

CHAPITRE II :
ÉTUDE DE GONFLEMENT ET
EXPLOITATION DES RÉSULTATS

La chimie des réactions et de fonctionnalisation des polymères a suscité une grande curiosité pendant les deux dernières décennies [1, 2].

Récemment, une attention particulière a été consacrée à la réaction de photopolymérisation des polymères, ces matériaux sont parfois plus importants à la phase des réseaux réticulés [3-6].

Une réaction de photopolymérisation, est, par définition, une réaction en chaîne dont l'étape d'amorçage est de nature photochimique. Une fois la réaction amorcée, le monomère fluide est alors transformé en un solide.

Afin d'amorcer la réaction, on ajoute un ou plusieurs photoamorceurs à la formulation. En suite les étapes de la réaction sont les mêmes que pour une polymérisation conventionnelle : propagation puis terminaison. [4]

Ces systèmes sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels comme le séchage des adhésifs, des encres imprimerie, des résines dentaires et des revêtements protecteurs ou encore la fabrication des plaques d'impressions ou de circuits imprimés en microélectronique. [5, 6]

On distingue deux principaux mécanisme de photopolymérisation : cationique ou radicalaire :

✓ La photopolymérisation cationique présente l'avantage de ne pas être sensible à l'oxygène de l'air. De plus, lorsqu'on arrête l'irradiation, la polymérisation continue car la réaction de terminaison n'a lieu qu'en présence d'impuretés. De plus ce type de polymérisation permet d'obtenir une meilleure adhésion sur le support recouvert par la résine .Les monomères concernés sont les époxydes et les éthers vinyliques [5, 7].

✓ La photopolymérisation radicalaire est la plus répandue. Dans le cas particulier des rayonnements ultraviolets, elle concerne les molécules comportant des insaturations vinyliques tels que les acrylates, l'acétate de vinyle, les méthacrylates ou les polyesters insaturés. L'inconvénient majeur de ce mécanisme de polymérisation est la forte inhibition par l'oxygène de l'air qui désactive les états excités ou capte les espèces réactives et empêche le démarrage de la polymérisation. [5, 8, 8]

D'une manière générale, un processus de polymérisation radicalaire fait intervenir trois étapes [10, 11] : l'amorçage, la propagation et la terminaison.

Dans ce chapitre on s'est intéressé à la caractérisation des réseaux de polymères synthétisés selon des méthodes contrôlées qui permet de faire une étude des mélanges des polymères réticulées avec les molécules du solvant, ces réseaux sont à base des polymères acryliques, et l'un des propriétés les plus importantes: qui est le gonflement dans des solvants isotropes en premier lieu, puis à l'interprétation des résultats de la cinétique de gonflement effectué pour ces réseaux.

A- Élaboration des réseaux et étude de gonflement

I- Elaboration des réseaux :

Le polymère fonctionnalisé a été obtenu par une réaction de polymérisation radicalaire des monomères acryliques.

I-1-Produits utilisés :

La formulation du système étudié comprend trois constituants : un monomère fonctionnalisé, un agent de réticulation et photoamorceur. Ce dernier génère des espèces réactives (radicaux libres) sous l'effet du rayonnement ultraviolet (UV) susceptible d'amorcer la réaction en chaîne. [12]

- ❖ **Monomères :** Les monomère possédant une ou plusieurs fonctions réactives, qui permet d'ajuster la viscosité de la résine. Pour cette étude nous avons utilisés : Ethyl Hexyl Acrylate (EHA) et Acrylate de Butyle (ABu) dont les formules chimiques sont respectivement :

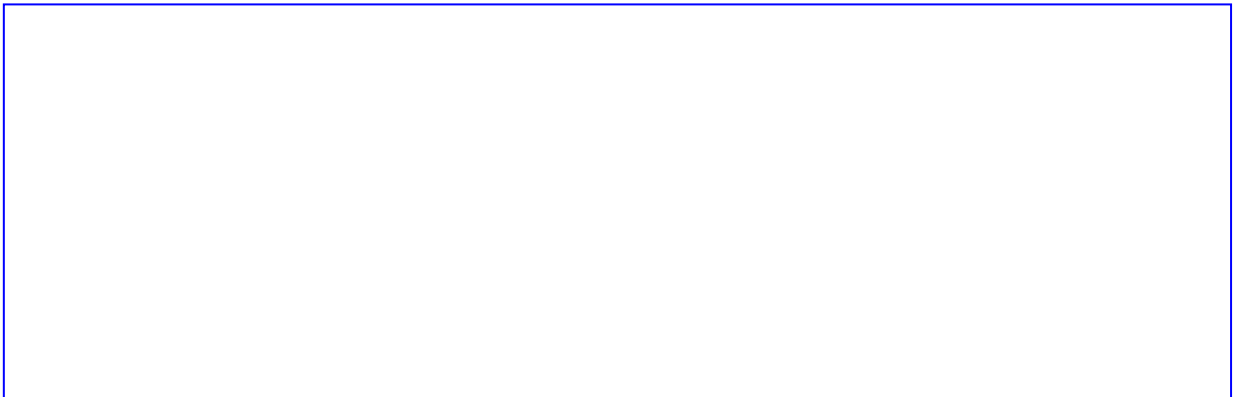


Figure (II-1) : structure chimique des monomères.

- ❖ **Les Agents de réticulation :**

Un agent de réticulation [13] qui comporte au moins deux fonctions réactives. Il constitue le réseau tridimensionnel du film après la photoréticulation ; c'est par exemple soit un polyester insaturé, soit un époxy ou polyuréthane porteurs de fonctions acrylates ; parmi les monomères couramment utilisés comme diluants réactifs dans les résines photodurcissables, on trouve principalement [14] le monoacrylate de l'éthyl-diéthylène glycol (EDGA), le 1,6-Hexane Diol Di Acrylate (HDDA), Tri Propylène Glycol Di Acrylate (TPGDA), le triacrylate de triméthylolpropane (TMPTA) et le triacrylate de pentaérythritol (PETA), nous avons choisi le HDDA et le TPGDA comme agents de réticulation, dont les formules chimiques sont représentées sur la Figure(II- 2).

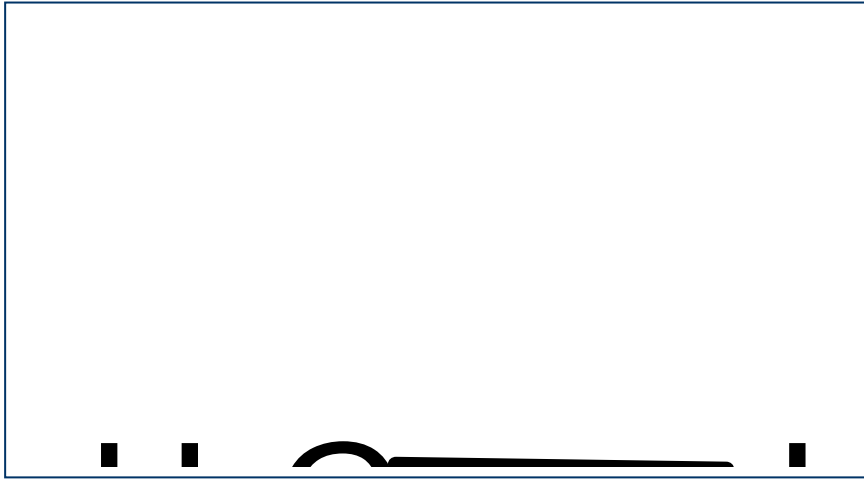


Figure (II- 2) : structure chimique des agents de réticulation.

❖ **photoamorceur :**

Un photoamorceur qui, sous l'influence de lumière, libère des espèces réactives envers le groupement fonctionnel du monomère.

La photo polymérisation consiste en la production d'espèces chimiques capable d'amorcer la réaction en chaîne et conduire à la formation de polymère, les monomères vinyliques ne peuvent pas produire directement des espèces réactives efficaces par irradiation UV pour démarrer la polymérisation; il faut donc ajouter des composés photosensible qui sont des molécules organiques, employer seules ou en mélange.

En général, ce sont des cétones aromatiques qui absorbent les radiations lumineuses, dans l'UV et le visible, dans une première étape, et ensuite se décomposent pour produire des radicaux primaires selon un processus photochimique [15,16].

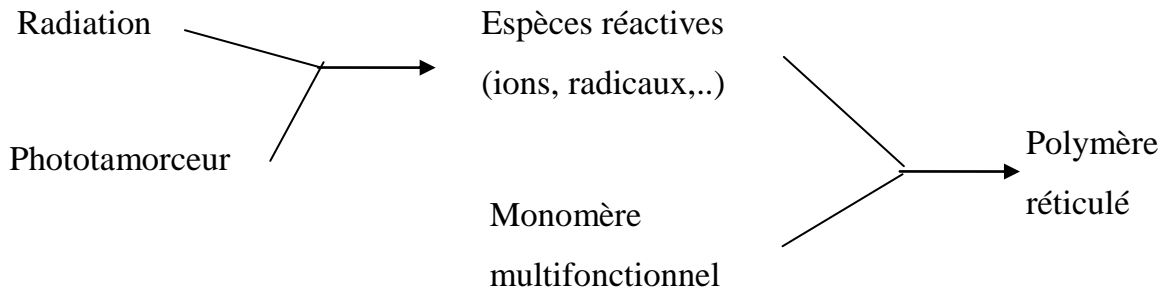
Le photoamorceur utilisé pour cette étude est 2-hydroxy 2-méthyl propiophénone (DAROCUR 1173); c'est l'un des dérivées de l'acétophénone, se présente sous la forme d'un liquide; la réaction de décomposition est une photo fragmentation conduisant à la formation d'un radical benzoyle et un radical alkyl, comme il est montré ci dessous :



Benzoyle

Figure (II-3): structure chimique du Photoamorceur.

Une fois amorcée, la réaction en chaîne se développe comme dans une polymérisation classique. L'ensemble du processus peut être représenté schématiquement comme dans la Figure (II- 4).

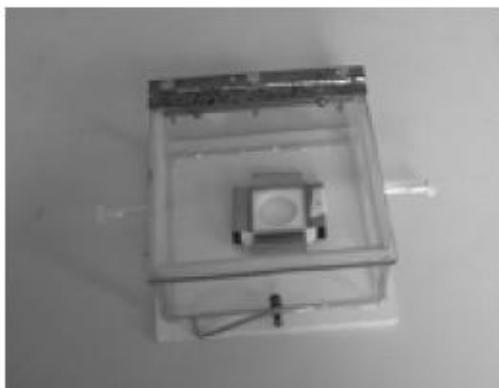
**Figure (II-4): Représentation schématique du processus de la photopolymérisation.****I-2-Dispositif expérimental :**

La figure (II-5) représente le dispositif expérimental utilisé pour la réalisation des réseaux, c'est un boîtier en bois; constitué des éléments suivants:

1-la chambre réactionnelle (ou chambre de polymérisation):c'est un boîtier en verre recouvert d'une autre plaque avec deux trous percés pour permettre la circulation d'un flux d'azote par l'intermédiaire de tuyaux en Téflon.

2-Les portes échantillons (les moules); sont deux plaques en Téflon ; l'une est pleine et l'autre percée d'un trou assemblées l'une sur l'autre par l'intermédiaire des pinces en métal.

3-Source lumineuse composé d'une lampe statique de type Philips TL08 une ayant une longueur d'onde caractéristique $\lambda=365\text{nm}$ et une intensité $I_0=1.5\text{mw/cm}^2$.

**Figure (II-5) : dispositif expérimental utilisé.**

I-3-Formation des réseaux :

La réalisation des réseaux de polymères se passe par deux étapes :

I-3-1-Préparation de la solution de départ (photoréactive) :

C'est un mélange constitué de trois éléments essentiels : le monomère, l'agent réticulant et le photo amorceur, cette solution contient respectivement : 99%,0.5%,0.5%.

Les compositions du mélange, à l'état initial sont des liquides, et le type de polymérisation choisi est en masse c'est à dire sans l'ajout de solvant.

I-3-2-la polymérisation :

Une fois les solutions préparées et agitées durant une période suffisamment longue pour être complètement homogène, on verse la quantité de 0.5 grammes d'une solution dans les moules, on les place à l'intérieur de la chambre réactionnelle où circule le flux d'azote pendant 10mn pour évacuer tout l'oxygène résiduel présent dans la chambre.

Le dispositif utilisé contenant aussi une lampe UV où se produisent les réactions radicalaires de polymérisation et de réticulation, après l'absorption des photons par la photo amorceuse. Au bout de 5 minutes [12,16], il y'a observation de la formation des pastilles, mais pour assurer une conversion totale du monomère, on continue l'opération jusqu'à 30 minutes.

À la fin de la réaction de polymérisation, la solution de départ qui était liquide, devient un élastomère transparent.

II - Etude de gonflement :**II-1-Méthode de caractérisation:**

Le gonflement est une des caractéristiques les plus intéressantes d'un gel [17].Non seulement ils peuvent absorber des quantités énormes de solvant, mais ils peuvent également changer leur volume de façon contrôlée, selon les propriétés physico-chimiques du gel et de son environnement

Un réseau immergé dans un bon solvant aura tendance à se disperser le plus loin possible afin de réduire son énergie libre, comme font les molécules non réticulées. Or, les réseaux sont limités dans leur possibilité de se disperser à cause des liaisons permanentes entre les chaînes. Il va s'en suivre une compétition entre les forces

tendant à disperser les chaînes et les forces tendant à ramener la conformation moyenne des chaînes dans leur état d'équilibre, c'est à dire sans étirage.

Nous nous sommes intéressés au gonflement des réseaux de polymères dans le styrène (solvant).

II-2-Taux de gonflement:

L'état de gonflement est caractérisée généralement par le taux de gonflement, ce paramètre est défini comme étant le rapport entre la masse finale et la masse initiale ou encore le volume final et initial:

$$\text{Taux de gonflement} = \left(\frac{M_f}{M_i} \right) * 100 \quad (\text{II-1})$$

La masse finale est donnée par :

$$M_f = M_g - M_i \quad (\text{II-2})$$

II-3-principe de la méthode :

Pour faire cette étude on suit les étapes suivantes :

- ✓ la pesée des échantillons : la masse initiale des pastilles synthétisées
- ✓ dans un bécher contenant une quantité importante du solvant; on met les échantillons; on pèse ensuite la masse des réseaux gonflés. Pour suivre la cinétique de gonflement on pèse l'échantillon toutes les 5 minutes pendant 2 heures, 10 minutes pendant 1 heure puis 15mn pour l'heure et chaque 1 heure; jusqu'à ce qu'on obtient une valeur d'équilibre correspondante à une valeur limite de saturation.
- ✓ L'étape finale après avoir effectué toutes les mesures, est la construction des courbes de la cinétique de gonflement de ces réseaux dans le solvant choisi.

II-4-Solvant:

Le solvant utilisé est le styrène à 99% de pureté ; produit sous forme liquide visqueux dans les conditions ambiantes habituelles.

Le styrène [18] est utilisé dans la fabrication de matières plastiques, de caoutchouc synthétique, de polystyrène, de résines polymère (ABS), de résines polyester (pour matériaux de construction et bateaux), de résines échangeuses d'ions. Il sert également à renforcer les fibres de verre et à fabriquer des matériaux isolants et des revêtements de protection. Il est d'autre part utilisé en synthèse organique.

Figure (II-6): structure chimique du styrène.**III- Résultats et interprétations:**

Dans cette partie, on s'intéresse aux différents résultats concernant les travaux effectués au laboratoire sur le gonflement des réseaux de polymères, par rapport aux travaux précédents [16-19] sur le même objet mais la différence cette fois c'est le choix du solvant qui est le monomère du Styrène.

En étudiant aussi l'influence de certains paramètres sur le gonflement de ces réseaux tels que : le type de solvant, le taux de réticulation et la température.

Les échantillons utilisés pour cette étude sont déjà préparés, parmi ces échantillons on a choisi trois réseaux.

Réseaux	% en masse		
	Monomères	Agent de réticulation	Photoamorceur
EHA/TPGDA	99% EHA	0.5% TPGDA	0.5% DAROCUR 1173
EHA/HDDA	99% EHA	0.5% HDDA	0.5% DAROCUR 1173
ABu/HDDA	99% Abu	0.5% HDDA	0.5% DAROCUR 1173

Tableau (II-1): Composition des réseaux.

Le tableau (II-1) nous donne les différents réseaux ainsi que la composition de chacune.

Les figures (II-7), (II- 8), (II-9) représentent la variation du taux de gonflement des trois réseaux de (EHA/TPGDA), (EHA/HDDA) et (ABu/HDDA) respectivement dans le styrène en fonction du temps.

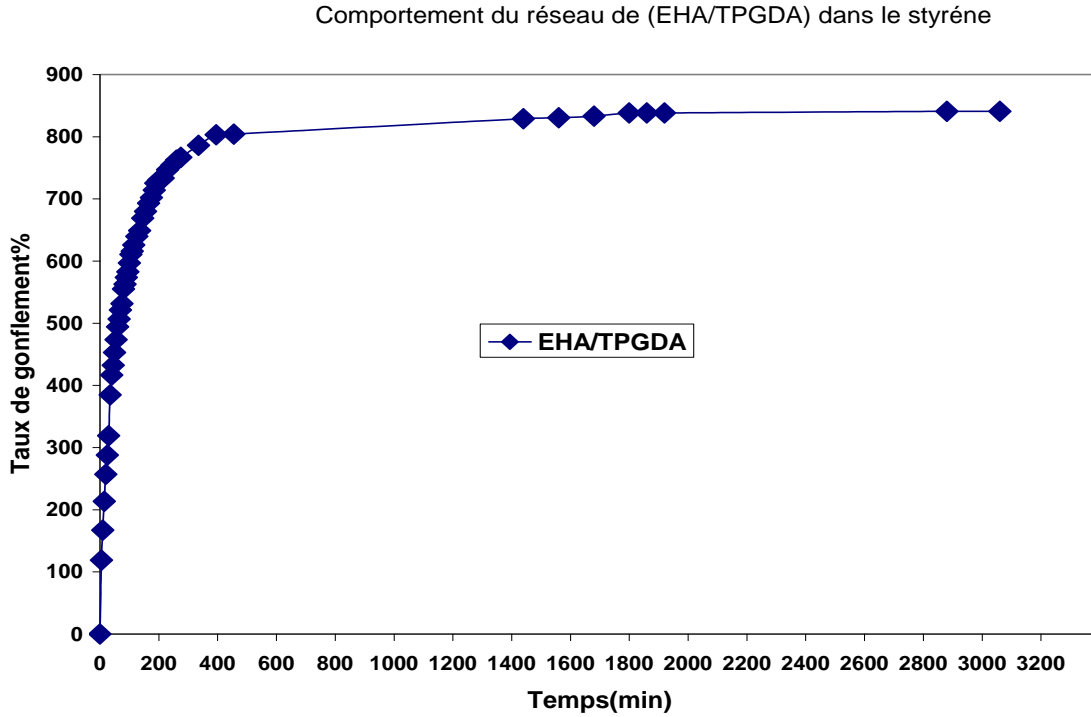


Figure (II-7) : Cinétique de gonflement du réseau de (EHA/TPGDA) dans le styrène.

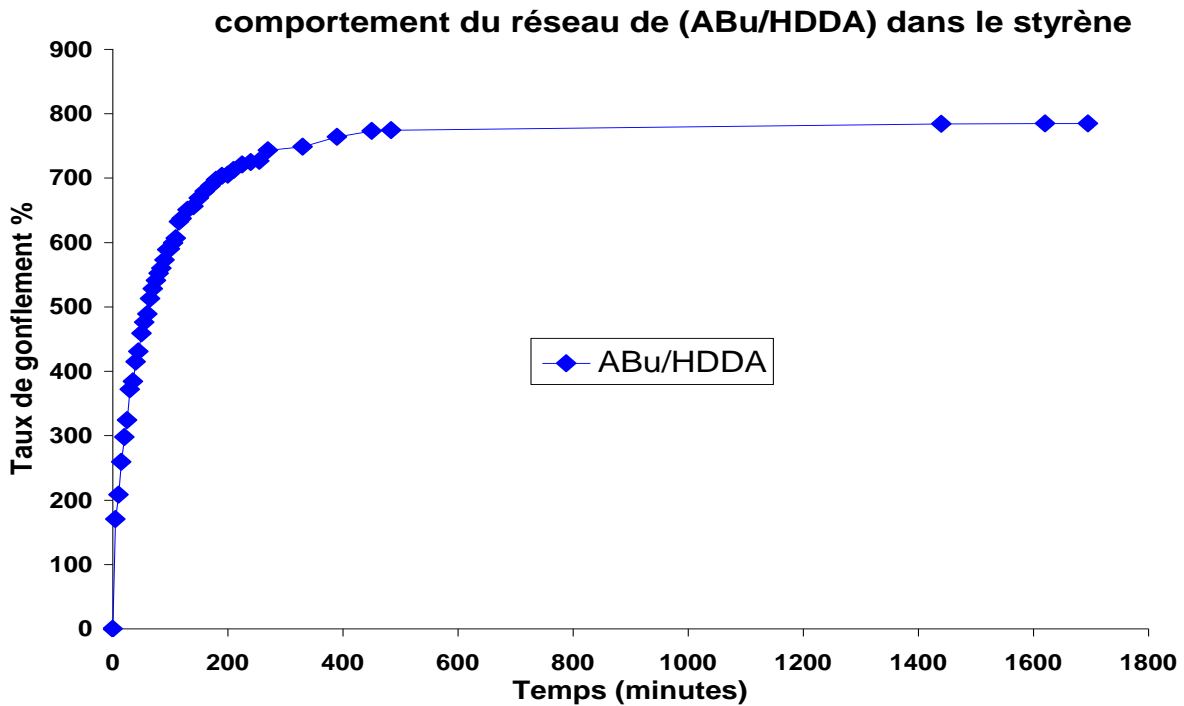


Figure (II -8) : Cinétique de gonflement du réseau de (ABu/HDDA) dans le styrène.

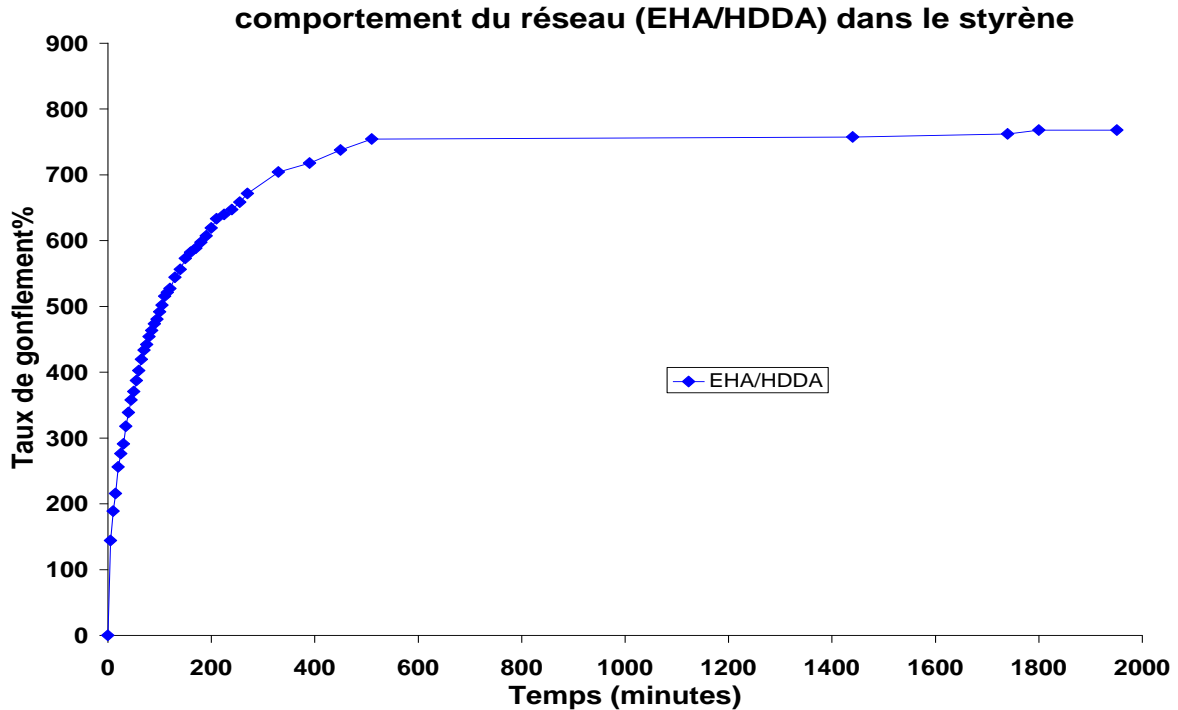


Figure (II-9): Cinétique de gonflement du réseau de (EHA/HDDA) dans le styrène.

Le réseau de (EHA/TPGDA) peut atteindre un taux de gonflement maximal de 842%, l'échantillon commence à gonfler à partir de 5 minutes afin d'atteindre à un état d'équilibre au bout de 48 heures.

Le réseau de (Abu/HDDA) atteint un taux de gonflement à l'équilibre de 784% à partir de 24 heures, et finalement le réseau de (EHA/HDDA) commence à être saturé après 30 heures avec un taux de gonflement de 767%.

La figure (II-10) représente une comparaison entre les trois réseaux dans le styrène, ces courbes ont la même allure globale ; cependant, on note les différences notables en ce qui concerne les valeurs des taux de gonflement à l'équilibre.

L'allure de ces courbes commence par une augmentation très rapide du taux de gonflement à partir de 5 minutes jusqu'à 24 heures où commence la saturation ceci est confirmé par l'augmentation continue de la masse de l'échantillon lors de l'interpénétration des molécules du solvant à l'intérieur du réseaux; à un certain temps le taux de gonflement prend une valeur maximale qui ne change pas au cours du temps, c'est la saturation qui résulte de l'occupation de tout le volume du réseau par les molécules du solvant; le taux de gonflement augmente au fur et à mesure que le volume est grand.

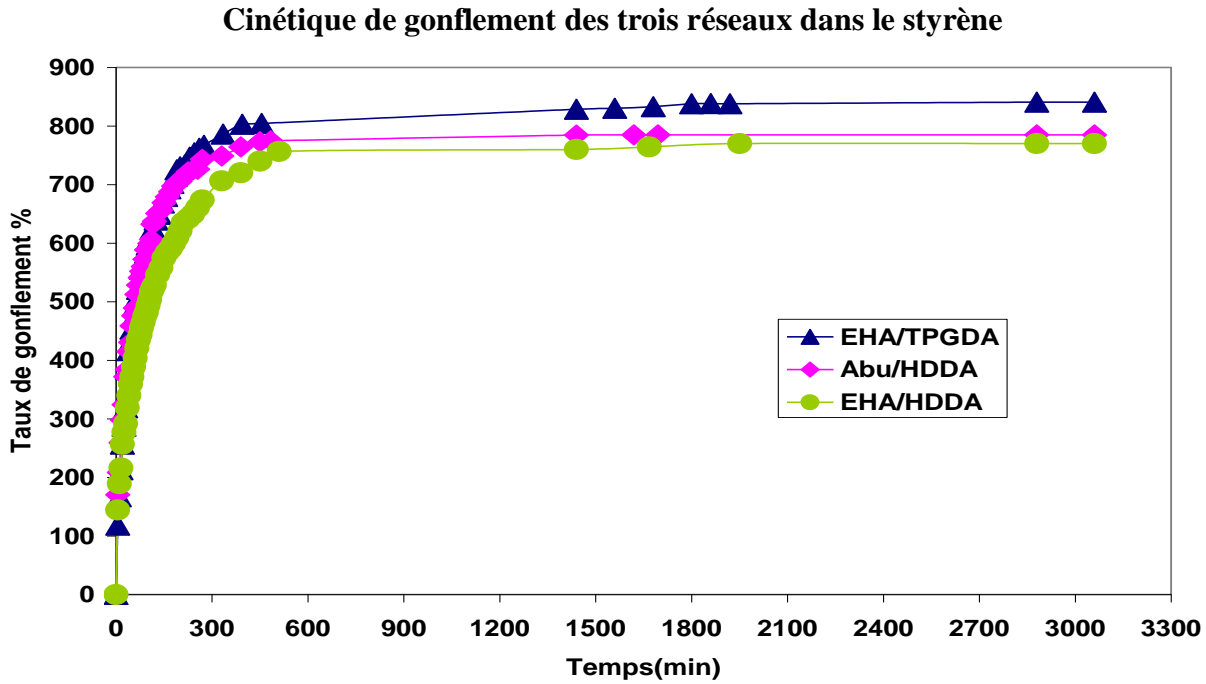


Figure (II-10) : Cinétique de gonflement des trois réseaux de dans le styrène.

Dans ce travail tous les réseaux ont un volume important, c'est à dire un taux de réticulation faible (la distance entre deux points de réticulations de la chaîne est grande) donc les échantillons sont des réseaux lâches

L'étude du gonflement en fonction du solvant nous a montré que le styrène est un très bon solvant pour les trois réseaux (EHA/HDDA), (EHA/TPGDA) et (ABu/HDDA).

La figure suivante représente la cinétique de gonflement des trois réseaux [16-17] dans le styrène et dans trois autres solvants.

Influence du type de monomères et l'agent de réticulation sur le taux de gonflement

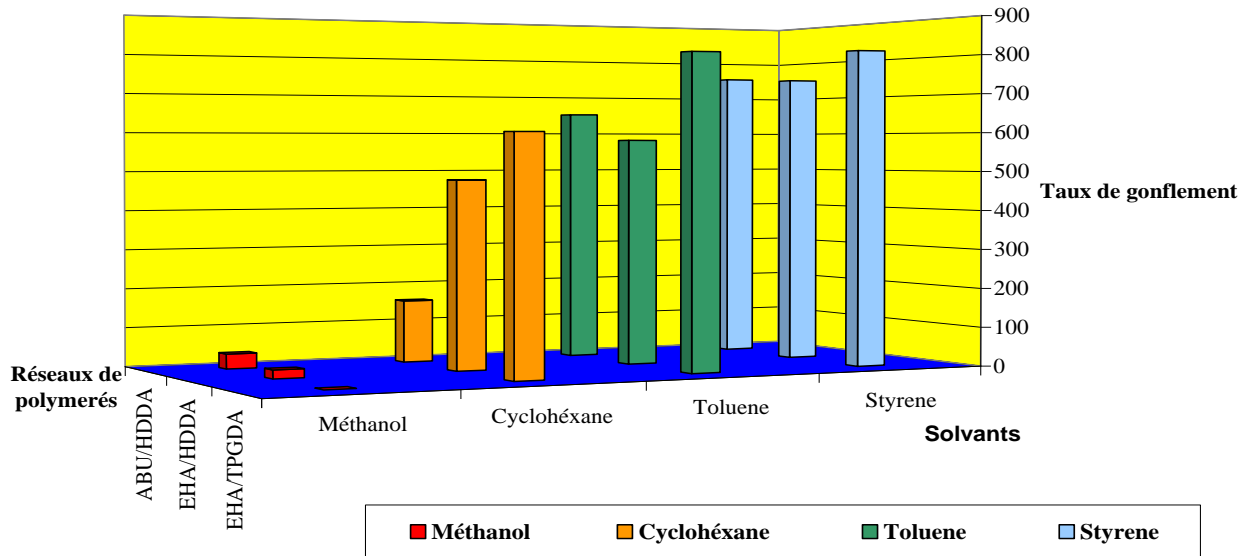


Figure (II-11) : Taux de gonflement des réseaux de (ABu/HDDA), (EHA/HDDA) et (EHA/TPGDA) dans le méthanol, cyclohexane, toluène et styrène.

L'analyse de cette figure montre une variation du taux de gonflement pour les trois réseaux dans quatre solvants, le réseau (EHA/TPGDA) présente un taux de gonflement très important dans le styrène, le réseau (EHA/HDDA) présente un taux de gonflement intermédiaire dans le cyclohexane tandis que le réseau (EHA/TPGDA) présente le plus faible taux de gonflement dans le méthanol ; que la comparaison entre deux réseaux ont le même monomère et de même quantité mais un agent de réticulation différent montre que le taux de gonflement augmente ceci est dû au changement des monomères, la nature chimique et à la taille de l'agent réticulant.

IV- Paramètre de solubilité :

Le calcul du paramètre de solubilité de chacun des réseaux étudiés est déterminé par la méthode la plus simple [19,22] qui est la méthode de FEDORS.

IV-1-Méthode de FEDORS:

Cette méthode est la plus utilisée car elle ne nécessite que la connaissance de la structure chimique de la molécule, en se basant sur les contributions de l'énergie de cohésion et le volume de chaque atome ou groupes d'atomes; le paramètre de solubilité est donné par l'équation suivante:

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta e_i}{\Delta v_i}} \quad (\text{II-3})$$

Où:

Δe_i : est l'énergie de cohésion.

Δv_i : est le volume du composé.

Une fois la structure chimique des réseaux, la proportion de chaque composition dans le mélange initial et à l'aide des valeurs tabulées de la méthode de FEDORS, on peut calculer le paramètre de solubilité de chaque réseau par la manière suivante:

EHA:

Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	ΔE_i (KJ/mol)	ΔV_i (Cm ³ /mol)
1		4.31	28.5
1		4.31	13.5
1		18	18
5		4.94	16.1
2		4.71	33.5
1		3.43*10E-3	-1
Total		60.743	206.5

ABu:

Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	ΔE_i (Kj/mol)	ΔV_i (Cm ³ /mol)
4		4.94	16.1
2		4.71	33.5
1		4.31	-5.5
1		18	18
Totale		51.49	143.9

HDDA:

Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	ΔE_i (Kj/mol)	ΔV_i (Cm ³ /mol)
2		4.31	28.5
2		4.31	13.5
2		18	18
6		4.94	16.1
	Totale	82.88	216.6

TPGDA:

Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	ΔE_i (Kj/mol)	ΔV_i (Cm ³ /mol)
3		4.94	16.1
3		4.71	33.5
2		4.31	13.5
2		4.31	28.5
2		18	18
3		3.43	-1
2		3.35	3.8
	Total	99.18	275.4

DAROCUR :

Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	ΔE_i (Kj/mol)	ΔV_i (Cm ³ /mol)
1		31.9	71.4
1		17.4	1.8
1		1.47	-19.2
2		4.71	33.5
1		29.8	10
	Total	89.99	140

D'après l'équation (II-3), on peut écrire:

$$\delta_{EHA} = \sqrt{\frac{64170}{206.5}} = 17.62(J^{1/2}cm^{-3/2})$$

$$\delta_{ABu} = \sqrt{\frac{51492}{143.9}} = 18.91(J^{1/2}cm^{-3/2})$$

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

$$\delta_{TPGDA} = \sqrt{\frac{99180}{275.4}} = 18.97(J^{1/2}cm^{-3/2})$$

$$\delta_{DAROCUR} = \sqrt{\frac{90000}{140}} = 25.35(J^{1/2}cm^{-3/2})$$

Puisque les réseaux ont la composition de : 99% monomère, 0.5% agent réticulant et 0.5% photoamorceur, le paramètre de solubilité final est de la forme :

$$\delta_{(EHA/TPGDA)} = \sqrt{\frac{0.99\Delta E_{EHA} + 0.005\Delta E_{TPGDA} + 0.005\Delta E_{DAROCUR}}{0.99\Delta V_{EHA} + 0.005\Delta V_{TPGDA} + 0.005\Delta V_{DAROCUR}}} \quad (II-4)$$

Ce qui donne :

$$\delta_{(EHA/TPGDA)} = 17.67(j^{1/2}cm^{-3/2})$$

De même pour les autres réseaux :

$$\delta_{(EHA/HDDA)} = 17.19(j^{1/2}cm^{-3/2})$$

$$\delta_{(ABu/HDDA)} = 18.95(j^{1/2}cm^{-3/2})$$

IV-2-Comparaison des paramètres de solubilité:

Le paramètre de solubilité du styrène est calculé par la même méthode et de la même manière, nous avons obtenu:

Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	ΔE_i (Kj/mol)	ΔV_i (Cm3/mol)
1		4.31	28.5
1		31.42	13.5
Totale		82.88	112.5

Donc le paramètre de solubilité du styrène est:

$$\delta_{sty} = \sqrt{\frac{35.73}{112.5}} = 17.82(j^{1/2}cm^{-3/2})$$

Le tableau (II-2) rassemble les paramètres de solubilité des trois réseaux ainsi que celui du styrène et les trois volants choisi au paravent :

Constituants	EHA/HDDA	EHA/TPGDA	Styrène	ABu/HDDA
δ ($J^{1/2}cm^{-3/2}$)	17.19	17.67	17.82	18.95

Tableau (II-2) : Les paramètres de solubilité des différent constituants.

La figure (II-12) représente une comparaison entre les paramètres de solubilités des constituants.

On remarque la valeur du réseau de (ABu/HDDA) est la plus grande alors que la valeur de (EHA/HDDA) est la plus petit, le réseau de (EHA/TPGDA) et le styrène ont des valeurs intermédiaires.

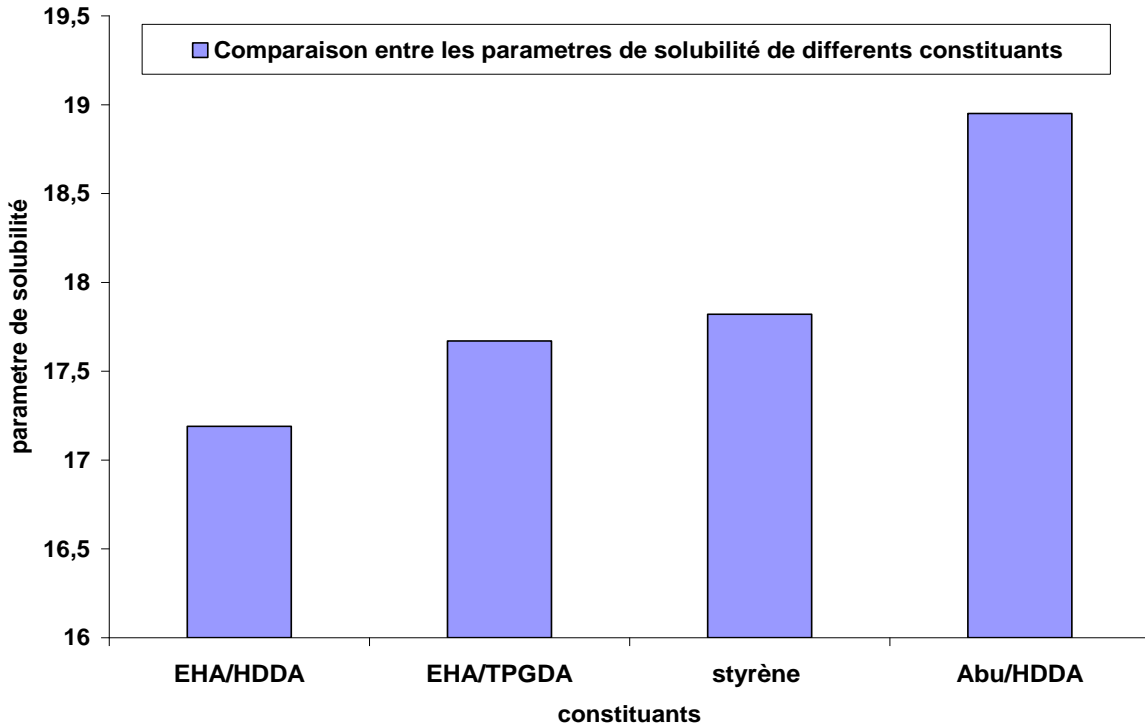


Figure (II-12): Comparaison des paramètres de solubilité des différents constituants.

IV-3- La solubilité (S) :

La solubilité S d'un polymère P dans un solvant s est définie par le carré de la différence entre le paramètre de solubilité du polymère et celui du solvant :

$$\delta = (\delta_p - \delta_s) \quad (\text{II-5})$$

Avec :

δ_p : est le paramètre de solubilité du polymère.

δ_s : est le paramètre de solubilité du solvant donné.

L'utilisation de cette expression permet de calculer la solubilité de chaque réseau et le tableau (II-3) présente ces résultats.

Solvant	EHA/HDDA	EHA/TPGDA	ABu/HDDA
Styrène	0.39	0.022	1.27

Tableau (II-3) : La solubilité de chaque réseau dans le styrène.

Ces résultats permettent de prédire le comportement de chaque réseau de polymère dans le styrène.

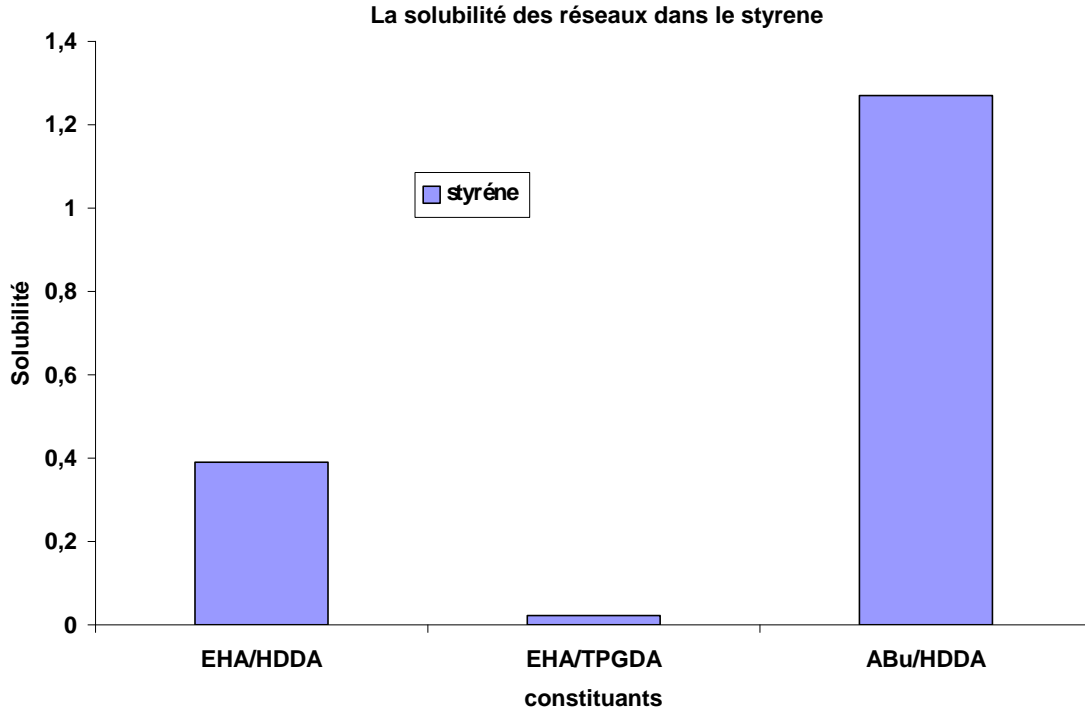


Figure (II-13) : La solubilité des réseaux de polymères dans le styrène.

V- Interprétation des résultats théoriques :

D'après les résultats de la solubilité et du paramètre de solubilité, on peut prédire le comportement de chaque réseau :

- Styrène : réseau (ABu/HDDA), a un comportement intermédiaire entre les deux réseaux, atteint la saturation en un temps de 24 h ; la solubilité de ce réseau est la plus grand ; le réseau (EHA/TPGDA) présente une solubilité petite par rapport aux deux autres réseaux, suivie de (ABu/HDDA).

- Les monomères triacrylates [23] présentent l'inconvénient de conduire à des polymères fortement réticulés, durs et cassants, qui sont peu appropriés au traitement de surface de supports flexibles. Par contre, les monomères diacrylates permettent d'obtenir le meilleur compromis et sont le plus souvent utilisés comme diluants réactifs dans les résines photopolymérisables.

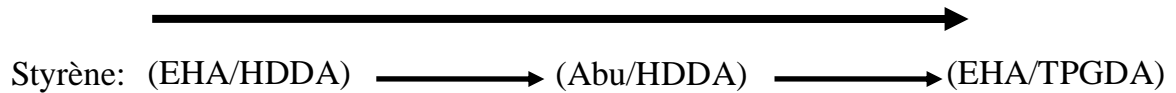
En effet, le réseau de (EHA/TPGDA) est moins soluble dans le styrène ensuite (EHA/HDDA) et finalement l' (ABu/HDDA).

VI- Conclusion: À la fin de ce paragraphe et à l'aide des résultats de gonflement nous pouvons déduire quelques points:

- le monomère du styrène peut être utilisé comme un solvant organique pour les études de gonflement,

- le styrène est un très bon solvant puisqu'il gonfle les réseaux acryliques au bout d'un temps très court
- les trois réseaux choisis sont des réseaux lâches, ces réseaux sont classés, de façon plus simple selon le comportement de chaque réseau dans le styrène:

Taux de gonflement



- Le taux de gonflement dépend principalement du taux de réticulation c'est-à-dire de la quantité d'agent de réticulation dans le réseau.
- Si la distance entre deux points de la réticulation est grande (le taux de réticulation est petit) le taux de gonflement est grand.
- La nature chimique du monomère et de l'agent de réticulation (ainsi que sa taille) influe sur le taux de gonflement.

B- Exploitation des résultats avec un modèle théorique :

I- Modèle de diffusion de Fick:

Le phénomène de gonflement des polymères et les gels a été décrit par différents modèles. Dans cette partie l'exploitation théorique des résultats expérimentaux se fait à l'aide du modèle de diffusion de Fick.

En physique, la diffusion [23] correspond à une succession de déplacements élémentaires d'atomes dans la structure. Elle s'apparente au mouvement brownien qui permet les échanges de chaleur entre molécules ou phénomènes osmotiques en biologie.

La première loi de Fick (1855) est purement phénoménologique [24] et s'apparente aux célèbres lois de Fourier. En effet après de nombreuses expériences, Fick a remarqué que le flux de matière est proportionnel au gradient de la concentration.

Le flux est donné par la loi suivante :

$$J = -D \text{grad} C \quad (\text{II-6})$$

C : est la concentration de l'espèce diffusante.

D : est le coefficient de diffusion en m^2/s et dépend fortement de la température. En effet : grad C est le gradient de la concentration et le signe (-) indique que le flux va des endroits les plus concentrés vers les moins concentrés.

A partir de la première loi de Fick, on arrive à déterminer la concentration d'une espèce en fonction du temps et de l'espace : sa variation est décrite par la seconde loi de Fick. Celle-ci découle de l'équation de conservation de la matière : prenons un volume de matière V délimité par une surface S . La variation dans le temps du nombre de particules de ce volume est égale au nombre de particules rentrant à travers S moins la quantité sortant (on suppose qu'il n'y a ni création, ni disparition de matière à l'intérieur de V). Pour un problème à une dimension la seconde loi de Fick est donnée par :

$$\frac{dc}{dt} = D \left(\frac{d^2c}{dx^2} \right) \quad (\text{II-7})$$

Avec :

C : est la concentration de l'espèce,

D : est le coefficient de diffusion

x : est la distance.

La détermination de D s'effectue expérimentalement, la formule à appliquer pour le déterminer est différente en fonction des points choisis sur la courbe [27]. Il faudra donc choisir la bonne formule pour le tracé des courbes de Fick.

II- Exploitation des résultats expérimentaux :

Après la synthèse des réseaux de polymères, et l'étude expérimentale du gonflement (propriété importante des mélanges des réseaux de polymères solvants); les résultats obtenus peuvent être vérifiés par le modèle de Fick.

II-1-Modèle mathématique :

Pour exploiter les résultats décrivant la cinétique du gonflement des réseaux de polymères dans un solvant isotrope (styrène) on a besoin de comparer le calcul théorique de ces courbes avec celle d'un modèle mathématique tiré de la littérature [26-27].

La courbe de $\left(\frac{M_i}{M_f} \right)$ en fonction du temps été faite en utilisant les résultats

précédents, cette courbe est divisée en deux portions, avec:

M_i : est la masse du solvant absorbé à l'instant t .

M_f : est la masse du solvant absorbé à l'équilibre.

La portion de la courbe $\left(\frac{M_i}{M_f} \right) < 0.5$ est donnée théoriquement par l'équation

suivante:

$$\left(\frac{M_i}{M_f}\right) = K_1 t^n \quad (\text{II-8})$$

Où :

t:est le temps,

k_1 : est une constante caractéristique du gel,

n : est une exposante caractéristique décrivant le mode de diffusion dans le cas de $n= 0.5$, on a une diffusion Fickienne.

Les constants n et k_1 sont calculés à partir des graphes de $\text{Ln}\left(\frac{M_i}{M_f}\right)$ en fonction de $\text{Ln}(t)$.

Et La portion de la courbe $\left(\frac{M_i}{M_f}\right) > 0.5$ est donnée par:

$$\left(\frac{M_i}{M_f}\right) = 1 - (A \text{EXP}(-K_2 t)) \quad (\text{II-9})$$

Où:

A : est une constante,

K_2 : est une constante de relaxation.

II-2- Résultats et discussions:

Les figures (II-14), (II-15), (II-16) représentent la comparaison entre les courbes théoriques et expérimentales.

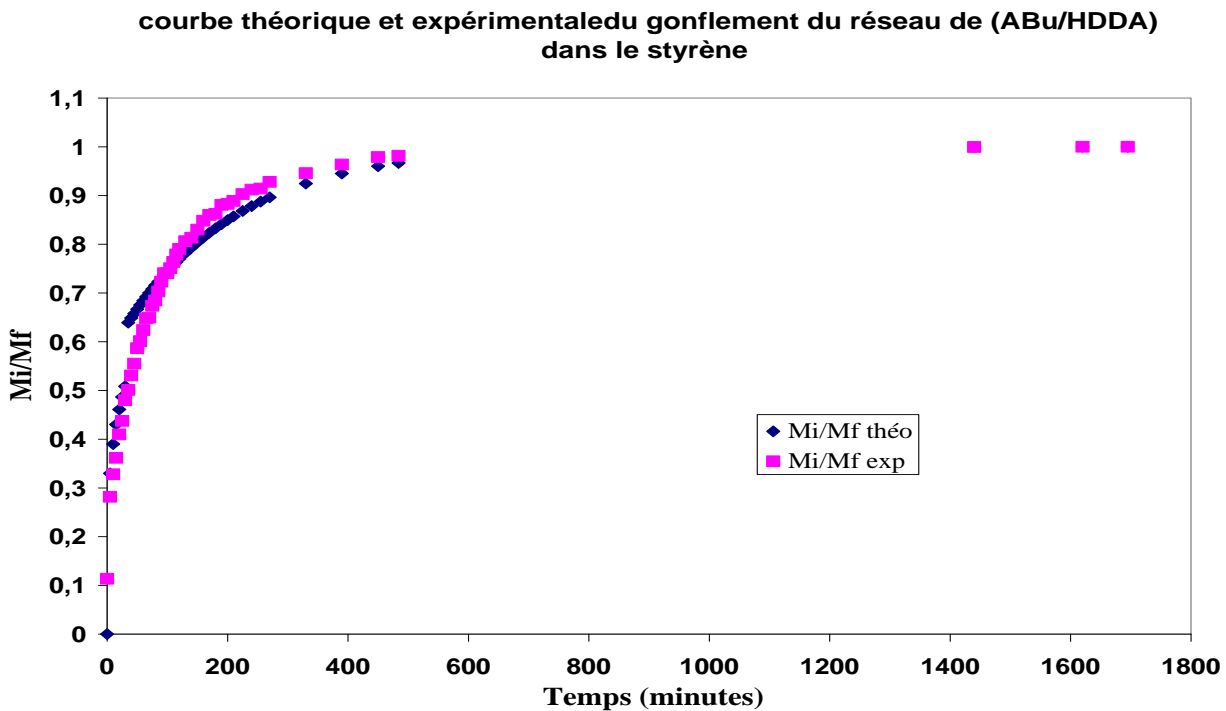


Figure (II-14): Courbe expérimentale et théorique du gonflement du réseau (ABu/HDDA)

courbe théorique et expérimentale du gonflement de réseau de (EHA/HDDA) dans le styrène

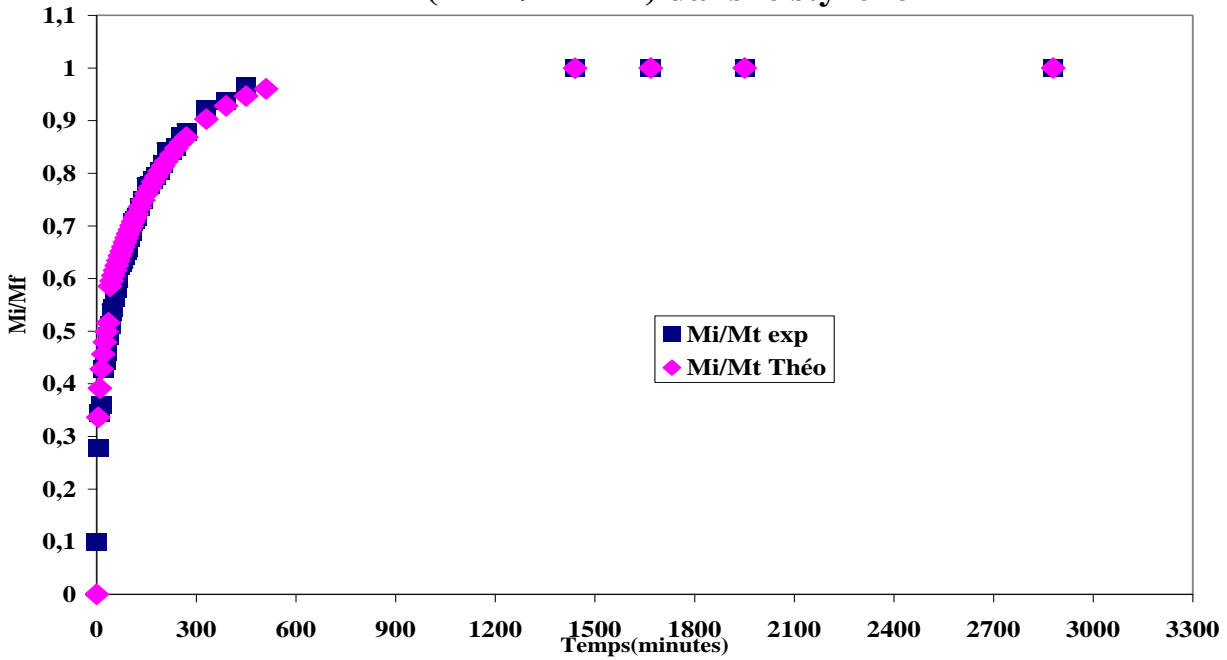


Figure (II- 15) : Courbe expérimentale et théorique du gonflement du réseau (EHA/HDDA).

Courbe théorique et expérimentale du gonflement de réseau de (EHA/TPGDA) dans le styrène

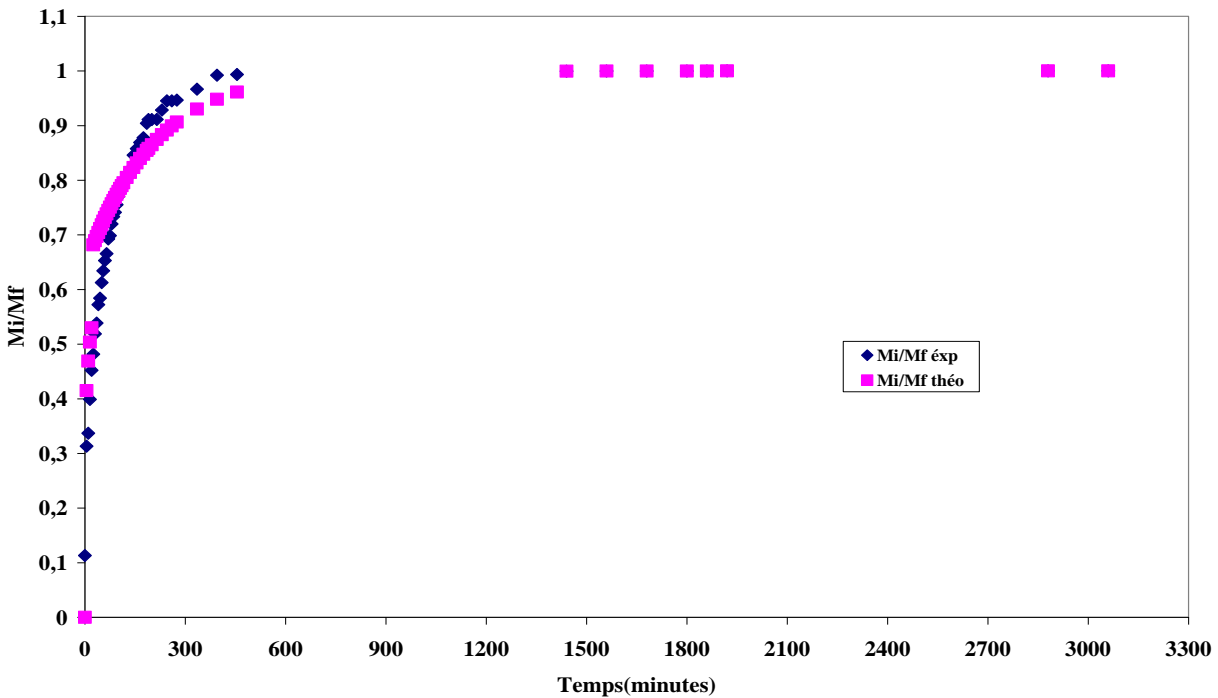


Figure 16 : Courbe expérimentale et théorique du gonflement du réseau (EHA/TPGDA).

On remarque qu'il y'a une bonne corrélation des courbes théoriques obtenues avec le modèle de Fick avec les graphes expérimentaux pour tous les réseaux étudiés.

A partir de ces courbes, on déduit que la diffusion du solvant dans les échantillons au cours du temps est gouvernée par les interactions réseau de polymère-solvant parce que la nature du solvant et l'architecture du réseau jouent un rôle important.

On remarque aussi que les courbes des systèmes réseaux de polymère-solvant constituées de deux parties :

- ❖ La première partie est linéaire: caractérise l'absorption du solvant par le réseau de polymère (styrène est un très bon solvant).
- ❖ La deuxième est non linéaire: due à la relaxation des chaînes du réseau.

III- Conclusion:

Le modèle de Fick est un bon modèle pour l'exploitation des résultats concernant le gonflement et pour expliquer la diffusion des molécules du solvant à l'intérieur des réseaux, puisqu'il y'a une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et les courbes obtenues à partir de ce modèle.

REFERENDES :

- [1]:M, Baron, J. Kahovec, K. Horie. *Definitions of terms relating to reactions of polymers and to functional polymeric materials*. Working group of IUPAC IV-1.Project 34/99, (June 6, 2001).
- [2]:K. Kato, E. kang, Y. Uyama, Y. Ikada. *Polymer; surface with graft chains*. *Prog. Polym.Sci*, 28,209-259(2003).
- [3]:T. Bouchaour, *thèse de Doctorat d'état*, Option: Physique des polymères, Département de physique, UABB Tlemcen, (2003).
- [4]:K. Boudraa, *Mémoire magister*, Option: Physique des polymères, Département de physique, UABB Tlemcen, (2006).
- [5]:O. Bélaidi, *Mémoire magister*, Option: Physique des polymères, Département de physique, UABB Tlemcen, (2007).
- [6]:Y. Meghraoui, *Mémoire magister*, Option: Physique des polymères, Département de physique, UABB Tlemcen, (2005).
- [7]:S. Hanene, *magister en chimie*, Option: Chimie organique, Département de chimie, Université Hadj Lakhdar de Batna, (2006).
- [8]:H. Pelletier, *Modification et photopolymérisation d'huiles végétales en vue de leur application dans les encres et vernis d'imprimerie*, Institut national polytechnique de Grenoble, France (2005).
- [9]:I. Rintoul, C. Wandrey, *Polymerisation of ionic monomers in polar solvents: Kinetics and mechanism of the free radical copolymerisation acrylamide/acrylic acid*. *Polm*, 46, 4525-4532(2005).
- [10]:P. Mercier, E. Marechal: *Chimie de polymères : Synthèse, réactions, Dégradations*, Ed .Presses Polytechniques et universitaires romandes, Lausanne- Suisse (1996).
- [11]:T. Bendaikha, Thèse de doctorat d'état: *Photopolymérisation réticulante de macromères multifonctionnels. Comportement photochimique de réseaux acryliques tridimensionnels* ; Université Haute-Alsace, Mulhouse, France (1986).
- [12]: K. Moussa, Thèse d'état: *Etude de la Photopolymérisation réticulante de macromères acryliques*. ; Université Haute-Alsace, Mulhouse, France (1988).
- [13]:C. Decker, Nguyen Thi Viet T., *Polym. Mater. Sci. Eng*, 74, 327 (1996).
- [14]:C. Decker, L. Keller, K. Zahouily. S, Benfarhi. *Polymer*, 46, 6640 (2005).

- [15]: A.M. Horton, *Radiation Curing: Science and Technology*, Vol. 4, J. Fouassier, J.F. Rabek J.F., Plenum Press, 1, (1992).
- [16]:C. Decker. *Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites*, Article AM3044 (2000).
- [17]: H. J .Hageman, *photopolymerization and photoimaging science technology*. Chapitre I. Page 1(Ed.Norman S.Allen), Elsev.Appl.Sci, (1989).
- [18]: S. Vervoort, *Docteur de l'École des Mines de Paris; Spécialité «Science et génie des matériaux»*, Ecole des mines de Paris: Sciences Fondamentales et Appliquées, (2006).
- [19]:A. Pichard, *Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances dangereuse*, Institut National de l'environnement Industriel et des risques , INERIS ,(2003).
- [20]: M. Sen, O. Guven , *J. Polym. Sci.: part B: Poly. Phy*, 36, 213-219, (1998).
- [21]: D.W. Van Krevelen, *Properties of polymers*, Ed. Elsevier New York, (1990).
- [22]:C. Decker, K. Moussa, *Macromol. Chem.*, 189, 2381, (1988).
- [23]:J. C. Doukhan, *Cours Polytech Défauts Cristallins*, Lille Sciences des Matériaux première année.
- [24]:R. Kubo, M. Toda, N. Hashitsume, *Statistical physics II: nonequilibrium stastical mechanics*, tome 2, seconde edition, Springer- Verlag, Berlin, (1992).
- [25]:C. Monier ; *Rapport Final du Studienarbeit*, Laboratoire de Transformation et de Vieillessement des Polymères ; ENSAM ; Paris (2000).
- [26]:F. Saulnier, *Thèse de Doctorat*, spécialité: Physique des liquides, Université de paris (2003).
- [27]:T. Gaykara, E. Turan, *Colloid polym sci*, 284, 1038-1048, (2006).