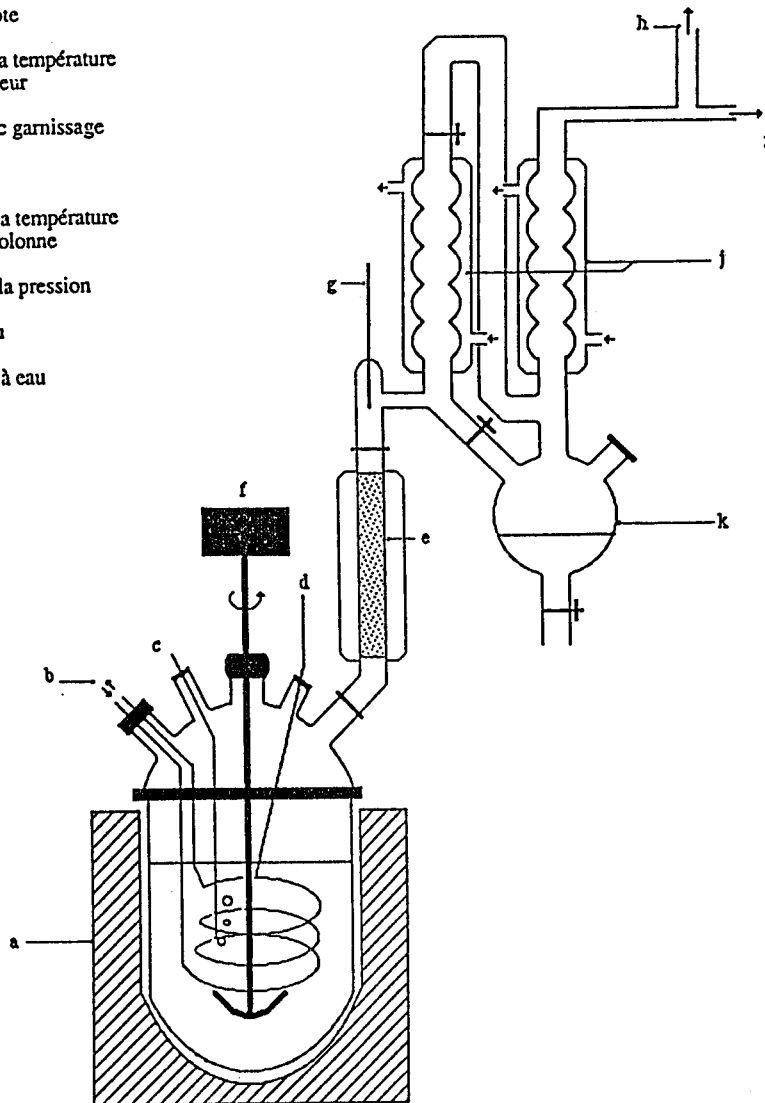
I- Description du matériel.

Nous avons effectué nos manipulations avec le montage décrit ci-dessous :

Schéma du montage :

LEGENDE :

- a chauffe réacteur
- b circulation d'eau froide
- c arrivée d'azote
- d contrôle de la température dans le réacteur
- e colonne avec garnissage
- f moteur
- g contrôle de la température en haut de colonne
- h contrôle de la pression
- i pompe à eau
- j réfrigérants à eau
- k recette



Cet appareillage est constitué d'un réacteur de un litre muni d'une calotte à cinq tubulures. La tubulure centrale permet l'introduction de la tige d'agitation, elle même reliée au moteur.

Les quatre autres tubulures permettent l'arrivée d'azote, la mise en place d'un thermocouple pour le contrôle de la température, la mise en place du système de refroidissement, et l'installation de la colonne. La colonne, avec garnissage Multiknit, est surmontée d'un thermomètre, et en liaison avec deux réfrigérants à boules, pour la condensation des vapeurs. Celles-ci sont récupérées dans une "recette" qui se situe à une extrémité des réfrigérants et munie d'un robinet pour recueillir les eaux de condensation. A l'autre extrémité des réfrigérants est installé le circuit de vide, avec un capteur pour le contrôle de la pression .

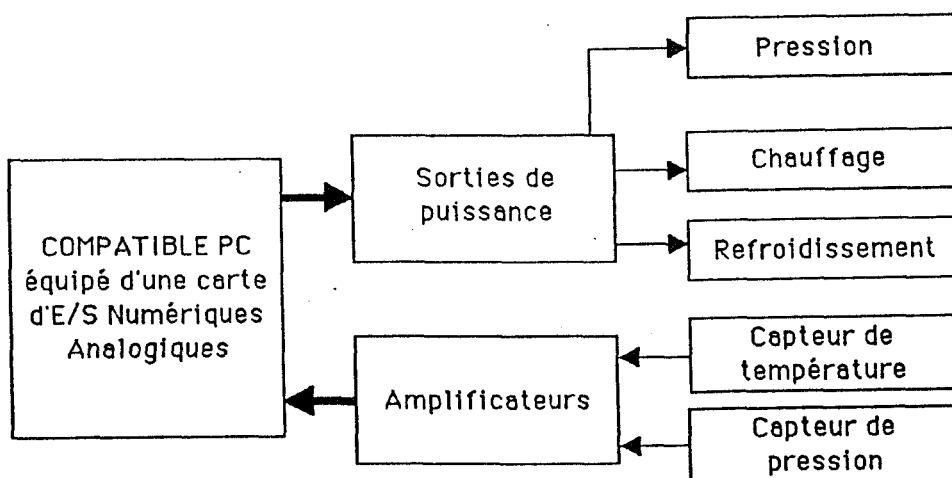
Le thermocouple et le capteur de pression sont reliés à l'interface, qui assure le relais avec l'ordinateur. Cet appareil est similaire à celui utilisé dans l'industrie et dans les laboratoires de recherches, pour les synthèses en réacteur d'un ou deux litres.

Nous nous sommes ensuite penchés sur la partie automate. Il nous fallait pour pouvoir piloter les synthèses :

- un ordinateur contenant des cartes numériques et analogiques
- une interface faisant le relais entre l'ordinateur et les différents capteurs utilisés : thermocouple, capteur de pression... Cette liaison est assurée par un RACK contenant des amplificateurs différentiels et des sorties de puissance.

Pour la mise au point de cette partie automate, nous avons fait appel à des électroniciens et automaticiens.

Schéma simplifié de l'automate :



Une fois le matériel en place, nous avons testé sa fiabilité, et la reproductibilité des synthèses.

II- Fiabilité du matériel.

Nous allons être amenés à effectuer de nombreuses synthèses successives, et surtout nous allons devoir les comparer entre elles. Pour que ces comparaisons aient un sens, et pour que l'on puisse en tirer les conclusions, nous allons tester la fiabilité de notre matériel.

Pour ce faire, nous effectuons une série de synthèses identiques dont nous comparons les résultats analytiques. Ces résultats ne doivent pas différer. Il est évident que toute synthèse donnant des réponses aléatoires ne peut être comparée à une autre.

Nous avons effectué dans un premier temps, des polycondensations sur des durées variant de 2 h 30 à 8 h 00, et nous avons comparé les courbes d'évolution de la température et de la pression suivantes : les courbes théoriques que nous désirons suivre et les courbes obtenues par le prélèvement de valeurs tout au long de la synthèse.

Les tableaux 4 et 5 donnent les profils théoriques que nous désirons reproduire et comparer :

Série 1 : les résines référencées 1, 2, 3, 4

durée h. mn.	température °C	pression cm Hg
0 h 00'	20	76
1 h 26'	183	76
1 h 34'	162	76
2 h 32'	183	76
4 h 06'	215	50
5 h 48'	215	50
6 h 10'	215	21
7 h 50'	215	21
8 h 00'	183	21

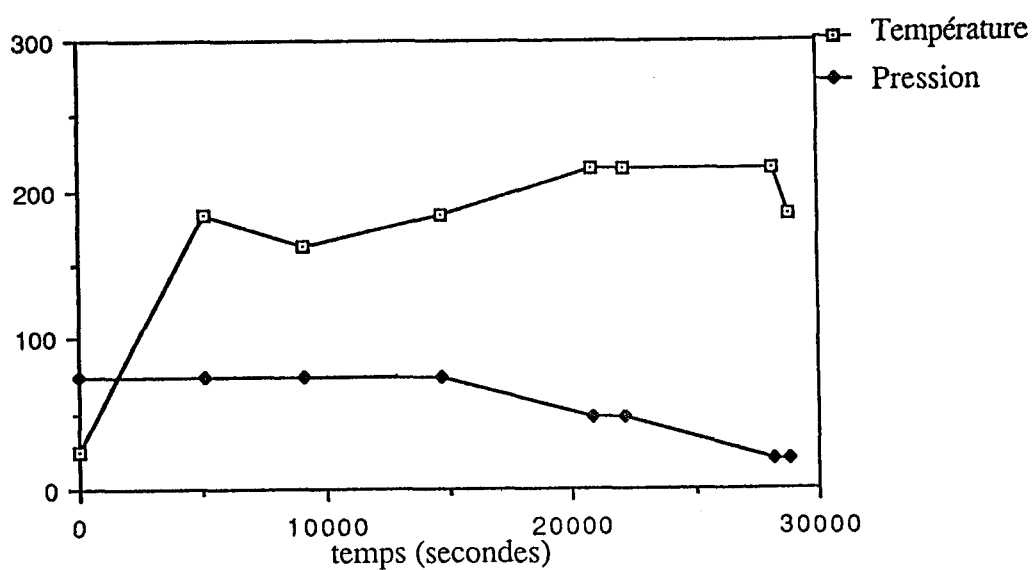
Tableau 4

Série 2 : les résines référencées 5, 6, 7

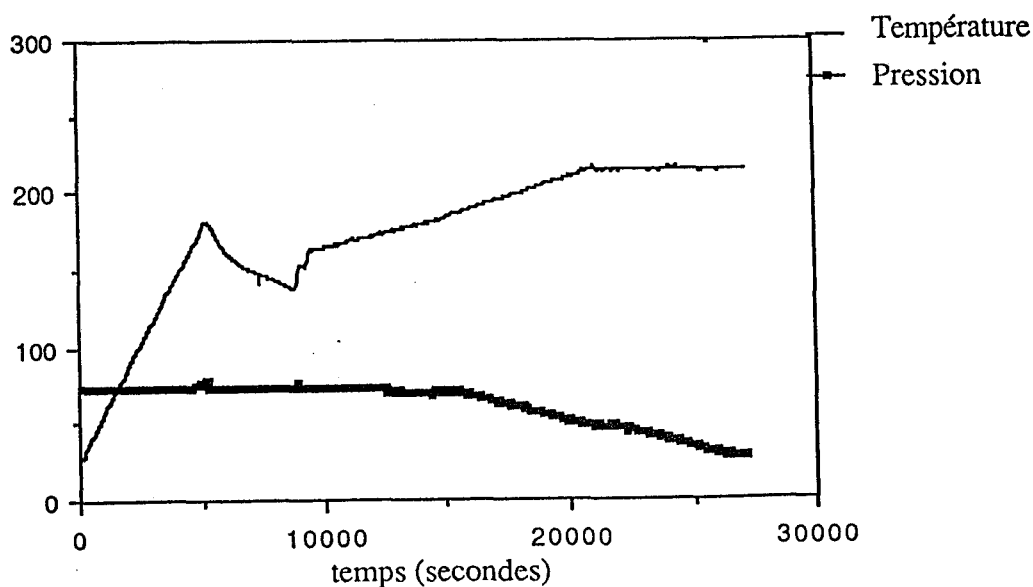
durée h. mn.	température °C	pression cm Hg
0 h 00'	25	76
0 h 45'	183	76
2 h 32'	183	76

Tableau 5

Les graphes 6 et 7 nous permettent de comparer les courbes théoriques et celles obtenues avec les valeurs relevées par l'ordinateur :



Graphe 6



Graphe 7

On remarque la précision de la régulation. Les courbes "température en fonction du temps" obtenues réellement ne s'éloignent pas de plus de deux degrés des courbes théoriques ce qui correspond à 1 % d'erreur. Cette précision n'est pas aussi pointue avec la régulation de la pression, mais reste tout de même très satisfaisante. L'écart maximum est de 1,5 cm Hg, soit 2 % d'erreur.

Puis nous avons comparé les résultats par les techniques analytiques suivantes :

- résonance magnétique nucléaire du proton
- chromatographie liquide à haute performance
- chromatographie par perméation de gel, qui nous permet de déterminer les masses moléculaires en nombre (Mn) et en poids (Mw).

Les tableaux 6 et 7 regroupent les résultats obtenus :

SERIE 1					
Référence de la résine	RMN proton		Chromatographie par perméation de gel		
	% F*	% O**	Mn	Mw	Mn/Mw
1	96,6	15,5	973	2139	2,20
2	96,9	13,9	1050	2100	2,00
3	83,8	13,5	1045	2153	2,06
4	90,2	14,0	1012	2230	2,20

Tableau 6

SERIE 2		
Référence de la résine	RMN proton	
	% F*	% O**
5	78,9	13,2
6	84,6	13,3
7	82,1	14,4

Tableau 7

- * % F : le pourcentage de fumarate dans l'échantillon est déterminé par le rapport $F/(F+M)$ où F représente le nombre de protons détectés à 7 ppm et M celui des protons détectés à 6,3 ppm.
- ** % O : le pourcentage de réaction d'Ordelt de l'échantillon est déterminé par le rapport $O/(F+M+O)$ où F et M sont décrits ci-dessus, et O représente le nombre de protons détectés à 2 ppm.

Nous remarquons que nos résultats se situent dans une fourchette resserrée :

- moins de 10 % de décalage pour la RMN.
- moins de 5 % de décalage pour la GPC.
- quant à la chromatographie liquide, nous n'observons qu'un faible écart de l'ordre de quelques pourcents sur la surface des pics.

Conclusion.

Les pourcentages d'erreurs que nous observons sont dans une limite très acceptable.

Nous pouvons donc affirmer que les manipulations sont suffisamment reproductibles, et que leurs analyses sont comparables.

Nous en concluons donc que le système de régulation est fiable.

Partant de ces bases pour effectuer les synthèses suivantes, nous pouvons en toute sécurité entamer l'optimisation par le simplex.

III- Exploitation des chromatogrammes.

Notre outil de contrôle est toujours la chromatographie liquide haute performance. Nous devons donc déterminer une réponse par rapport à nos chromatogrammes. En effet, les analyses des polyesters étant au point, il nous faut un moyen d'exploiter les chromatogrammes.

Par l'observation de l'allure générale de ces chromatogrammes, nous avons effectué des regroupements des pics par massifs plus ou moins distincts.

Nous avons cherché à savoir de quelle façon se regroupaient ces pics, quelle en était la raison, et si nous pouvions exploiter à notre avantage ce

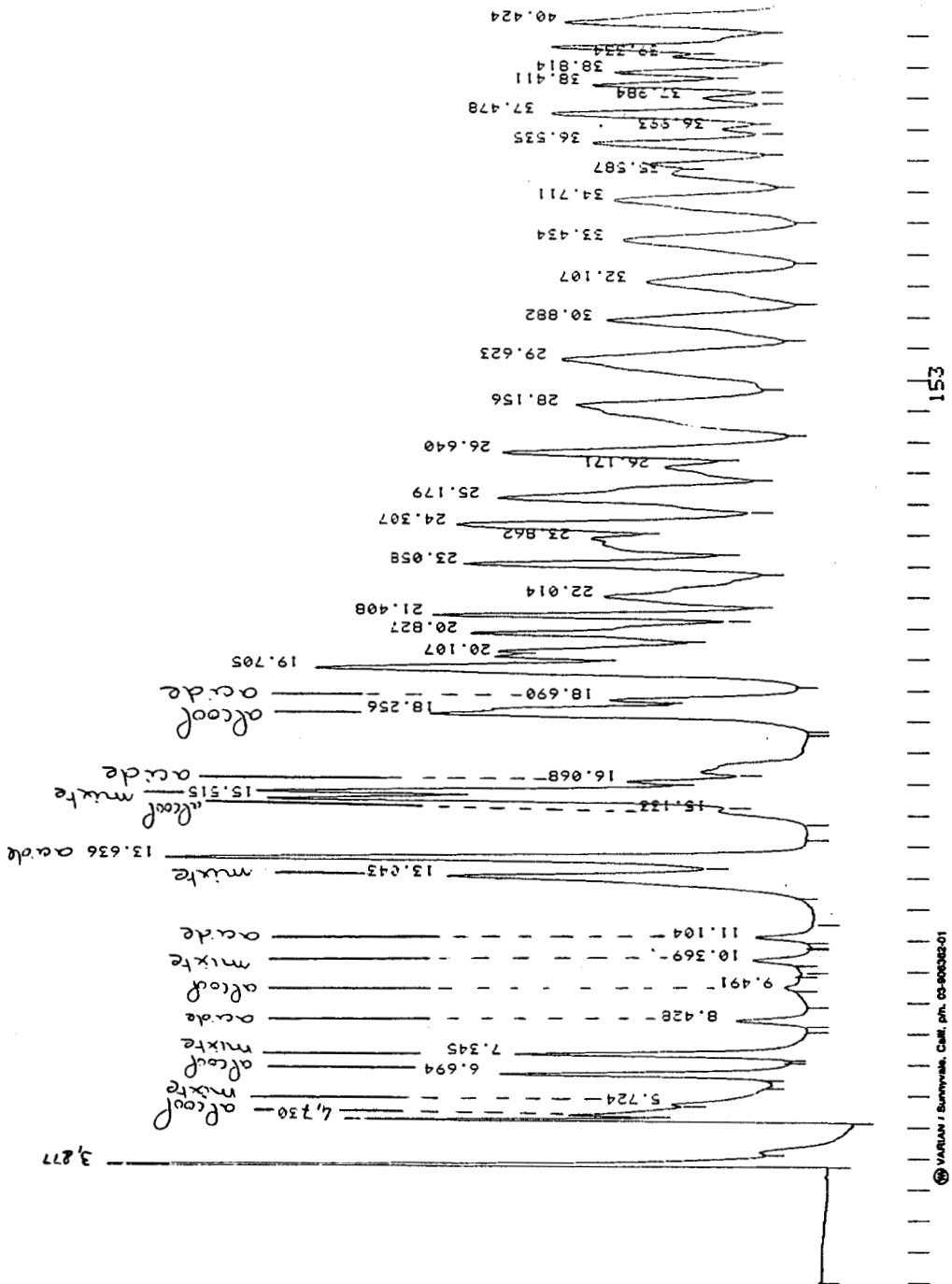
découpage automatique.

Les synthèses ont été orientées pour attribuer les pics aux produits

de la polycondensation.

La comparaison de chromatogrammes de polyesters à extrémités acides majoritaires et ceux à extrémités alcools majoritaires, nous amène à attribuer

les différents pics comme indiqué sur le chromatogramme 7.



Il nous a paru judicieux de regrouper les pics en massifs de pics, comprenant des composés à extrémités alcool, mixte et acide. Ce découpage du chromatogramme nous permet de regrouper en un seul massif les masses moléculaires voisines.

Nous avons pris soin d'éliminer les pics élués pendant les premières minutes, et de limiter le temps d'analyse à 35 minutes. En effet, on retrouve dans les premières minutes du chromatogramme des pics qui apparaissent aussi dans le chromatogramme témoin. De plus, les pics élués après 35 minutes d'analyse sont difficilement exploitables, car ils sont moins bien résolus.

Dans le cas de la synthèse du maléate-fumarate de diéthylène glycol, nous avons regroupé les massifs comme suit :

massif 0 : de 0 à 4,8 minutes
massif 1 : de 4,8 à 6,5 minutes
massif 2 : de 6,5 à 9,5 minutes
massif 3 : de 9,5 à 12,5 minutes
massif 4 : de 12,5 à 15,5 minutes
massif 5 : de 15,5 à 17,5 minutes
massif 6 : de 17,5 à 19,5 minutes
massif 7 : de 19,5 à 23,0 minutes
massif 8 : de 23,0 à 35,0 minutes.

A chaque type de polyesters correspondent des séparations différentes. Les différents motifs, ou les éléments de la résine n'éluent pas forcément avec le même temps de rétention.

IV- Détermination de la réponse H.P.L.C.

Dans un premier temps, nous avons cherché à optimiser sur une polydispersité réduite, c'est-à-dire à favoriser l'augmentation de certains massifs par rapport aux autres.

Notre choix s'est porté sur les massifs 6 et 7, que nous désirons voir maximum.

Nous saurons alors si nous sommes en mesure de synthétiser des polyesters insaturés de masse moléculaire contrôlée par les paramètres de la réaction.

1) La réponse HPLC à optimiser.

Nous avons voulu donner une note à chaque chromatogramme, qui soit représentative de l'allure générale de celui-ci et se lise très facilement.

Nous disposons de la surface de chaque pic. Nous pouvons donc calculer la surface de chaque massif déterminé.

Nous rapportons à 100 % le total de toutes ces aires sur le chromatogramme, comprises entre 4,8 minutes et 35 minutes.

Nous allons les étudier et les utiliser pour construire la réponse à optimiser.

Faisons un premier groupe de massifs (A), comprenant les massifs 1, 2 et 3. Le groupe A sera représentatif du taux d'avancement de la polycondensation.

Les groupes suivants seront : B pour les massifs 4 et 5, C pour 6 et 7, et D pour 8.

Nous tentons de minimiser les groupes A, B et D, et d'augmenter le groupe C au maximum, afin d'obtenir un taux de transformation élevé, tout en limitant la polydispersité.

Notre priorité est d'obtenir un massif C maximal. La valeur du pourcentage de ce groupe sera placé en tête de la réponse.

Puisque nous devons minimiser les autres groupes, nous allons travailler avec les valeurs de pourcentage ôtées de cent. Soit : (100 - A) : représentatif du degré d'avancement de la réaction, (100 - B) : nous indiquera la quantité de masses intermédiaires présentes dans l'échantillon et (100 - D) : nous dira si nous avons des masses moléculaires supérieures à celles de l'optimum .

La seconde priorité que nous nous imposons est de limiter les masses moléculaires trop élevées, donc (100 - D) viendra en seconde position. Puis nous limiterons les masses intermédiaires (100 - B) en troisième place, et enfin nous mettrons à la fin de la réponse la valeur (100 - A).

Nous aurons alors une valeur de R :

$$R = C , (100 - D) (100 - B) (100 - A)$$

Grâce à cette méthode, nous allons essayer d'améliorer les synthèses existant dans l'industrie. Nous nous sommes donc penchés sur des manipulations de type industriel.

Nous avons simplifié certains paramètres avant d'envisager l'optimisation sur une synthèse plus complexe.

2) Limites expérimentales du simplex.

Industriellement, nous sommes limités par la température et la pression. Ces limites borneront le simplex que nous allons construire.

Il nous a donc paru judicieux de travailler avec des paramètres de pas importants, et de procéder par contractions successives afin de rejoindre l'optimum désiré. De cette façon nous gagnerons du temps, et nous serons certains d'être dans une zone à optimum.

V- Optimisation de synthèses.

1) Plage de polydispersité étroite.

a- Première optimisation.

Avant toute chose nous devons définir les paramètres que nous allons utiliser pour ce simplex. Les principales variables sont :

- la durée de la manipulation
- la température de départ
- la température en fin de manipulation
- la pression de départ
- la pression finale
- le rapport molaire des réactifs
- l'ordre d'introduction des réactifs.

Certaines de ces variables sont reliées entre elles.

Pour savoir quelles sont les variables que nous utiliserons, nous allons procéder par élimination.

Les bornes que nous indiquons dans les lignes qui vont suivre sont dictées par l'utilisation et l'application en industrie (23).

On fixe tout d'abord, le rapport molaire des produits à une valeur de 1,1, avec une erreur de 2 %.

La température de départ sera fixée entre 20 et 25°C.

La température maximale en fin de manipulation est fixé à 220 °C.

Quant à la pression, nous ne prenons en compte qu'une pression constante pour toute la durée de la manipulation, afin de réduire le nombre de variables à exploiter.

Les deux réactifs sont introduits en même temps dès le début de la manipulation. Des essais avec des introductions à différents moments ont été faits et n'ont pas fait apparaître de différence fondamentale.

Il nous reste donc les variables suivantes :

- durée de la manipulation
- température à atteindre
- pression durant la manipulation.

Calcul du simplex de base.

Les bornes des variables sont les suivantes :

La durée est fixée entre 0 heure 30 minutes et 7 heures.

La température finale est comprise entre 100 et 220 °C, et la pression entre 30 et 76 cm Hg.

Le simplex à variables réduites est représenté dans le tableau 8.

expérience	durée t (sec.)	température T (°C)	pression P (cm Hg)
A	0	0	0
B	p	q	q
C	q	p	q
D	q	q	p

Tableau 8

Avec les valeurs suivantes pour p et q :

$$p = \frac{\sqrt{k+1} + k - 1}{k \cdot \sqrt{2}}$$

$$q = \frac{\sqrt{k+1} - 1}{k \cdot \sqrt{2}}$$

ce qui nous donne avec les variables réelles, les résultats présentés au tableau 9.

expérience	durée t (sec.)	température T (°C)	pression P (cm Hg)
A	1800	100	76
B	$1800+p\Delta t$	$100+q\Delta T$	$76+q\Delta P$
C	$1800+q\Delta t$	$100+p\Delta T$	$76+q\Delta P$
D	$1800+q\Delta t$	$100+q\Delta T$	$76+p\Delta P$

Tableau 9

Le tableau 10 nous donne les valeurs obtenues après calcul.

expérience	durée t (sec.)	température T (°C)	pression P (cm Hg)	réponse R
A	1800	100,0	76,0	0,009901
B	23862	128,3	65,2	31,727386
C	7315	213,1	65,2	6,98027
D	7315	128,3	32,6	1,009110

Tableau 10

Nous résumons dans le tableau 11 la totalité de notre simplex, avec les valeurs des variables ainsi que les réponses obtenues.

Les expériences sont référencées selon les lettres de l'alphabet.

Nous allons utiliser une notation particulière pour résumer dans des tableaux nos simplex. Les abréviations et symboles utilisés sont :

- r.i. réseau initial
- s opération de symétrie
- e opération d'expansion
- c+ opération de contraction positive
- c- opération de contraction négative
- H.L. hors limite
- * le point remplace le point à éliminer
- ^ changement de direction

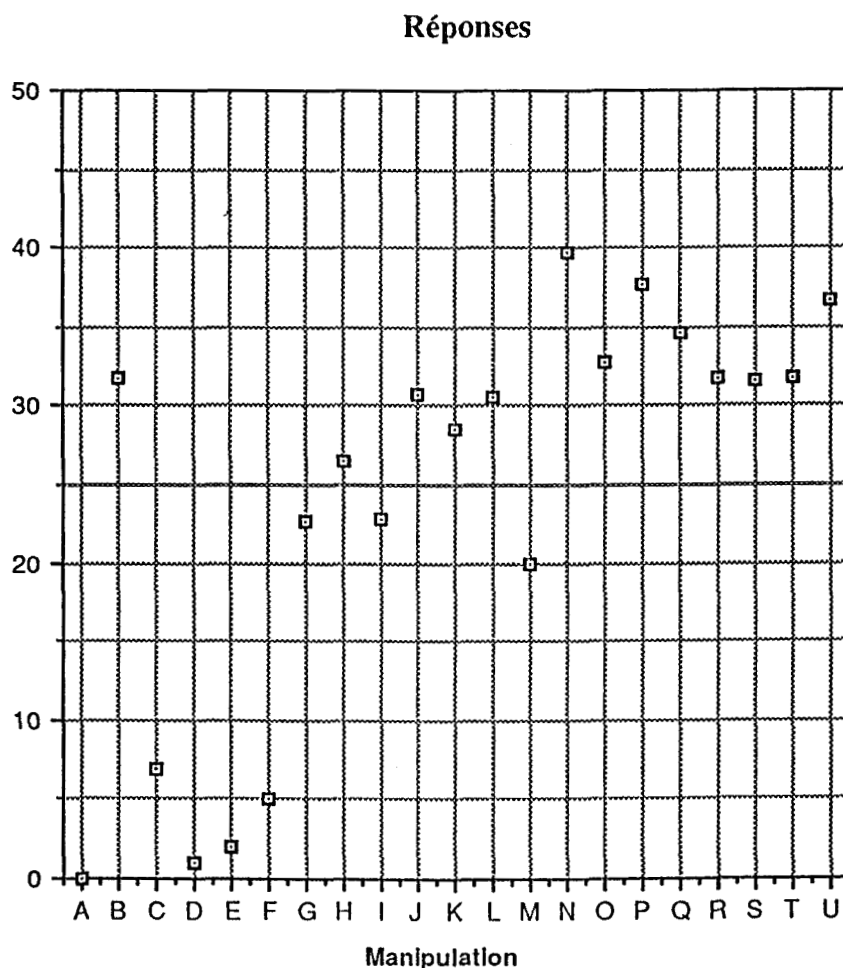
t (H. min. sec.)	T (°C)	P (cmHg)	Réponse	Expérience	Référence	classement
0 h 30' 00"	100,0	76	0,009110	1 ri	A	
2 h 01' 54"	213,1	63	31,727386	2 ri	B	
6 h 37' 42"	128,3	63	6,998027	3 ri	C	
2 h 01' 54"	128,3	32,6	1,009110	4 ri	D	A-D-C-B
6 h 37' 40"	213,1	29,7	0	s1 HL		
2 h 01' 55"	128,3	64,4	2,009012	5 c- 1*	E	D-E-C-B
5 h 05' 47"	184,8	94,3	0	s 4 HL		
2 h 47' 52"	142,4	48,0	5,008322	6 c- 4*	F	E-F-C-B
5 h 36' 24"	194,3	51,6	22,718170	7 s 5*	G	F-C-G-B
6 h 42' 48"	214,7	70,4	26,547993	8 s 6*	H	C-G-H-B
2 h 56' 22"	286,4	60,3	0	s 3 HL		
5 h 42' 22"	167,8	62,3	22,887262	9 c- 3*	I	G-I-H-B
4 h 01' 39"	202,8	78,9	0	s 7 HL		
5 h 12' 42"	196,4	58,4	30,737681	10 c- 7*	J	I-H-J-B
3 h 35' 54"	248,3	65,5	0	s 9 HL		
5 h 10' 45"	187,9	63,1	28,528789	11 c- 9*	K	H-K-J-B
1 h 34' 07"	183,6	52,7	30,647690	12 s 8*	L	K-L-J-B
0 h 41' 44"	207,5	52,9	19,876765	13 s 11	M	K-L-J-B
4 h 03' 30"	192,8	60,6	39,638096	14 c- 11*	N	L-J-B-N
5 h 57' 57"	217,9	68,7	32,768492	15 s 12*	O	J-B-O-N
2 h 49' 32"	219,5	69,7	37,617997	16 s 10*	P	B-O-P-N
6 h 32' 05"	207,0	69,6	34,667989	17 s 2*	Q	O-Q-P-N
2 h 58' 47"	195,0	64,7	31,767382	18 s 15	R	O-Q-P-N
5 h 13' 10"	212,2	67,7	31,657888	19 c- 15	S	O-Q-P-N
2 h 01' 54"	213,1	63,0	31,727386	20 s 17	T=B	O-Q-P-N
5 h 24' 32"	208,6	68,0	36,647897	21 c- 17*	U	O-U-P-N
2 h 13' 45"	196,0	63,6		22 s 15	V	

Tableau 11

Rappel des abréviations et symboles utilisés :

r.i.	réseau initial	c-	opération de contraction négative
s	opération de symétrie	H.L.	hors limite
e	opération d'expansion	*	le point remplace le point à éliminer
c+	opération de contraction positive	^	changement de direction

Le graphe 8 représente les réponses obtenues lors des différentes synthèses.



Graphe 8

Nous remarquons que seulement trois synthèses ont donné des réponses entre 35 et 40.

La décision d'arrêter là l'optimisation, vient du fait que nous retrouvons cinq fois de suite le même simplex (O-Q-P-N).

Nous pensons donc que l'évolution ne sera plus suffisamment importante pour continuer.

Nous arrivons à une synthèse ayant pour variables :

- durée de manipulation : 14610 secondes (soit 4 heures 03 minutes 30 secondes)
- température atteinte : 192,8 °C
- pression : 60,6 cm Hg.

En regroupant les pics en massifs, nous obtenons les pourcentages suivants :

massif 1 :	2 %
massif 2 :	1 %
massif 3 :	1 %
massif 4 :	10 %
massif 5 :	10 %
massif 6 :	25 %
massif 7 :	14 %
massif 8 :	37 %

Notre objectif est que les massifs 6 et 7 soient les plus importants par rapport à ceux du début, tout en contrôlant la progression des grosses molécules qui apparaissent au massif 8.

Ce compromis est donc atteint, avec une réponse, $R=39,63\ 80\ 96$, telle que nous l'avons définie plus haut.

Nous avons utilisé le simplexe de Nelder et Mead, donc un simplexe permettant d'éliminer la plus mauvaise réponse. Au total, nous avons utilisé 18 simplexes successifs.

Remarque : les simplexes 9 et 10 sont identiques. En effet, l'expérience réalisée après le simplexe 9 (manipulation M, obtenue par une opération symétrie), donne une réponse inférieure à la réponse qu'elle devait remplacer. Nous éliminons donc la manipulation M, et nous utilisons une opération de contraction négative pour obtenir la manipulation N.

Nous avons le même phénomène pour les simplexes 14, 15, 16, et 17. Pour les simplexes 14 et 15 : les réponses des manipulations effectuées sont inférieures à celles qui les précèdent. Nous faisons alors les opérations de symétrie et de contraction sur le second plus mauvais point, jusqu'à obtenir une réponse adéquate.

Cependant, la littérature nous indique une méthode mathématique, toujours dérivée de la méthode simplexe, mais convergeant plus vite vers l'optimum.

Nous allons donc tester cette méthode sur les synthèses qui nous intéressent. Il s'agit du simplexe "Multimove" de Hendrix (31).

b- Deuxième optimisation.

Les paramètres que nous allons utiliser sont les mêmes que précédemment.

Par contre, nous allons envisager un autre type d'évolution pour notre simplexe.

La méthode utilisée est celle de Hendrix : le simplexe "multimove".

Celle-ci consiste à regrouper en deux groupes les réponses et à éliminer plusieurs points à la fois .

Nous travaillons avec trois variables, donc nos simplexes sont composés de quatre synthèses. Il faudra considérer les groupes possibles suivants :

Groupe 1 : une bonne réponse et trois mauvaises.

Groupe 2 : deux bonnes réponses et deux mauvaises.

Groupe 3 : trois bonnes réponses et une mauvaise.

Dans chaque cas, nous calculons les écarts des réponses par rapport à la moyenne de chaque groupe.

Nous retiendrons le cas où cet écart sera le plus élevé.

L'évolution se fera comme suit :

- élimination des points à mauvaises réponses.
- calcul du symétrique de chaque mauvais point par rapport à un centre de gravité.

Ce centre de gravité est la moyenne des points à bonnes réponses.

Le simplexe se fait ensuite comme le simplexe de Nelder et Mead, et subit des expansions et contractions.

Dans un premier temps, nous reprenons la réponse précédente pour tester la meilleure méthode, et ainsi pouvoir comparer celles que nous utilisons à la précédente.

La réponse à optimiser est la même, ainsi que le simplexe de base.

Nous regroupons dans le tableau 12 les résultats de nos simplexes.

manip.	réponse	classement	1 B - 3 M	2 B - 2 M	3 B - 1 M
1	0,009901	M	$\bar{B}=31,727386$	$\bar{B}=19,362706$	$\bar{B}=13,244840$
2	31,727386	B	$\bar{M}=2,672346$	$\bar{M}=0,509506$	$\bar{M}=0,009901$
3	6,998027	M	Dif.=29,05504	Dif.=18,8532	Dif.=13,234939
4	1,009110	M	*		
2	31,727386	B	$\bar{B}=31,727386$	$\bar{B}=29,307326$	$\bar{B}=28,160771$
5	25,867663	M	$\bar{M}=26,180701$	$\bar{M}=25,827419$	$\bar{M}=25,787176$
6	26,887266	M	Dif.=5,546685	Dif.=3,479907	Dif.=2,373595
7	25,787176	M	*		
2	31,727386	B	$\bar{B}=35,687790$	$\bar{B}=34,727538$	$\bar{B}=33,727486$
8	35,687790	B	$\bar{M}=31,104048$	$\bar{M}=29,772429$	$\bar{M}=27,817472$
9	33,767287	B	Dif.=4,583742	Dif.=4,955109	Dif.=5,910014
10	27,817472	M			*
2	31,727386	M	$\bar{B}=35,687790$	$\bar{B}=34,727538$	$\bar{B}=34,064350$
8	35,687790	B	$\bar{M}=32,744217$	$\bar{M}=32,232683$	$\bar{M}=31,727386$
9	33,767287	M	Dif.=2,943573	Dif.=2,494855	Dif.=2,336964
11	32,737980	M	*		
8	35,687790	B	$\bar{B}=35,687790$	$\bar{B}=35,217836$	$\bar{B}=34,734316$
12	32,628288	M	$\bar{M}=33,714483$	$\bar{M}=33,197787$	$\bar{M}=32,628288$
9	33,767287	B	Dif.=1,973307	Dif.=2,020049	Dif.=2,106028
13	34,747882	B			*
8	35,687790	B	$\bar{B}=35,687790$	$\bar{B}=35,687691$	$\bar{B}=35,374420$
9	33,767287	M	$\bar{M}=34,734253$	$\bar{M}=34,257584$	$\bar{M}=33,767287$
13	34,747882	B	Dif.=0,953537	Dif.=1,430107	Dif.=1,607133
14	35,687592	B			*
8	35,687790	B	$\bar{B}=35,687790$	$\bar{B}=35,687691$	$\bar{B}=35,374420$
13	34,747882	M	$\bar{M}=35,041216$	$\bar{M}=34,718033$	$\bar{M}=34,688185$
14	35,687592	B	Dif.=0,646574	Dif.=0,969658	Dif.=0,686235
15	34,688185	M		*	

Tableau 12

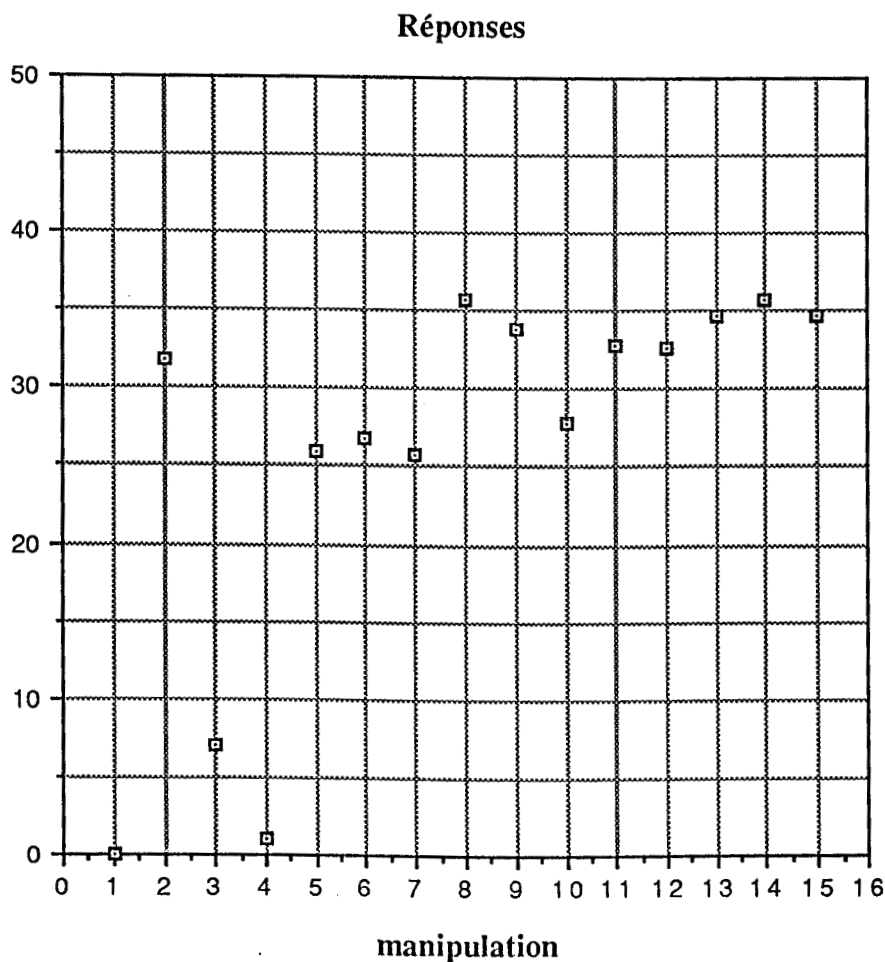
\bar{B} représente la moyenne des bonnes réponses, \bar{M} celle des mauvaises et Dif. la différence ($\bar{B} - \bar{M}$).

Le premier groupe est noté 1B - 3M, le second 2B - 2M et le troisième 3B - 1M.

L'astérisque indique le groupe retenu pour poursuivre les calculs.

Remarque : au simplex 5, nous avons remis la manipulation 9 dans le tableau alors qu'elle devait être éliminée. En effet la synthèse qui devait la remplacer donnait une réponse inférieure à celle du n° 9.

Le graphe 9 reprend les réponses des différentes manipulations de ce simplex :



Graphe 9

Nous avons une réponse optimale pour la manipulation 8, avec une réponse à 35,68 77 90. Nous n'avons pas égalé la précédente réponse malgré le fait que nous ayons la même réponse à optimiser. Nous sommes sûrement sur une zone optimale : il arrive parfois qu'une réponse ait plusieurs maxima, donc plusieurs zones à optimiser.

Nous avons trois solutions :

- nous arrêtons le simplex en considérant l'optimisation terminée.
- nous persévérons, en espérant passer vers une zone à maximum plus important.
- nous reprenons un nouveau simplex depuis le début.

La troisième solution ne nous paraît pas adaptée, car nous voulons garder le même simplex de base afin de comparer les deux méthodes.

En confrontant deux à deux les pourcentages obtenus précédemment et ceux que nous avons ici, nous estimons les différences acceptables.

Nous abandonnons alors la deuxième solution au profit de la première.

Les conditions de cette manipulation 8 sont :

- durée : 1 heure 38 minutes
- température à atteindre : 184,9 °C
- pression de travail : 66,3 cm Hg.

Le chromatogramme donne le résultat suivant :

massif 1 :	5 %
massif 2 :	3 %
massif 3 :	2 %
massif 4 :	12 %
massif 5 :	11 %
massif 6 :	10 %
massif 7 :	25 %
massif 8 :	32 %

Le tableau 13 regroupe les valeurs des différents paramètres des synthèses.

manipulation	temps (H. min. sec.)	température (° C)	pression (cm H)	opération
1	0 h 30' 00"	100,0	76,0	r i
2	2 h 01' 54"	213,1	63,0	r i
3	6 h 37' 42"	128,3	63,0	r i
4	2 h 01' 54"	128,3	32,6	r i
5	1 h 15' 57"	156,6	69,5	5 c- 1 *
6	4 h 19' 48"	170,8	63,0	6 c- 3 *
7	2 h 01' 54"	170,7	47,8	7 c- 4 *
8	1 h 38' 54"	184,9	66,3	8 c- 5 *
9	3 h 10' 51"	192,0	63,0	9 c- 6 *
10	2 h 01' 54"	191,9	55,4	10 c- 7 *
11	2 h 32' 32"	201,5	72,8	11 s 10 *
12	1 h 50' 24"	199,0	64,7	12 c- 2 *
13	2 h 05' 43"	193,2	69,6	13 c- 11 *
14	2 h 46' 36"	181,0	67,9	14 s 12 *
15	1 h 09' 57"	180,8	72,8	15 s 9 *

Tableau 13

Rappel des abréviations et symboles utilisés :

r.i.	réseau initial	c-	opération de contraction négative
s	opération de symétrie	H.L.	hors limite
c	opération d'expansion	*	le point remplace le point à éliminer
c+	opération de contraction positive	^	changement de direction

Conclusion.

Nous avons réduit considérablement le nombre de simplex utilisés dans cette seconde optimisation par rapport à la première. Le nombre de manipulations a donc également diminué. Il est passé de 21 pour le premier simplex à 16 pour le second.

Ce type de simplex est surtout avantageux pour des réponses longues à obtenir.

Ici, nous avons gagné du temps par rapport aux précédentes expériences (environ 24 à 30 heures), ce qui n'est pas négligeable.

Nous gardons donc ce type de simplex pour l'optimisation suivante.

2) Plage de polydispersité large.

Nous venons de voir que l'optimisation de synthèse sur des plages de polydispersité étroites était possible. Nous pouvons nous poser la question de savoir si le même genre de travail est possible avec une large plage de polydispersité. Nous désirons avoir un chromatogramme ayant des massifs de surface équivalente.

Cependant, il faut veiller aussi à ce que nous ayons un certain degré d'avancement de la réaction.

En résumé : les massifs 1 et 2 doivent être minimisés, les massifs 3 à 8 doivent avoir des valeurs proches les unes des autres.

Pour calculer la réponse, nous allons avoir recours aux moyennes et aux écarts par rapport à ces moyennes.

Soit A la moyenne des massif 1 et 2.

Soit B la moyenne des massifs 3 à 8.

Calculons la somme S des écarts des massifs 3 à 8, par rapport à B.

On pose : $C=S/6$, ce qui donne la moyenne des écarts par rapport à la moyenne.

La valeur de C nous indiquera si les massifs sont de même niveau ou pas. C est égal à zéro quand tous les massifs sont égaux.

Or, nous désirons optimiser avec un maximum à 100 ; nous utiliserons donc la valeur $(100 - C)$.

Nous allons faire intervenir A, afin de rapporter la valeur $(100 - C)$ sur la totalité du chromatogramme et de mieux comparer les valeurs.

Nous arrivons à la réponse suivante :

$$\text{La réponse sera : } \frac{100 - C}{1 + A}$$

L'avancement de la réaction sera le facteur le plus important. La régularité des autres massifs vient ensuite. Donc le simplex tendra à minimiser dans un premier temps les massifs 1 et 2, puis en second lieu à équilibrer les suivants.

Le simplex de base est toujours identique à celui utilisé précédemment.

Le tableau 14 regroupe les différentes étapes de l'optimisation que nous avons effectuée.

\bar{B} représente la moyenne des bonnes réponses, \bar{M} celle des mauvaises et Dif. la différence ($\bar{B} - \bar{M}$).

Le premier groupe est noté 1B - 3M, le second 2B - 2M et le troisième 3B - 1M.

L'astérisque indique le groupe retenu pour poursuivre les calculs.

manipulation	réponse	classement	1 B - 3 M	2 B - 2 M	3 B - 1 M
1	1,97	M	$\bar{B}=14,44$	$\bar{B}=8,80$	$\bar{B}=6,62$
2	14,44	B	$\bar{M}=2,47$	$\bar{M}=2,13$	$\bar{M}=1,97$
3	3,15	M	Dif.=11,97	Dif.=6,67	Dif.=4,65
4	2,28	M	*		
2	14,44	B	$\bar{B}=17,66$	$\bar{B}=16,05$	$\bar{B}=14,52$
5	6,31	M	$\bar{M}=10,74$	$\bar{M}=8,89$	$\bar{M}=6,31$
6	11,47	B	Dif.=6,92	Dif.=7,16	Dif.=8,21
7	17,66	B			*
2	14,44	M	$\bar{B}=31,00$	$\bar{B}=24,33$	$\bar{B}=21,03$
6	11,47	M	$\bar{M}=14,52$	$\bar{M}=25,91$	$\bar{M}=11,47$
7	17,66	M	Dif.=16,48	Dif.=1,58	Dif.=9,56
8	31,00	B	*		
8	31,00	B	$\bar{B}=36,04$	$\bar{B}=33,52$	$\bar{B}=28,36$
9	18,05	M	$\bar{M}=22,24$	$\bar{M}=17,86$	$\bar{M}=17,66$
10	36,04	B	Dif.=13,80	Dif.=15,66	Dif.=10,70
7	17,66	M		*	
8	31,00	M	$\bar{B}=46,36$	$\bar{B}=41,20$	$\bar{B}=38,17$
10	36,04	M	$\bar{M}=33,05$	$\bar{M}=31,56$	$\bar{M}=31,00$
12	32,11	M	Dif.=13,31	Dif.=9,64	Dif.=7,17
13	46,36	B	*		
13	46,36	B	$\bar{B}=47,34$	$\bar{B}=46,85$	$\bar{B}=43,56$
14	47,34	B	$\bar{M}=39,79$	$\bar{M}=36,51$	$\bar{M}=36,04$
10	36,04	M	Dif.=7,55	Dif.=10,34	Dif.=7,52
15	36,98	M		*	
13	46,36	B	$\bar{B}=47,34$	$\bar{B}=46,85$	$\bar{B}=46,36$
14	47,34	B	$\bar{M}=43,32$	$\bar{M}=41,81$	$\bar{M}=38,16$
16	38,16	M	Dif.=4,02	Dif.=5,04	Dif.=8,20
17	45,45	B			*
13	46,36	B	$\bar{B}=47,34$	$\bar{B}=47,09$	$\bar{B}=46,85$
14	47,34	B	$\bar{M}=46,22$	$\bar{M}=45,91$	$\bar{M}=45,45$
17	45,45	M	Dif.=1,12	Dif.=1,18	Dif.=1,40
18	46,84	B			*

manipulation	réponse	classement	1 B - 3 M	2 B - 2 M	3 B - 1 M
13	46,36	M	$\bar{B}=47,34$	$\bar{B}=47,09$	$\bar{B}=46,85$
14	47,34	M	$\bar{M}=46,46$	$\bar{M}=46,27$	$\bar{M}=46,17$
18	46,84	B	Dif.=0,84	Dif.=0,82	Dif.=0,68
19	46,17	M	*		
14	47,34	B	$\bar{B}=47,34$	$\bar{B}=47,31$	$\bar{B}=47,04$
20	46,50	M	$\bar{M}=46,74$	$\bar{M}=46,48$	$\bar{M}=46,45$
21	47,28	B	Dif.=0,60	Dif.=0,83	Dif.=0,59
22	46,45	M		*	

Tableau 14

L'optimisation s'arrête là, car nous retrouvons le même meilleur point cinq fois de suite. Nous avons eu au total 23 manipulations, et 10 simplex.

Remarque : la manipulation 11 n'apparaît pas dans ce tableau. En effet, la réponse obtenue étant inférieure à celle du point à remplacer (manipulation 7), nous avons gardé dans le simplex 4 la manipulation 7.

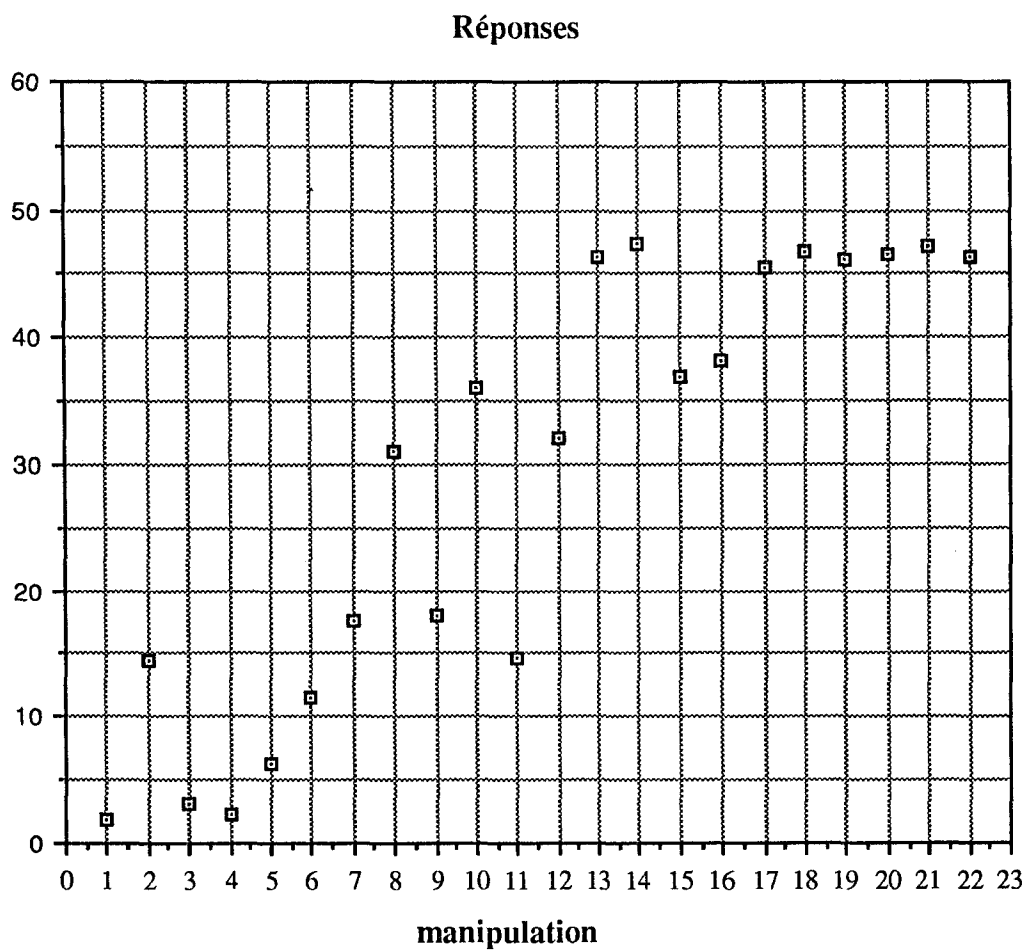
La meilleure synthèse pour ce type de réponse est la manipulation 14, qui présente les variables suivantes :

- durée : 4 heures 54 minutes
- température à atteindre : 215,9 °C
- pression de travail : 49,1 cm Hg.

Le tout avec une réponse de 47,34, ce qui correspond à des massifs ayant les pourcentages de surface suivants :

- massif 1 : 1 %
- massif 2 : 1 %
- massif 3 : 16 %
- massif 4 : 17 %
- massif 5 : 5 %
- massif 6 : 12 %
- massif 7 : 18 %
- massif 8 : 30 %

Le graphe 10 représente les réponses obtenues :



Graphe 10

Les simplex successifs ont rapidement évolué ; nous remarquons que les dernières synthèses ont des réponses comprises entre 45 et 50, ce qui tend à prouver que nous sommes dans la zone optimale.

Les paramètres des manipulations effectuées lors de ce simplex sont récapitulés dans le tableau 15.

manipulation	temps (H. min. sec.)	température (° C)	pression (cm Hg)	opération
1	0 h 30' 00"	100,0	76,0	r i
2	2 h 01' 54"	213,1	63,0	r i
3	6 h 37' 42"	128,3	63,0	r i
4	2 h 01' 54"	128,3	32,6	r i
5	1 h 15' 57"	156,6	69,5	5 c- 1 *
6	4 h 19' 48"	170,7	63,0	6 c- 3 *
7	2 h 01' 54"	170,7	47,8	7 c- 4 *
8	4 h 19' 48"	213,2	46,3	8 s 5 *
9	6 h 37' 44"	213,3	29,6	9 s 2 *
10	4 h 19' 49"	192,0	54,7	10 c- 6 *
11	3 h 10' 52"	192,0	47,1	11 c- 7
12	3 h 10' 52"	197,3	61,0	12 s 9 *
13	5 h 28' 47"	218,6	51,9	13 c+ 7 *
14	4 h 54' 18"	215,9	49,1	14 c- 8 *
15	4 h 19' 50"	208,0	56,5	15 c- 12 *
16	4 h 45' 42"	204,7	52,6	16 c- 10 *
17	4 h 45' 42"	212,7	53,5	17 c- 15 *
18	4 h 54' 18"	210,2	52,1	18 c- 16 *
19	5 h 25' 54"	217,1	48,5	19 s 17 *
20	4 h 19' 49"	213,2	46,3	20 s 13 *
21	4 h 54' 18"	218,8	47,6	21 c+ 18 *
22	4 h 22' 42"	214,7	49,7	22 s 19 *

Tableau 15

Rappel des abréviations et symboles utilisés :

r.i. réseau initial
s opération de symétrie
e opération d'expansion
c+ opération de contraction positive

c- opération de contraction négative
H.L. hors limite
* le point remplace le point à éliminer
^ changement de direction

Conclusion.

En dix simplex nous avons eu un optimum répondant à notre objectif. Nous avons réussi un compromis acceptable entre l'avancement de la polycondensation, qui se traduit par un début de chromatogramme minimal, et la régularité du reste du chromatogramme.

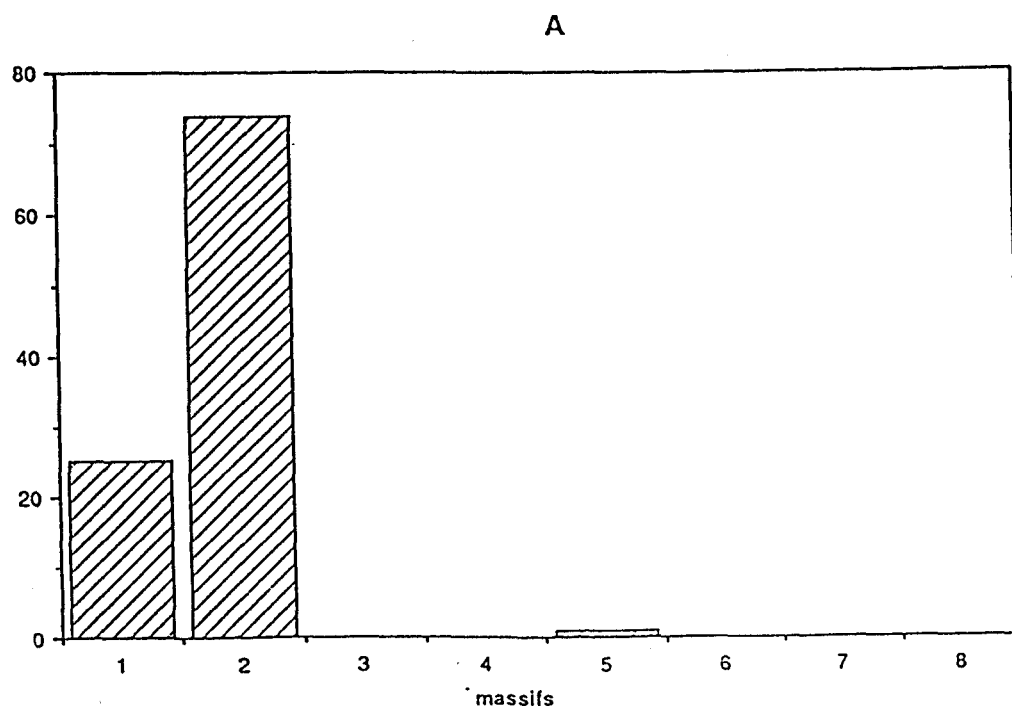
V- Conclusion.

Afin de mieux visualiser les réponses qui ont été obtenues lors des optimisations successives, nous représentons des histogrammes dont l'axe des abscisses correspond aux massifs de pics, et l'axe des ordonnées , aux pourcentages en surface de ces massifs.

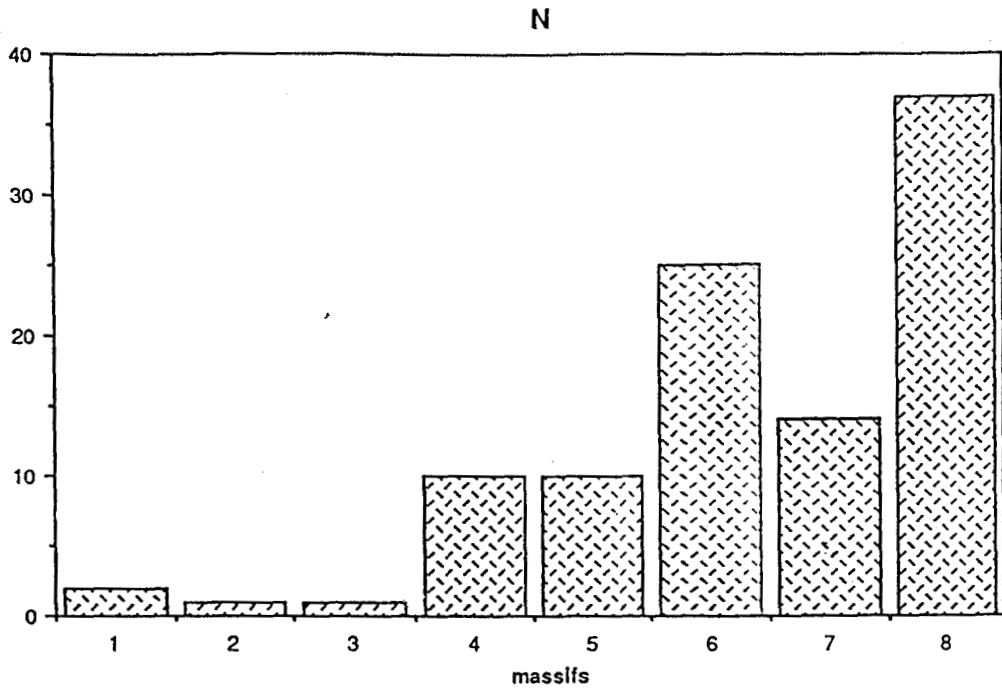
L'histogramme 1 représente la réponse la plus mauvaise, qui est commune aux trois simplex.

Les histogrammes 2, 3 et 4 représentent respectivement la meilleure réponse du premier simplex ($R=39,63\ 08\ 96$ référencée N), du second ($R = 35,68\ 77\ 90$ référencée II 8), et du troisième ($R = 47,34$ référencée III 14).

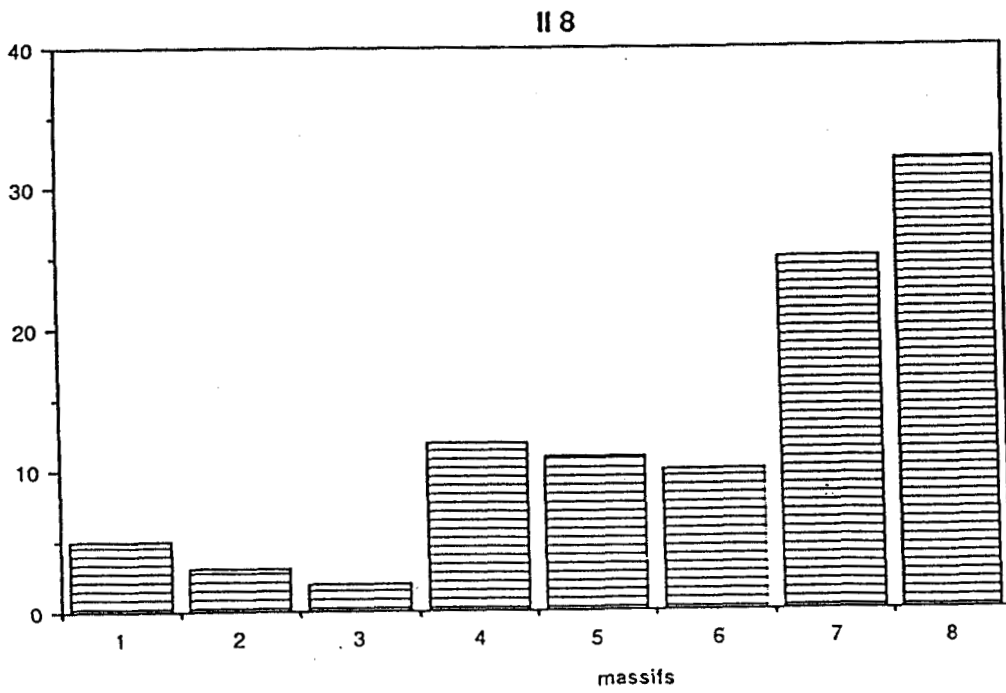
Nous avons ainsi réussi à atteindre l'objectif que nous nous étions fixé, c'est à dire synthétiser des polyesters insaturés dont nous pouvons contrôler la polydispersité.



Histogramme 1

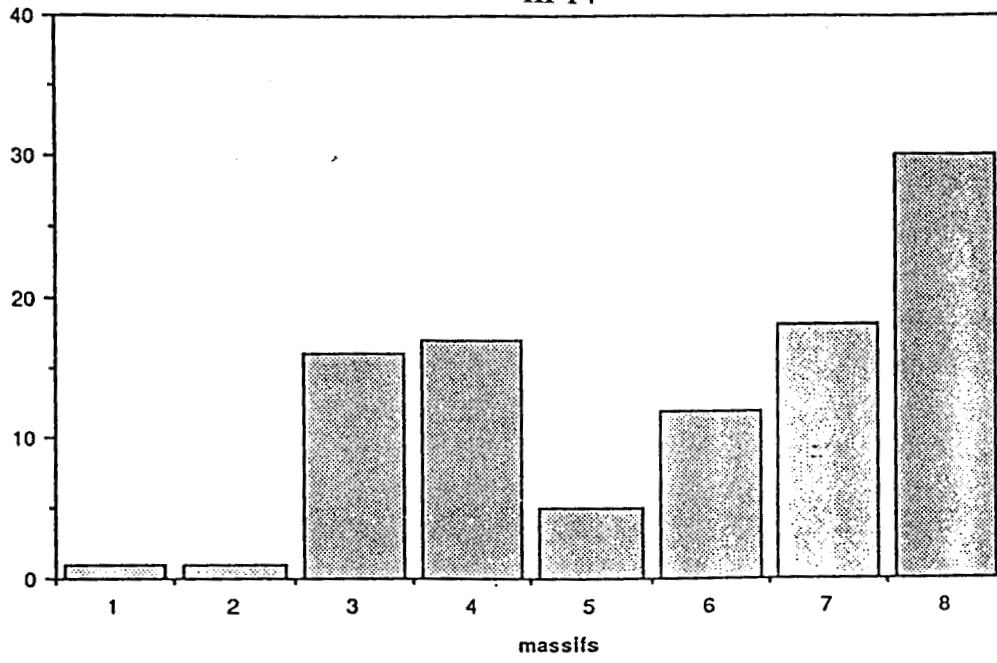


Histogramme 2



Histogramme 3

III 14



Histogramme 4

CHAPITRE V

METHODES ANALYTIQUES

I- Etude chromatographique.

Nous utilisons une colonne avec remplissage en phase inverse : il s'agit d'une phase stationnaire apolaire du type C18, utilisée avec une phase mobile polaire du type eau-acétonitrile ou eau-méthanol.

1) L'appareillage.

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un chromatographe VARIAN 5500 dont la commande par micro-ordinateur offre la possibilité de programmer dans le temps, indépendamment ou simultanément, le débit, la composition de la phase mobile, l'injection automatique de l'échantillon.

La phase stationnaire employée est constituée de groupes -Si-C18 greffés, et commercialisée sous le nom de colonne pour compression radiale : "8 NVC 18 4 μ ", en cartouche cylindrique de 8 mm de diamètre intérieur, et 100 mm de longueur.

Cette cartouche, aux parois légèrement flexibles, est insérée dans un module de compression radiale RCM 100, qui, exerçant une pression latérale uniforme, évite les chemins préférentiels le long des parois et les volumes vides, assurant ainsi une meilleure efficacité, une bonne reproductibilité et de meilleures séparations.

L'installation d'une précolonne peut être envisagée, celle-ci retenant les composés migrant peu, et qui risqueraient de dégrader et de boucher la colonne par accumulation.

Les composés à analyser présentent une absorbance en ultra-violet. Nous utilisons donc un détecteur U.V..

Le détecteur U.V. 50 VARIAN, à longueur d'onde variable est très sensible, et permet d'utiliser des échantillons dilués de 0,5 à 0,1 pour mille.

Le chromatogramme est obtenu par l'intermédiaire d'un enregistreur-intégrateur VISTA 402.

2) Méthodes chromatographiques.

a- Méthode "POLY I".

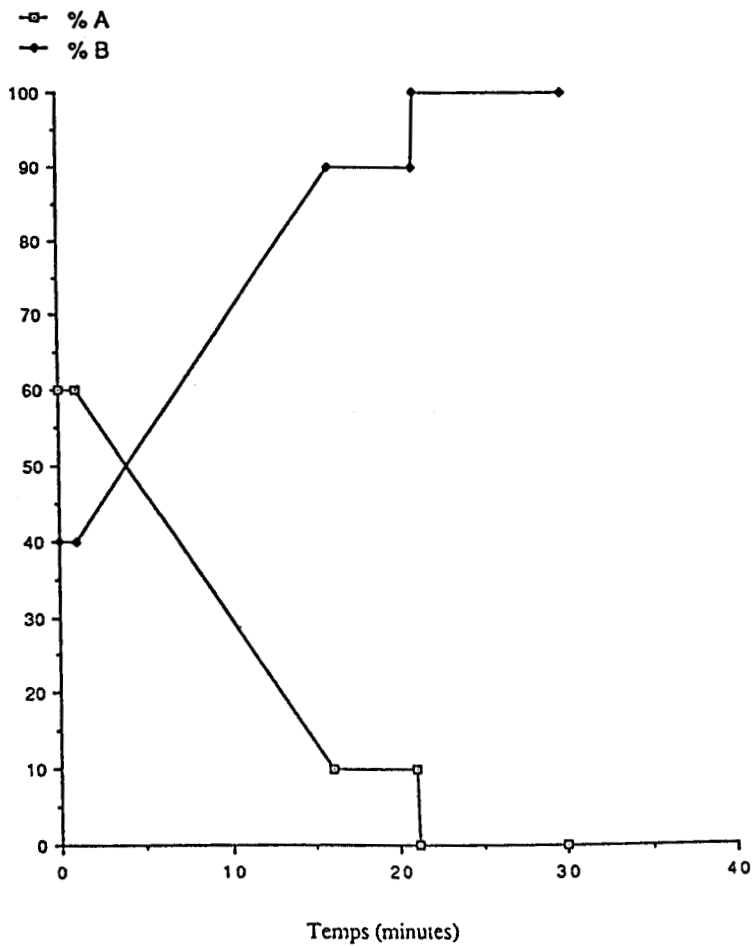
La méthode "POLY I" présente les gradients de solvant indiqués sur le graphe ci-dessous.

A représente le solvant eau acidifiée.
B représente le solvant méthanol.

Le débit est constant et fixé à 1,3 ml/mn.

La longueur d'onde de travail est à 254 nm.

Cette méthode est très bonne pour les phtalates, mais non utilisable pour les maléates-fumarates, la longueur d'onde étant non adaptée.



b- Méthode "POLY II".

La méthode "POLY II" présente les gradients de solvant indiqués sur le graphe ci-dessous.

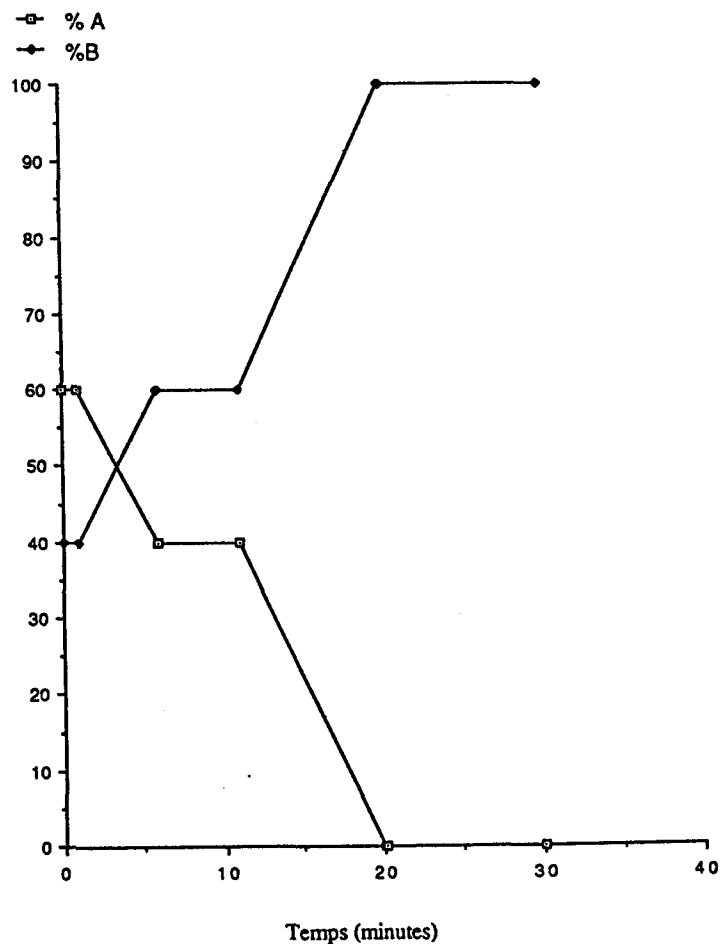
A représente le solvant eau acidifiée.

B représente le solvant acétonitrile.

Le débit de 1,0 ml/mn est constant jusqu'à 20 minutes, puis il passe à 2,0 ml/mn jusqu'à la fin de l'analyse.

La longueur d'onde de travail est fixée à 220 nm.

Cette méthode est correcte pour les maléates-fumarates. Les esters préparés avec le diéthylène glycol sont bien séparés. Par contre, les chromatogrammes des esters à base de propylène glycol peuvent être encore améliorés.



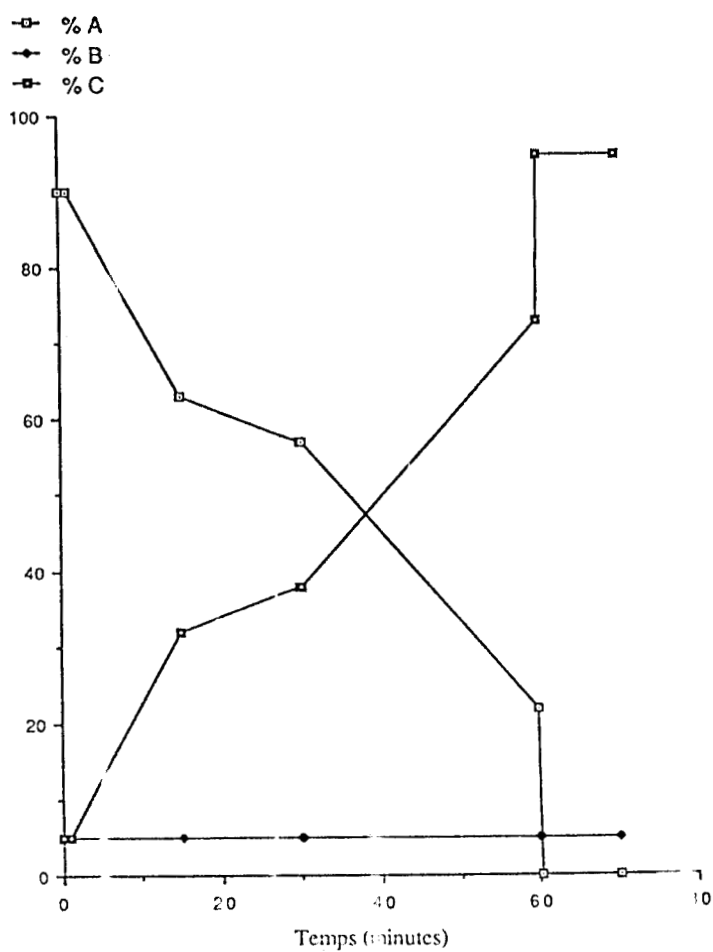
c- Méthode "POLY III".

La méthode "POLY III" présente les gradients de solvant indiqués sur le graphe ci-dessous.

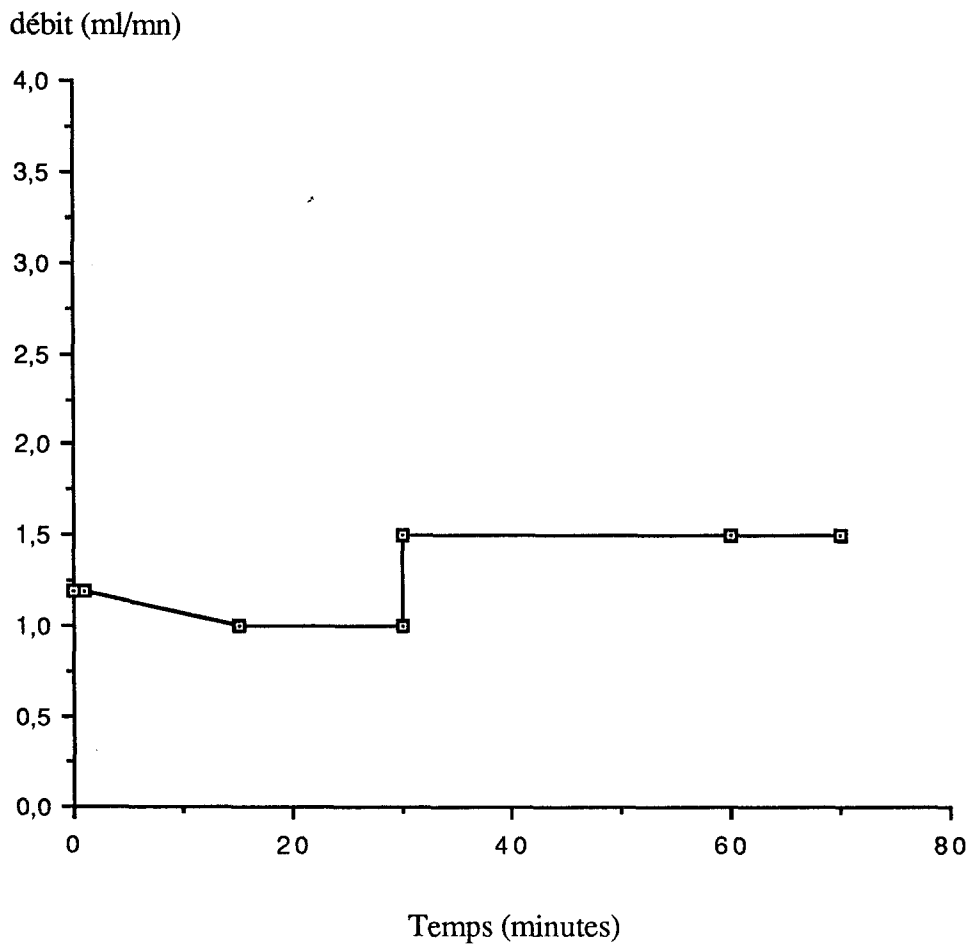
A représente le solvant eau acidifiée.

B représente le solvant tétrahydrofuranne.

C représente le solvant acétonitrile.



Le débit suit également un gradient :



La longueur d'onde de travail est fixée à 220 nm.

Cette méthode est celle que nous avons retenue pour analyser les polyesters insaturés qui nous intéressent. Grâce au THF, nous obtenons une séparation efficace.

II- Etude par résonance magnétique nucléaire.

1) L'appareillage.

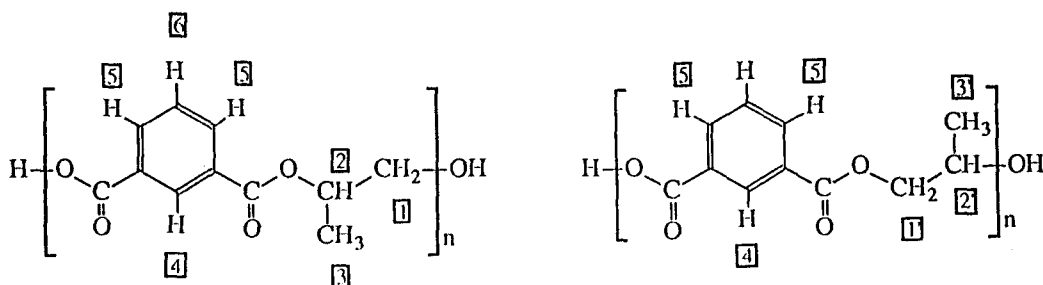
Les spectres R.M.N. ont été réalisés à l'aide d'appareils à transformée de Fourier BRUKER WP 60, WP 80 et AM 400 WB. Ce type d'appareils à l'avantage de procéder par accumulation du signal et permet de travailler sur une très petite quantité d'échantillon.

Afin de différencier les protons de l'échantillon des protons du solvant, il est nécessaire d'employer des solvants deutérés.

Nous avons utilisé le chloroforme deutéré dans la plupart des cas.

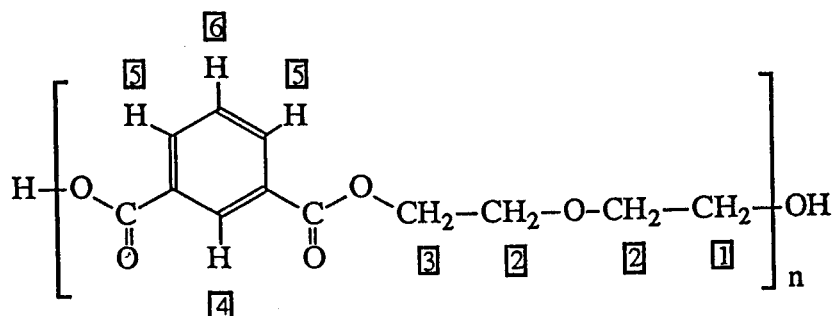
L'appareil utilise d'ailleurs la fréquence du deutérium comme référence interne.

2) Isophtalate de propylène glycol.



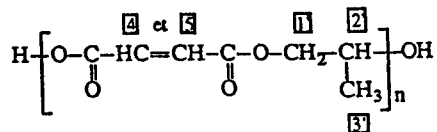
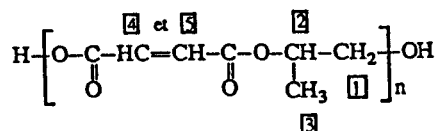
déplacements chimiques (ppm)	multiplicité	attribution
1,28	doublet	3
1,37	doublet	3'
3,80	doublet	1
4,20	doublet	1'
4,35	multiplet	2
5,30	multiplet	2'
7,50	multiplet	6
8,22	multiplet	5
8,70	multiplet	4

3) Isophtalate de diéthylène glycol.



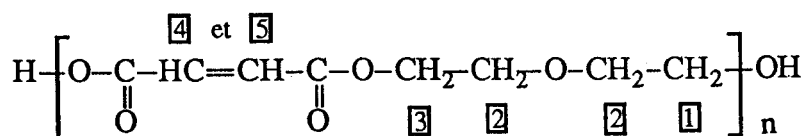
déplacements chimiques (ppm)	multiplicité	attribution
3,90	multiplet	2 et 1
4,38	multiplet	3
7,60	multiplet	6
8,20	multiplet	5
8,60	multiplet	4

4) Maléate-fumarate de propylène glycol.



déplacements chimiques (ppm)	multiplicité	attribution
1,30	doublet	3 et 3'
4,25	doublet	1 et 1'
5,20	multiplet	2 et 2'
6,30	singulet	4 (maléate)
7,00	singulet	5 (fumarate)

5) Maléate-fumarate de diéthylène glycol.



déplacements chimiques (ppm)	multiplicité	attribution
3,60	triplet	2
3,75	triplet	1
4,30	triplet	3
6,30	singulet	4 (maléate)
7,00	singulet	5 (fumarate)

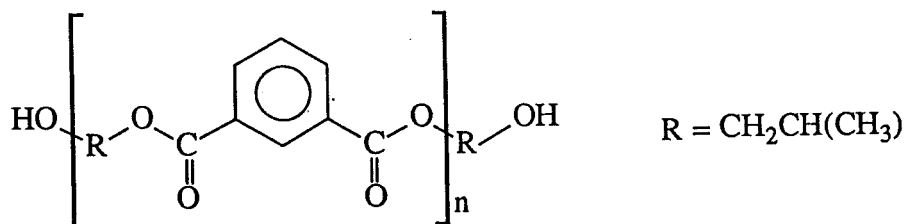
III- La spectrométrie de masse.

1) L'appareillage.

Un spectromètre de masse de type courant transforme partiellement un échantillon inconnu en un certain nombre de fragments identifiables, caractéristiques de la molécule initiale.

Les espèces principales sont les ions positifs à l'état gazeux. Ils sont séparés selon leur rapport m/e par un analyseur quadripolaire, m étant leur masse et e leur charge. Leurs masses et leurs abondances relatives sont ensuite enregistrées.

2) Isophtalate de propylène glycol.



La chromatographie préparative nous a permis de séparer les termes polyester légers.

avec $n = 1$, $m = 282$.

Par introduction directe, nous obtenons les résultats suivants (\emptyset représente le groupe phényle) :

m/e	intensité %	attribution
207	97	$[\text{HOCO}\emptyset\text{COOR}]^+$
180	19	$[\emptyset\text{COOROH}]^+$
162	21	$[\emptyset\text{COOR}]^+$
149	100	$[\text{HOCO}\emptyset\text{CO}]^+$
104	50	$[\emptyset\text{CO}]^+$
103	10	$[\text{HOROCO}]^+$
77	10	$[\emptyset]^+$
76	25	$[\text{OROH}]^+$

MH^+ est détecté après ionisation chimique par NH_3 :

$\text{MH}^+ : 283$

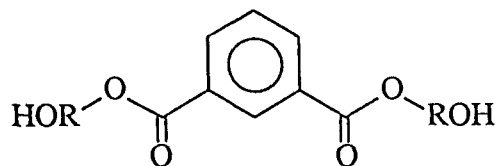
$\text{MNH}_4^+ : 300$

avec $n = 2$, $m = 488$.

m/e	intensité %	attribution
355	16	M - ROH
311	9	$[\emptyset\text{COOROCO}\emptyset\text{CO}]^+$

Nous retrouvons ensuite les pics attribués à $n = 1$.

3) Isophthalate de diéthylène glycol.



m = 342

(R = CH₂CH₂OCH₂CH₂)

m/e	intensité %	attribution
312	26	M ⁺ - (CH ₂ OH)
279	46	M ⁺ - (OH) - (OHCH ₂ CH ₂)
237	4	[HOOCØCOOROH] ⁺
209	6	M ⁺ - HOROCO
193	3	[HOOCØCOOCH ₂ CH ₂] ⁺
149	20	[HOOCØCO] ⁺
122	20	[HOOCØ] ⁺
105	6	[ØCO] ⁺
103	100	[OCH ₂ CH ₂ OCHCHOH] ⁺
77	78	[Ø] ⁺
43	67	[CH ₃ CO] ⁺

4) Maléate-fumarate de diéthylène glycol.

Nous procédons par injection de polyesters en solution dans le méthanol.

Nous pouvons envisager les trois possibilité suivantes :

(R = CH₂CH₂OCH₂CH₂)

a - HO(ROCOCH=CHCOO)_nH = M_n à extrémités mixtes

b - HO(ROCOCH=CHCOOR)_nOH = M'_n à extrémités alcools

c - H(OOCCH=CHCOOROCOCH=CHCOO)_nH = M''_n à extrémités acides

Les polyesters peu condensés donnent les résultats suivants :

m/e	intensité	attribution
949	4	[M ₅ H ⁺]
763	50	[M ₄ H ⁺]
745	10	[M ₄ H ⁺] - H ₂ O
675	80	[M ₄ H ⁺] - OR
577	68	[M ₃ H ⁺]
559	14	[M ₃ H ⁺] - H ₂ O
489	72	[M ₃ H ⁺] - OR
391	40	[M ₂ H ⁺]
373	12	[M ₂ H ⁺] - H ₂ O
303	30	[M ₂ H ⁺] - OR
293	42	[M' ₁ H ⁺]
205	80	[M ₁ H ⁺]
187	30	[M ₁ H ⁺] - H ₂ O
143	100	[M ₁] - (HOCH ₂ CH ₂ O)

Avec les polymères plus condensés, nous retrouvons les mêmes fragmentations, avec des intensités différentes, tout en allant jusqu'à [M₆H⁺].

Entre autre, nous pouvons remarquer que le pic à m/e = 143 est à 100% d'intensité pour les deux cas.

Par contre les pics dont les valeurs de m/e sont : 187, 205, 277, sont faibles dans le second cas.

D'après les fragmentations, nous pouvons en conclure que nous avons une majorité de polyesters à extrémités mixtes.

Seule une espèce à extrémités diols est remarquée à m/e = 293 ([M'₁H⁺]).

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons cherché à améliorer des synthèses de polyesters insaturés dans le but d'apporter des solutions pour pallier les inconvénients de reproductibilité rencontrés dans l'industrie.

Pour cela, nous avons développé et mis au point une méthode d'analyse des polyesters insaturés et envisagé l'optimisation des synthèses.

Nous avons choisi la chromatographie liquide haute performance, plus efficace que les méthodes classiquement admises.

La technique d'analyse et les synthèses ont été optimisées grâce à la méthode simplex ou à ses variantes.

Après avoir exposé les règles qui régissent son évolution, la méthode de Nelder et Mead est utilisée pour optimiser la technique d'analyse de la préparation du polycondensat.

La reproductibilité des synthèses étant assurée grâce au contrôle par régulation automatique, la méthode de Nelder et Mead a permis l'optimisation des synthèses de polyesters insaturés de plage de polydispersité étroite.

La variante de Hendrix, toujours basée sur les règles d'évolution du simplex, est employée puis comparée à la méthode précédente.

Le gain de temps que nous constatons nous incite à l'utiliser pour l'optimisation de synthèses de polyesters insaturés de plage de polydispersité large.

En conclusion, nous avons montré que dans des conditions de contrôles stricts, la synthèse d'un polyester de polydispersité définie est réalisable tout en apportant une contribution à la résolution de certains problèmes rencontrés dans l'industrie.

BIBLIOGRAPHIE

1. CAROTHERS W. H.,
J. Am. Chem. Soc., 51 F, 2560 (1929)
2. GORDON M., GRIEVSON B.M., McMILLAN D.,
J. of Polymer Science - XVIII, 513 (1955)
3. VAN DER VLUGT H. N.,
Information chimie, Juin, 134 (1974)
4. ORDELT Z.,
Die Makromol. Chem., 63, 153 (1963)
5. ORDELT Z., NOVAK V., KATHY B.,
Coll. Czech. Comm., 33, 405 (1968)
6. JANSSEN B.,
Chimia, 19, 154 (1965)
7. LIARD J.L.,
Thèse de doctorat, ParisVI (1973)
8. GUPTA S. K., THAMPY R. T.,
Die Makromol. Chem., 139, 103 (1970)
9. FRADET A., BRIGODIOT M., MARECHAL E.,
Die Makromol. Chem., 180, 1149 (1979)
10. FRADET A., MARECHAL E.,
Die Makromol. Chem., 183, 319 (1982)
11. ROSSO J.C.,
Thèse de doctorat, Paris VI (1967)
12. PRICE C.C.,
J. Polymem. Sci., 1, 83 (1948)

13. PACI M., CRESCENZI V., CAMPANA F.,
Polym. Bull., 7, 59 (1982)
14. LAZARO R., BOUCHER P., JACQUIER R.,
Bull. Soc. Chim. de France, 11-12, 1171 (1977)
15. LEGGETT D.J.,
Journal of chemical education optimisation, Septembre, 60 (1983)
16. MYERS R.M.,
Boston, Allyn & Bacon (1971)
17. CHUBB F.L., EDWARD J.T. & WONG S.C.,
J. Org. Chem., 45, 2315 (1980)
18. DESHAYES C.M.P.,
Bull. Soc. Chim. de France, 1-2, 24 (1980)
19. PILAT P., VOTRUBA J., PROKOP A., KSANDROVA O., RYCHTERA M.,
V. Greg, Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, E 46, 117 (1976)
20. DARVAS F.,
J. Med. Chem., 8, 799 (1974)
21. PORTE C., DEBREUILLE W., DELCROIX A.,
L'actualité chimique, Octobre, 45 (1984)
22. SOUVIE J.C.,
Information chimie, Mars, 145 (1983)
23. BOX G.E.P. & WILSON K.B.,
J. Roy. Staist. Soc., B, 13, 1 (1951)
24. PORTE C., DEBREUILLE W., DELCROIX A.,
L'actualité chimique, Juin-Juillet, 1 (1986)
25. PORTE C., DEBREUILLE W., DELCROIX A.,
L'actualité chimique, Septembre, 233 (1987)

26. FRIEDMAN M. & SAVAGE L.J.,
C. Einstein, M.W. Hastay & W.A. Wallis Edit McGraw Hill, New York (1947)
27. SPENDLEY W., HEXT G.R. & HANSWORTH F.R.,
Technometrics, 4, 441 (1962)
28. NELDER J.A. & MEAD R.,
Computer Journal, 7, 308 (1965)
29. KING P.G. & DEMING S.N.,
Analyt. Chem., 46, 1476 (1974)
30. ROUTH, SWARTZ P.A. & DENTON M.B.,
Analyt. Chem., 49, 1422 (1977)
31. HENDRIX C.,
Chemtech, 10, 488 (1980)
32. RYAN P.B., BARR R.L. & TODD D.B.,
Analyt. Chem., 52, 1460 (1980)
33. DEMING S.N. & MORGAN S.L.,
Analyt. Chem. Acta, 150, 183 (1983)
34. MEAD R. & PIKE D.J.,
Biometrics, 31, 803 (1975)
35. HOFFMAN O. & HOFFMAN H.,
Verlag Chemie Weinheim (1971)
36. DEAN W.K., HEALD K.J., DEMING S.N.,
Science, 189, 805 (1975)
37. MARTIN A.J.P. & SYNGE R.L.M.,
Biochem. J., 35, 91 (1941)
38. MARTIN A.J.P. & JAMES,
Biochem. Soc. Symposia, 3, 4 (1950)

39. STAHL P.,
Quatermaster Food and Container Inst., Sureys Prog. Military Subsistance
Problem, Ser. I, 2, 58 (1957)
40. CONSTANTIN D., ROUSSEL D., VICHERY J.P.,
Spectra 2000, Juin-Juillet, 38 (1987)
41. SCHOLSKY K.M., O'CONNOR K.M., WEISS C.S.,
J. Applied Polymer Science, 34 (1987)
42. COLLEY P.,
Spectra 2000, Juin-Juillet, 45 (1986)
43. KLINK F.,
Analysis, 2, 291 (1981)
44. BERRIDGE J. C.,
John Wiley and Sons - New York (1985)
45. DEVYS G.,
Mémoire en vue d'obtenir le diplôme d'ingénieur du conservatoire national
des arts et métiers de Lille (1985)
46. BERRIDGE J.C.,
J. Chromatogr., 244, 1 (1982)
47. MARTIN M.,
Travaux non publiés
48. JUDAS D.,
Thèse de doctorat, ParisVI (1983)





ANNEXES

I- Définition des indices.

1) L'indice d'acide partiel (IAP).

Il représente, exprimé en milligrammes de potasse par gramme de polycondensat, l'acidité due aux extrémités carboxyles libres des chaînes du polycondensat et l'acidité due à la moitié des anhydrides libres présents dans ce même gramme de polycondensat.

2) L'indice d'acide total (IAT).

Il représente, exprimé en milligrammes de potasse par gramme de polycondensat, l'acidité due aux extrémités carboxyles libres des chaînes du polycondensat et l'acidité due à la totalité des anhydrides libres présents dans ce même gramme de polycondensat.

3) L'indice d'hydroxyle (IOH).

Il représente, exprimé en milligrammes de potasse, l'acide nécessaire pour acétyler les extrémités hydroxyles d'un gramme de polycondensat.

4) L'indice de saponification mesuré (IST).

Il représente le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour salifier et saponifier toutes les fonctions carboxyles présentes, sous forme libres ou combinées, dans un gramme de polycondensat.

5) L'indice de saponification réel (IS).

Il représente le nombre de milligrammes de potasse nécessaire pour salifier ou saponifier toutes les fonctions carboxyles présentes dans un gramme de polycondensat, à l'exclusion des carboxyles représentés par les anhydrides libres.

II- Chromatogrammes.

Voici quelques chromatogrammes parmi les plus significatifs : ceux correspondants aux meilleures synthèses (référencé N pour le premier simplex, II 8 pour le second et III 14 pour le troisième), ainsi qu'à la moins bonne. Ce chromatogramme, référencé A, est commun à toutes nos synthèses.

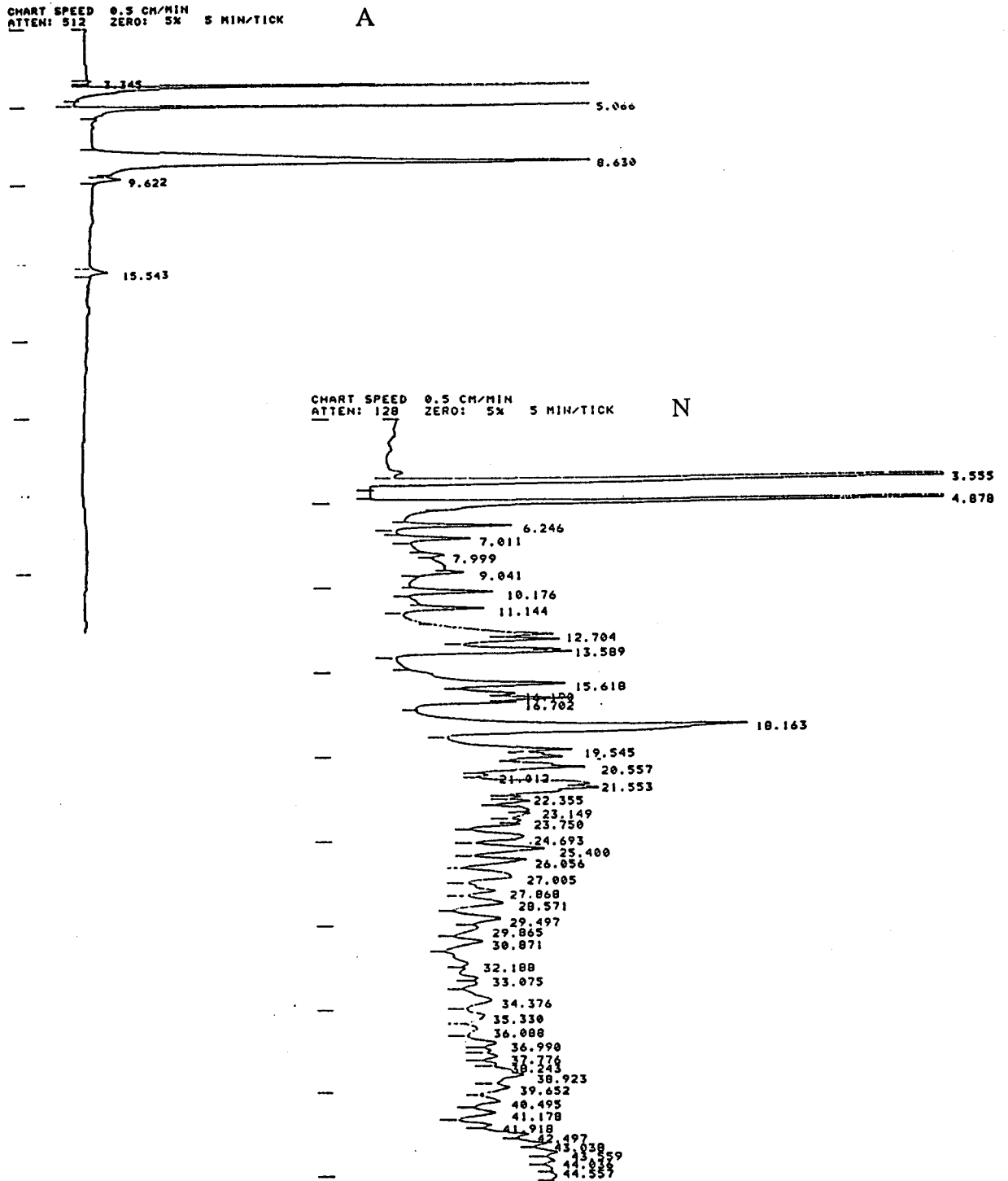


CHART SPEED 0.5 CM/MIN
ATTEN: 256 ZERO: 5% 5 MIN/TICK

II 8

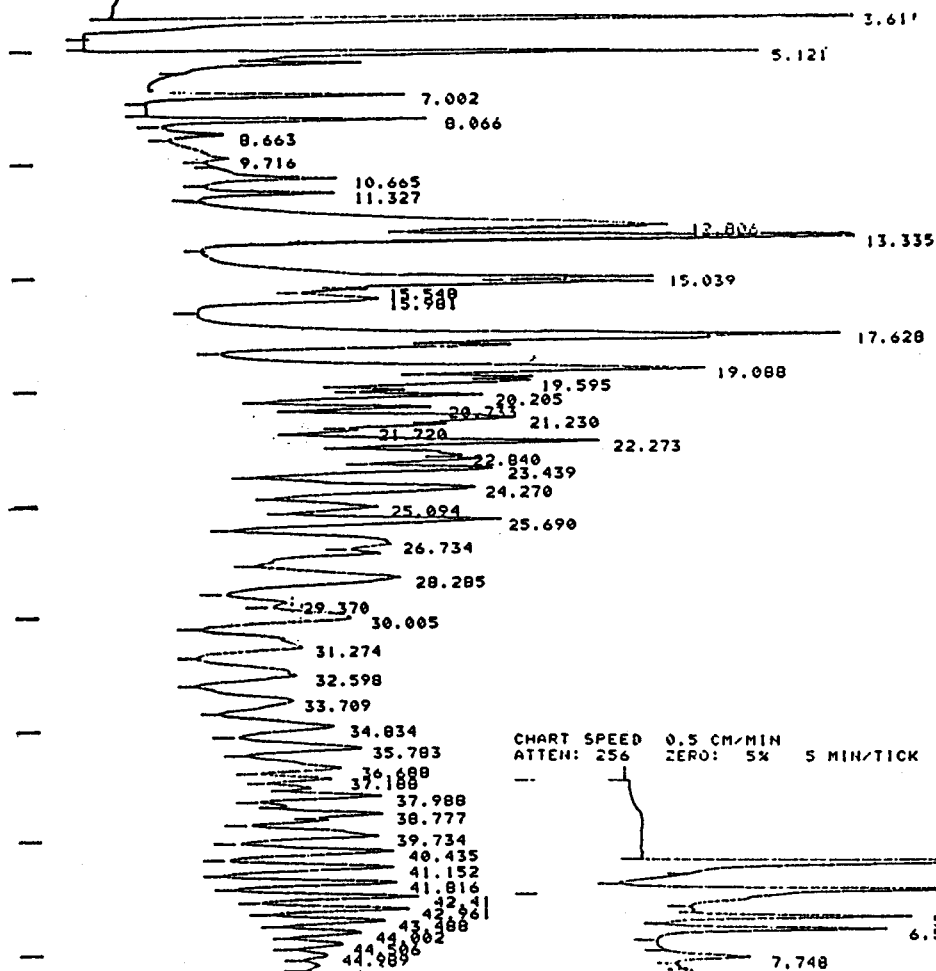
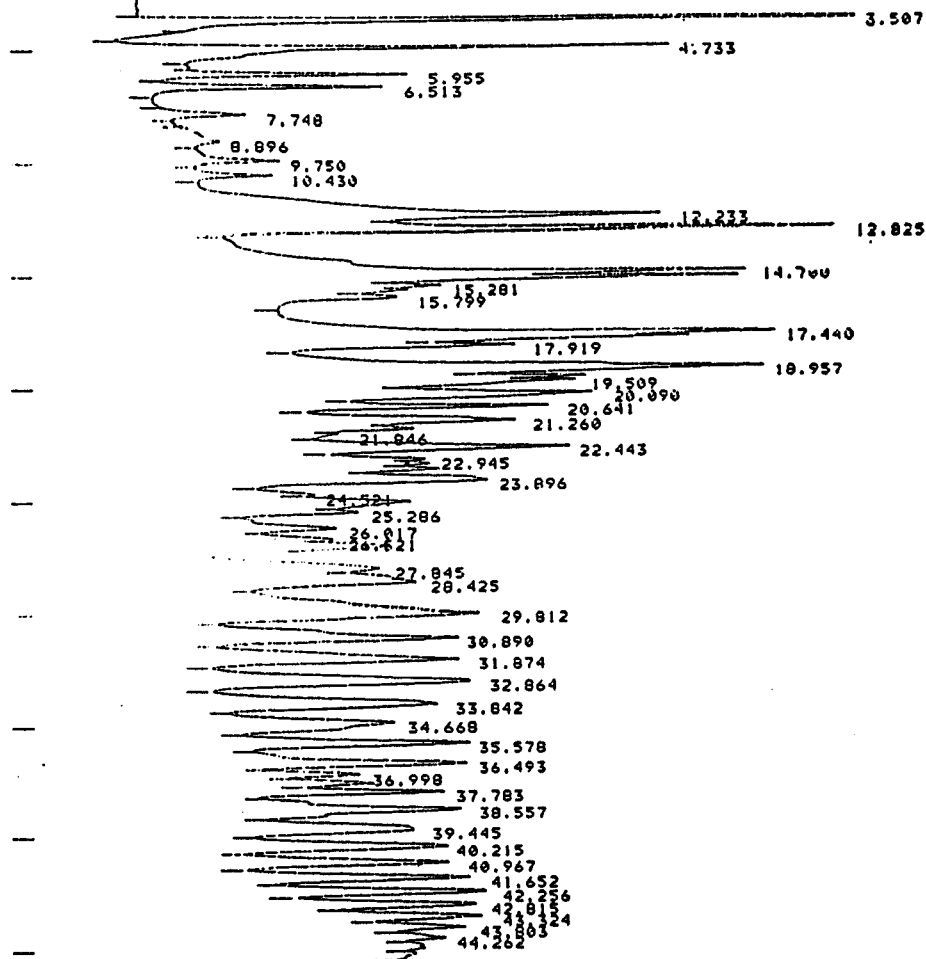


CHART SPEED 0.5 CM/MIN
ATTEN: 256 ZERO: 5% 5 MIN/TICK

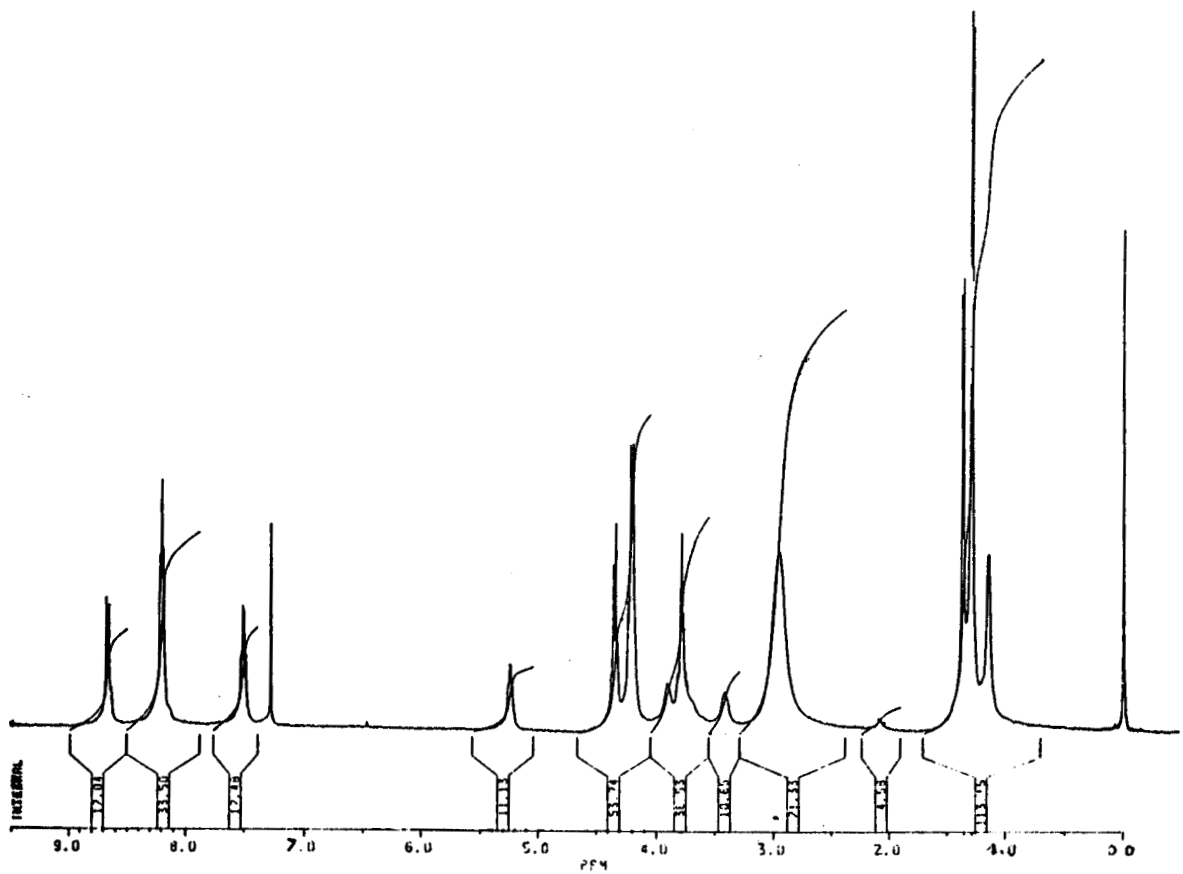
III 14



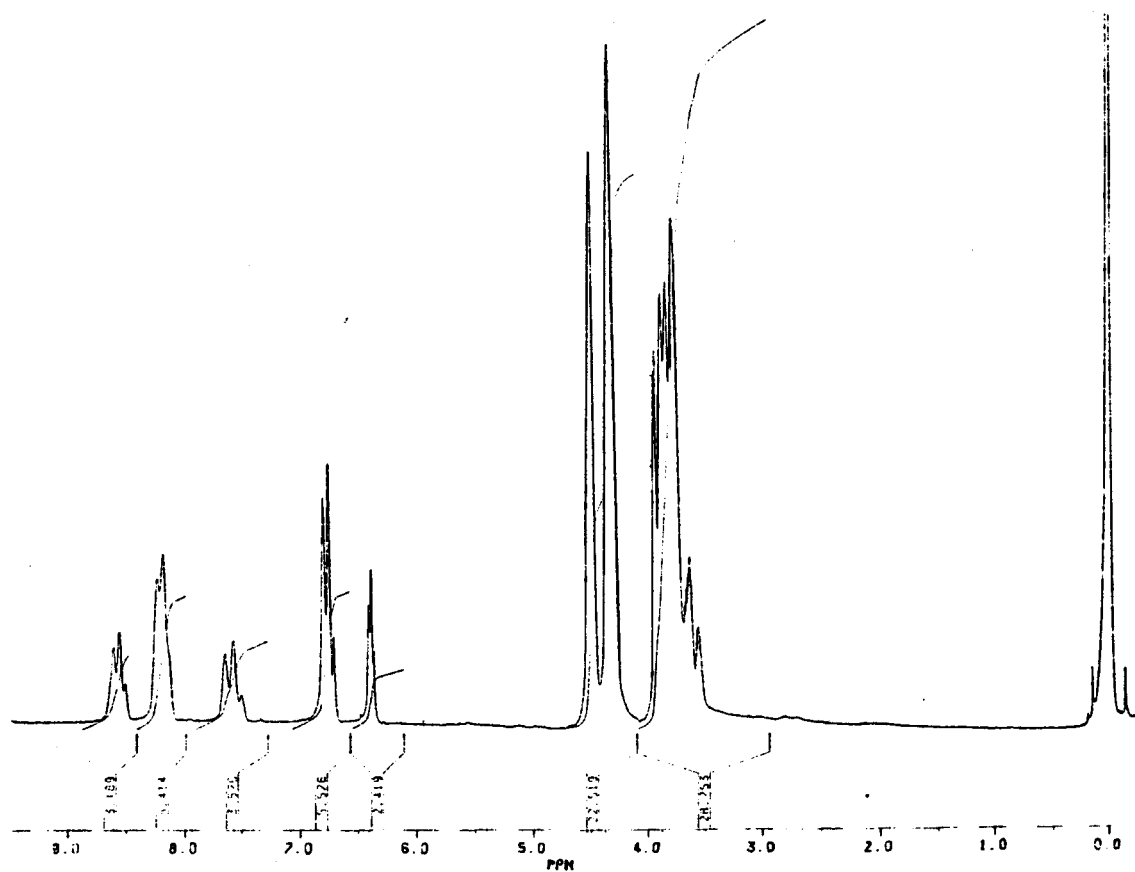
III- Spectres de résonance magnétique nucléaire.

Le premier spectre, référencé ISOPG, est celui d'un polycondensat préparé à partir d'acide isophtalique et de propylène glycol.

Le second , référencé ISOMAADEG, celui d'un polycondensat préparé à partir d'acide isophtalique, d'anhydride maléique et de diéthylène glycol.



ISOPG



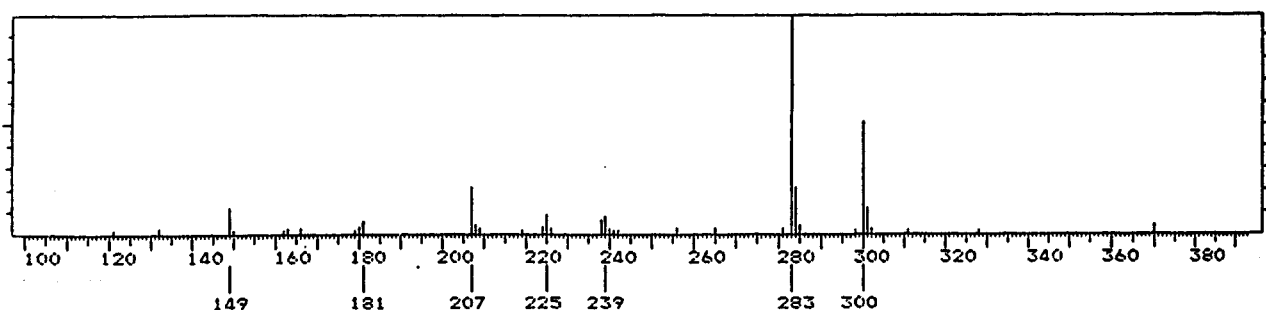
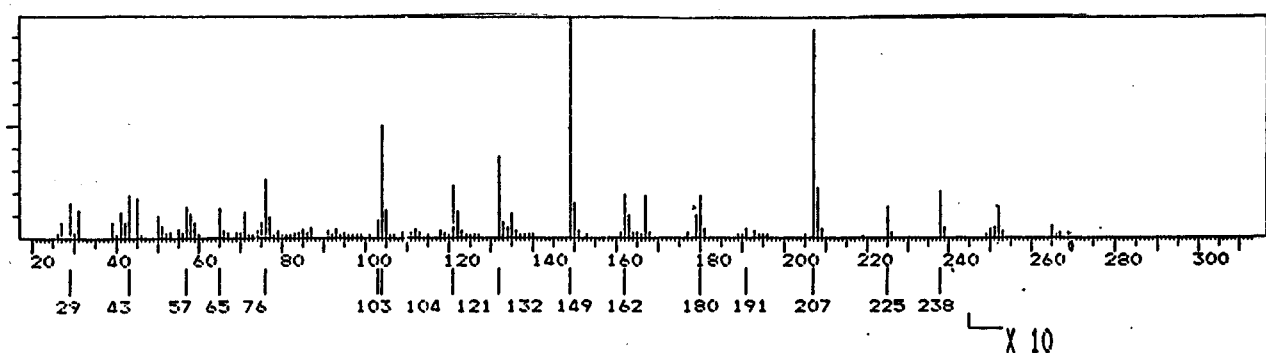
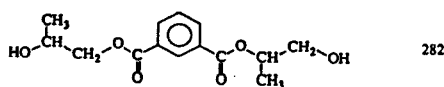
ISOMAADEG

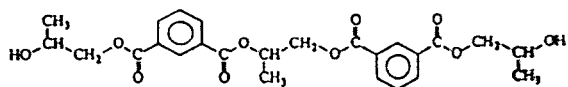
IV- Spectres de masse.

Les deux premiers spectres sont ceux des premières condensations de l'acide isophtalique et du propylène glycol.

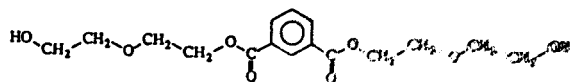
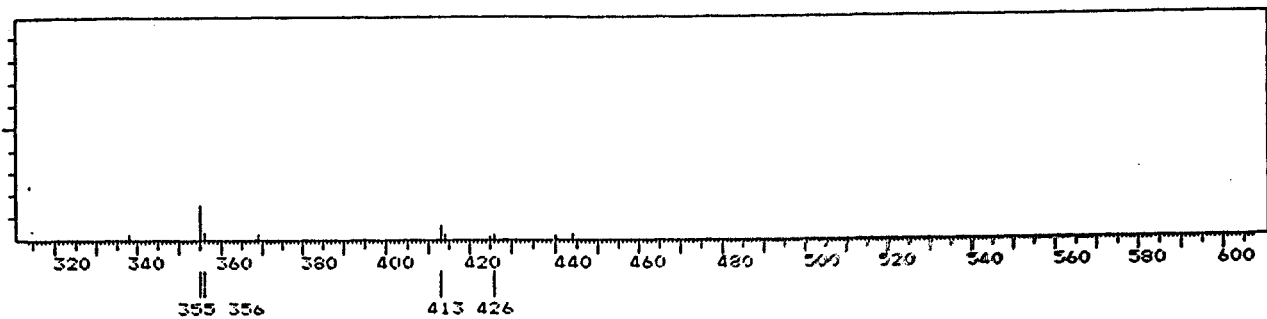
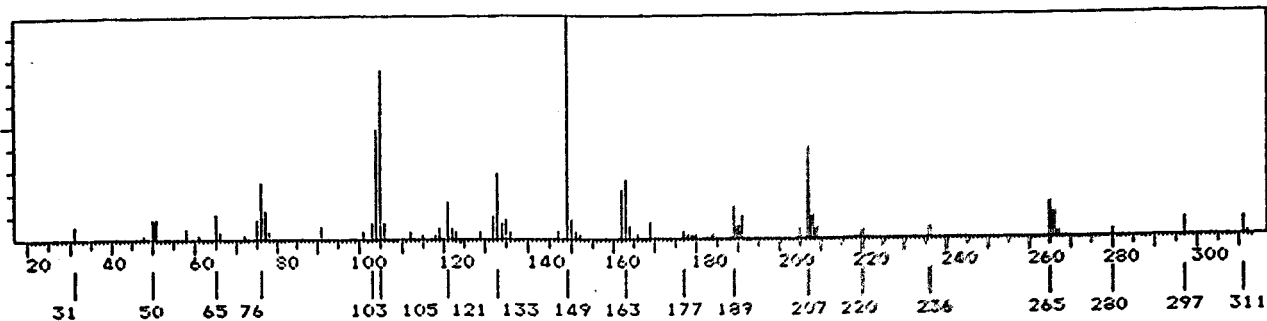
Le troisième est celui du polycondensat préparé à partir d'acide isophtalique et de diéthylène glycol.

Les trois derniers, référencés A, B et N, proviennent des produits des synthèses ayant la même référence.

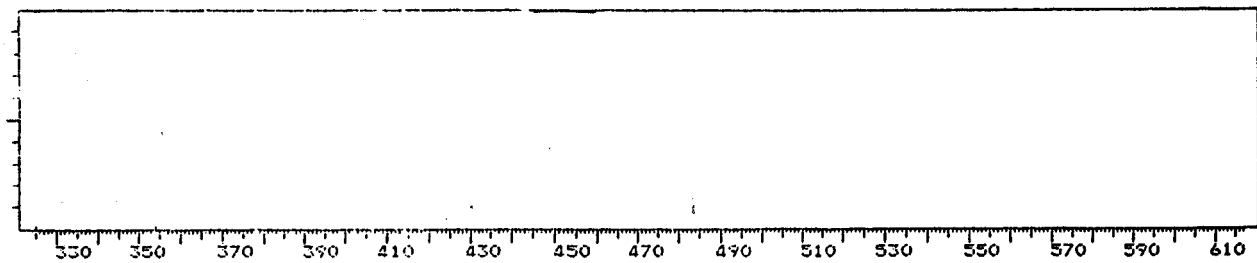
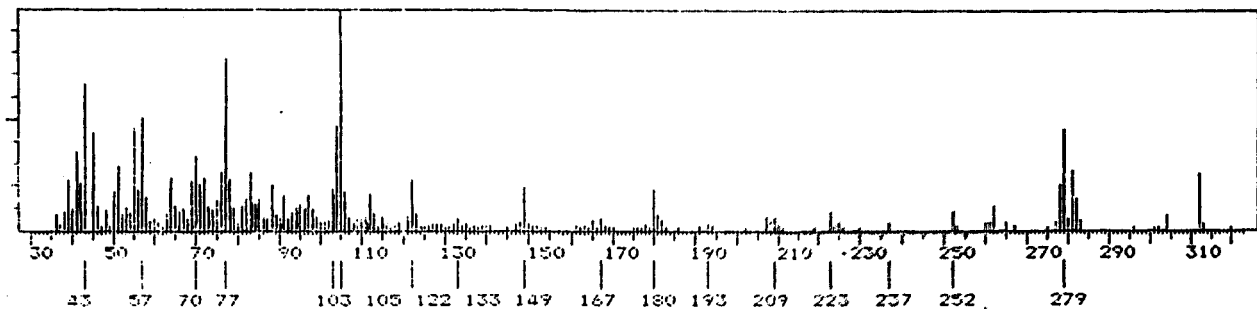


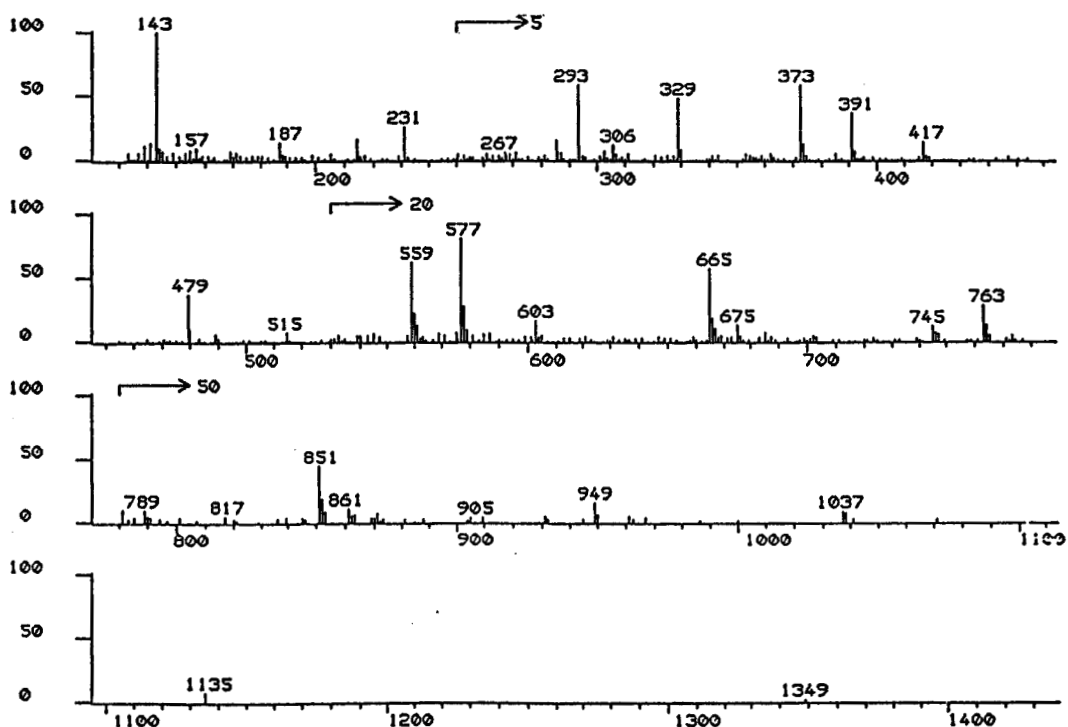
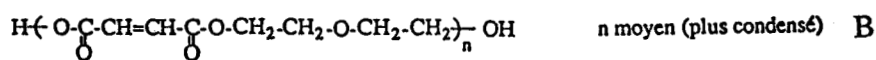
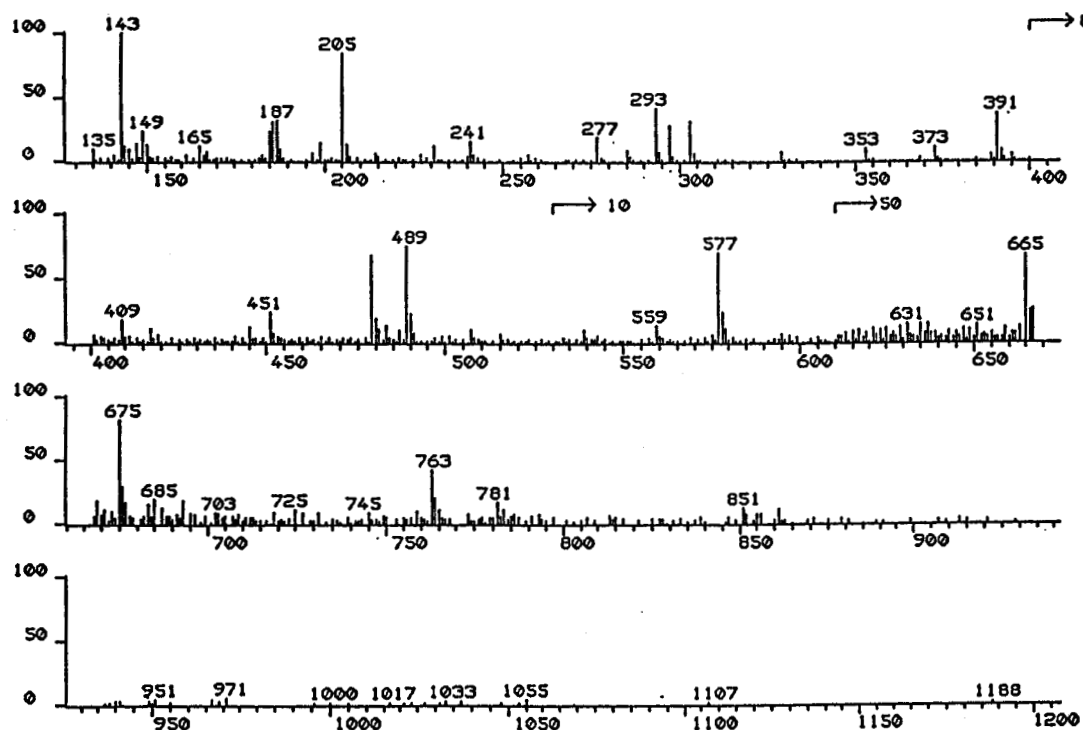
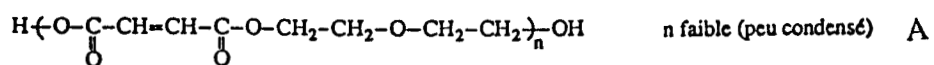


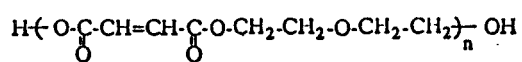
488



342







n moyen (plus condensé) N

