

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE de TLEMCCEN  
Faculté des Sciences

**Département de Physique**

*Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules*

# MEMOIRE

Présenté par

**ZOUBIR Ibtissam**

*En vue de l'obtention du*

**Diplôme de MASTER**

En Matériaux Polymères Composites Avancés à base de Polymères

## Thème

Elaboration et caractérisation d'un matériau composite polymère-ZnO

Soutenu le 02 juillet 2017, devant le jury composé de :

Président :	MECHERNENE Lahcène	Professeur	Université de Tlemcen
Encadreur :	BOUCHAOUR Tewfik	Professeur	Université de Tlemcen
Co-Encadreur :	BOUDRAA Kamel eddine	M. C-A-	Université de Saida
Examineur :	HADJOU BELAID Zakia	M. C-B-	Université de Tlemcen

## REMERCIEMENTS

*En premier lieu j'aimerais bien remercier mon dieu de m'avoir donné la patience et le courage pour réalisé ce travail.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules à la faculté des sciences de l'Université ABOU BAKR BELKAID Tlemcen,*

*Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à Monsieur Bouchaour Tewfik, Professeur à l'Université de Tlemcen, directeur de mon travail, pour ses conseils, son aide, pour l'orientation, la confiance, la patience qui ont constitué un apport considérable sans lequel ce travail n'aurait pas pu être mené au bon port.*

*De même, Je remercie très sincèrement monsieur Boudraa Kamel Eddine, Maitre de conférences à l'Université de Saida Tahar Moulay, pour son aide précieux et les conseils judicieux tout au long de la réalisation de mémoire.*

*Mes remerciements les plus sincères sont adressés à Monsieur Méchernène Lahcène Professeur à l'Université de Tlemcen, et Madame Hadjou Belaid Zakia, Maitre de conférences à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je remercie également Sidi Ahmed Ingénieur de Laboratoire de Macromolécule pour son aide précieuse.*

*Dédicace*

*Je dédie ce travail*

*A*

*Mon père et ma mère*

*A*

*Mes grands pères et mes grandes mères*

*A*

*Mon mari*

*A*

*Mes sœurs*

*A*

*Tous les membres de ma famille*

*A*

*Mes amis (es)*

*A*

*Tous ceux qui me sont chers.*

# Table des matières

## Introduction générale

### Chapitre I : Concepts généraux

I. Introduction aux polymères : .....	7
I.1 Définition : .....	7
I.2 L'intérêts des polymères dans notre vie : .....	7
I.3 Applications des polymères : .....	7
II. Classification des polymères : .....	8
III. Les caractéristiques des polymères : .....	9
III.1-Structure du polymère: .....	9
III. 2-Type de polymères : .....	9
VI. Définition d'un matériau composite: .....	10
V. La photo-polymérisation: .....	11
V.1- Le photoamorceur : .....	11
V.2 -Agent réticulant : .....	11
VI. La synthèse des polymères : .....	11
VI.1 Polymérisation en chaîne : .....	11
VI.1.1. Polymérisation radicalaire : .....	12
VI.1.2 Polymérisation cationique : .....	14
VI.1.3 Polymérisation anionique : .....	14
VI.2 Polycondensation : .....	14
VII. Techniques de polymérisation : .....	15
VIII. Les réseaux de polymères : .....	15
VIII.1 Réticulation : .....	16
VIII.2 Taux de réticulation : .....	16

### Chapitre II: Elaboration et caractérisation du matériau composite

II. 1 But et motivation du travail : .....	19
II. 2 Matériel utilisé .....	19
II.2.1 Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de la préparation: .....	19
1) La chambre de polymérisation (ou chambre réactionnelle): .....	19

2) La source lumineuse (ou source UV) : .....	20
II.2.2 Choix des monomères : .....	21
II.2.3 Choix de la nanoparticule ZnO : .....	22
II.2.3.1 Etat de l'art : .....	22
II.3 Formation du réseau de polymère PolyHEMA : .....	25
II.4 Synthèse du copolymère (HEMA-co-EHA) : .....	28
II.4.1 Préparation des solutions réactives : .....	28
II.4.2 Préparation des échantillons avec Nanoparticule (ZnO) : .....	30
II.3 Méthodes de caractérisation : .....	30
II.3.1 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier « FTIR » : .....	30
II.3.2 Analyse enthalpique à flux de chaleur (DSC): .....	32
II.3.3 Le Zéta-Sizer : .....	33

## **Chapitre III: Résultats et discussions**

III.1 But du Chapitre : .....	37
III.2 Etude par spectroscopie FTIR : .....	37
III.2.1 Spectres infrarouge des produits initiaux : .....	38
III.2.2 Spectre infrarouge du copolymère (HEMA-EHA) : .....	40
III.2.3 Suivi de la cinétique de polymérisation : .....	42
III.2.4 Calcul du taux de conversion : .....	43
III.2.5 Spectres FTIR des réseaux de polymères (Avec ajouts de ZnO) : .....	44
III.3 Etude des propriétés thermophysiques : .....	46
III.4 Détermination de la taille des nanoparticules ZnO avec le Zéta-Sizer : .....	52

## **Conclusion générale**

# *Introduction générale*

Cette étude s'inscrit dans le cadre des thématiques de recherches effectuées au sein du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (L.R.M) à l'Université Abou Bakr Belkaïd de Tlemcen (Algérie). La motivation fondamentale de ce travail vise à développer un matériau composite hybride de type réseau de polymère matériau inorganique. Pour cela on a essayé d'élaborer un réseau de copolymères constitué de deux monomères différents, l'un hydrophile et l'autre hydrophobe et de s'intéresser à l'étude de ce réseau ainsi formé en l'utilisant comme matrice (ou support) pour pouvoir inclure des nanoparticules de type ZnO.

Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photopolymérisation de monomères multifonctionnels ; dans le cas d'un monomère di-fonctionnel, il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant. Les réseaux de polymères ainsi formés, sont totalement insolubles dans les solvants organiques et présentent des propriétés mécaniques et élastiques très intéressantes.

La copolymérisation est l'une des techniques adoptées dans la synthèse pour avoir des propriétés physico-chimiques intéressantes pour un important nombre de polymères commerciaux ou d'application spécifique. Dans notre cas, les acrylates et les méthacrylates (disponibles au sein du Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules) sont des blocs de construction polyvalents qui peuvent être polymérisés et copolymérisés avec une large gamme de monomères. La combinaison de la durabilité, de la polyvalence et de la capacité à adapter les molécules de monomères, plus ou moins facilement, pour des applications spécifiques, ont fait des acrylates et méthacrylates des candidats principaux pour de nombreuses et diverses applications.

Durant les dernières décennies, le domaine des nanoparticules ou des matériaux à nano composites font l'objet d'un grand intérêt que ce soit dans le domaine scientifique ou industriel. Bien que ce soit une avancée majeure au niveau des progrès technologiques, les nanomatériaux suscitent néanmoins des interrogations de la part de la communauté scientifique et des utilisateurs de façon générale. On les retrouve dans de nombreux domaines tels les que l'alimentation, le textile, les produits chimiques, les cosmétiques etc...

L'oxyde de zinc (ZnO) suscite pour sa part un fort intérêt depuis ces dernières années. Ses propriétés optiques, électroniques, magnétiques, piézoélectriques, mécaniques, chimiques, biologiques (non toxique), justifient cet intérêt, tant du point de vue fondamental que dans le domaine appliqué.

Ce manuscrit s'articule autour de trois chapitres : le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique du sujet où il y'a des rappels sur des polymères, les réseaux de polymères et les méthodes d'obtention de ce types de matériaux, un deuxième chapitre décrit d'une part le dispositif expérimental utilisé pour la synthèse de nos réseaux de polymères et pour l'élaboration du matériau composite et d'autre part donne le principe des méthodes de caractérisation utilisées tels que la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et les propriétés de ZnO sont également reportés. L'analyse des résultats expérimentaux obtenus font l'objet d'un troisième chapitre. Le mémoire est terminée par une conclusion générale et des perspectives.



*Chapitre I*

*Concepts généraux*

## **I. INTRODUCTION AUX POLYMERES :**

### **I.1 Définition :**

Le mot polymère d'origine Grec *polus -meros*, est composé de deux mots, « polus » qui veut dire plusieurs et « méros » qui veut dire partie est par définition une macromolécule organique ou inorganique constituée de l'enchaînement répété d'un même motif. Les monomères sont liés les uns aux autres par des liaisons covalentes.

Les polymères peuvent être constitués d'un seul motif ou d'un seul monomère dans ce cas on parle d'un homopolymère. Dans le cas où il y'a deux monomères différents on parle d'un copolymère [1].

### **I.2 L'intérêt des polymères dans notre vie :**

Les polymères jouent un rôle très intéressant à cause de

- Leurs propriétés, thermiques, optiques, électriques et chimiques.
- Propriétés mécaniques et élastiques intéressantes.
- Abondance et disponibilité à coût réduit.
- Possibilité d'avoir des matériaux de toutes les formes, de toutes les épaisseurs.
- Taux de vieillissement faible en fonction du temps.
- Flexibilité et légèreté.

### **I.3 Applications des polymères :**

Les polymères sont fortement utilisés dans (Figure I.1):

- l'emballage des produits alimentaires, emballage de transport,
- les secteurs du bâtiment,
- les secteurs de l'automobile, l'aéronautique et les bateaux,
- l'industrie de l'électroménager, du textile, de l'électricité et de l'agriculture.



**Figure I.1** : Quelques applications des polymères

## **II. CLASSIFICATION DES POLYMERES :**

Les polymères peuvent être classés selon plusieurs modes qui sont :

a) Leurs nature chimique :

- Polymères minéraux
- Polymères organiques
- Polymères mixtes.

b) Leur origine :

- Polymères naturels : caoutchouc naturel, cellulose.
- Polymères artificiels : obtenus par modification de polymères naturels.
- Polymères synthétiques : obtenus a partir de monomères qui n'existent pas dans la nature.

c) Leurs domaine d'application:

- Polymères techniques : ces polymères peuvent remplacer les matériaux traditionnels (métaux, céramiques...)
- Polymères spéciaux : ces polymères possédant une propriété particulière (adhésion...) qui permet leur utilisation dans une application spécifique.

d) Selon leur dimensionnalité :

- Polymère monodimensionnel (linéaire).
- Polymère bidimensionnel (plan).
- Polymères tridimensionnel (réseau).

e) Selon leur comportement thermique :

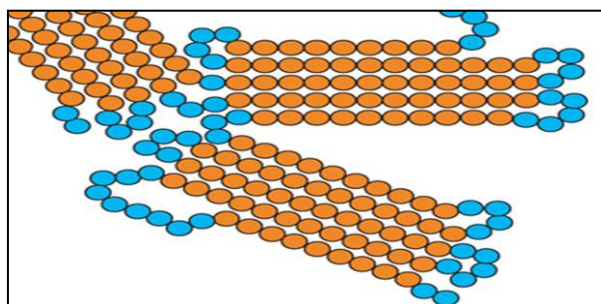
- Les thermoplastiques : sont des polymères qui peuvent être moulés par chauffage et durcis par refroidissement.
- Les thermodurcissables : sont durs à la chaleur, ils se transforment de façon irréversible
- Les élastomères : ils subissent de très grandes déformations sous l'action de contraintes mécaniques [2].

### III. LES CARACTERISTIQUES DES POLYMERES :

#### III.1-Structure du polymère:

Il existe plusieurs types de polymères :

- Les polymères amorphes: dans ce cas les chaînes macromoléculaires ne sont pas arrangées, il y'a un désordre total.
- Les polymères cristallins : il existe dans ce cas les zones cristallines (les chaînes sont ordonnées).
- Les polymères semi-cristallins : ils se composent d'une phase cristalline (l'ordre) et une phase amorphe (désordre).



**Figure I-2:** Représentation schématique d'un polymère semi-cristallin ( ■Partie cristalline, et ■Partie amorphe)

#### III.2-Type de polymères :

On distingue deux types de chaînes :

- les polymères linéaires: les motifs s'enchaînent de manière unidimensionnelle comme le montre la figure I.3-a, c'est le cas des polymères thermoplastiques.
- les polymères ramifiés: s'il existe des ramifications sur la chaîne, elles peuvent être courtes (polymère branché) ou longues et reliées entre elles (polymère réticulé). Ils sont montrés sur la figure I.3-b et I.3-c respectivement [3].

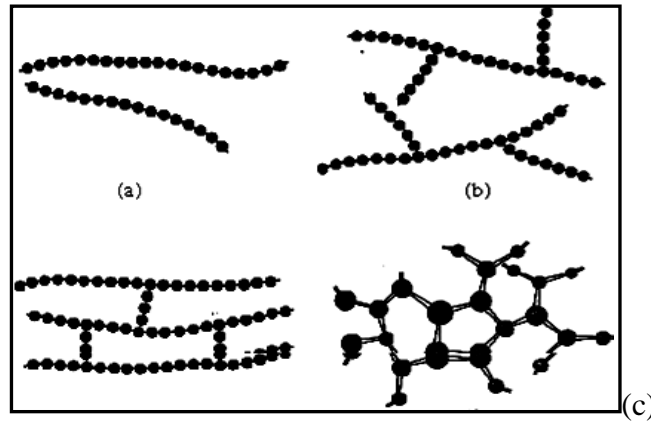


Figure I-3: Les trois types de polymères.

## VI. DEFINITION D'UN MATERIAU COMPOSITE:

Un matériau composite est un assemblage d'au moins deux composants non miscibles (mais ayant une forte capacité de pénétration) dont les propriétés se complètent. Le nouveau matériau ainsi constitué, hétérogène, possède des propriétés que les composants seuls ne possèdent pas. Ce phénomène permet d'améliorer la qualité du matériau final pour une certaine utilisation (légèreté, rigidité à un effort, conductivité, etc...); ceci explique l'utilisation croissante des matériaux composites dans différents secteurs industriels.

Un matériau composite se compose comme suit: une matrice + un renfort.

- ✓ *Matrice* : constituée d'une ossature qui est généralement une matière plastique (résine thermoplastique ou thermodurcissable) assurant la cohésion de la structure.
- ✓ *Renfort*: c'est une matière ajoutée à la matrice donnant la propriété attendue du composite : tenue mécanique, propriété électrique etc.

## V. LA PHOTO-POLYMERISATION:

La photo-polymérisation c'est la transformation d'un monomère en polymère sous l'effet de l'irradiation d'une source lumineuse.

### V.1- Le photoamorceur :

Un photo-initiateur est un composé chimique ajouté à un mélange réactionnel pour convertir l'énergie lumineuse absorbée, lumière UV ou visible, en énergie chimique sous la forme d'espèces initiatrices [4].

### V.2 -Agent réticulant :

Il permet le branchement de chaînes de polymères entre elles par des liaisons chimiques, afin de constituer un réseau de polymère de masse moléculaire plus élevée et présentant des propriétés physico-chimiques différentes du polymère initial.

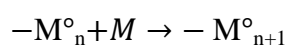
## VI. LA SYNTHÈSE DES POLYMERES :

Pour préparer les polymères il existe deux grandes catégories :

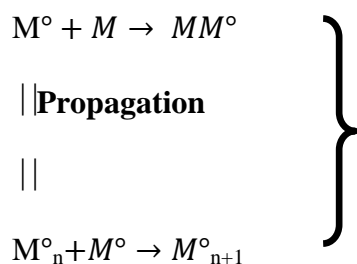
- La polymérisation en chaîne (radicalaire, cationique, anionique)
- La polycondensation (polymérisation par étapes).

### VI.1 Polymérisation en chaîne :

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



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



$M^\circ_{n+1} \rightarrow$  Espèces inactives

### Terminaison

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

#### VI.1.1. Polymérisation radicalaire :

La polymérisation par voie radicalaire est une réaction qui, comme son nom l'indique, fait intervenir comme espèce réactive  $R^*$  appelée radical libre. Cette technique trouve son succès dans sa facilité de mise en œuvre, la durée de réaction est très courte et la formation des polymères de hauts poids moléculaires est aussi rapide.

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

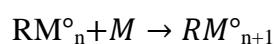
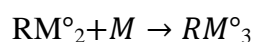
- ✓ La génération de radicaux (dits primaires) à l'aide d'une substance dénommée amorceur A. ( $A \rightarrow 2R^\circ$ )
- ✓ L'addition du radical primaire sur une première unité monomère pour former le premier maillon de la chaîne polymère en croissance. ( $M \rightarrow RM^\circ$ )

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

- *L'amorçage chimique* : est le plus souvent utilisé au niveau industriel. Son principe est que dans le milieu réactionnel, il existe des molécules capables de se composer thermiquement ou par des réactions chimiques en radicaux libres. Son avantage est la vitesse à laquelle les amorceurs se décomposent en radicaux et la possibilité de leur réaction avec les monomères.

- *L'amorçage thermique* : en général utilisé spécifiquement dans un certain intervalle de température, en fonction de la cinétique de décomposition des amorceurs thermiques.
- *L'amorçage photochimique* : l'activation photochimique est l'une des méthodes les plus efficaces pour créer des espèces réactives et amorcer ainsi des réactions chimiques pouvant conduire à la synthèse de nouveaux matériaux bien définis. Les échantillons sont exposés à un rayonnement lumineux : le plus souvent c'est le rayonnement UV, mais aussi par radiation  $\gamma$  ou par bombardement par un faisceau d'électrons (EB). Elle implique en général l'utilisation de photo-amorceurs qui sont excités par le rayonnement et permettent la production de radicaux ou de carbocations, soit directement, soit indirectement par des processus de transfert d'énergie. Un des problèmes rencontrés et difficiles à résoudre est l'effet inhibiteur de l'oxygène sur les polymérisations radicalaires.

b) *La propagation*: La propagation se fait par additions successives de molécules de monomères sur la partie active de la chaîne croissante. Cette réaction se fait en une fraction de seconde et ramène à une molécule géante, avec un radical libre au bout de la chaîne. Un processus est maintenant indispensable qui va terminer la grande chaîne, la réaction de terminaison [5].

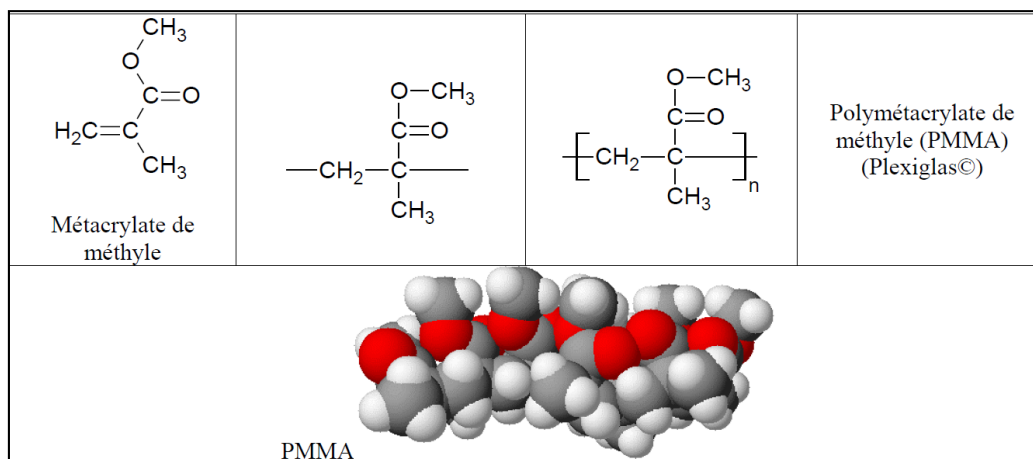


c) *La terminaison* : La réaction de terminaison consiste en la destruction du centre actif qui est localisé à l'extrémité de la chaîne en croissance et peut, en principe, se faire de différentes façons (chocs sur une paroi, réaction avec des impuretés, etc.). Cette réaction peut s'effectuer suivant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

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

Exemple :





**Figure I-4:** Formation de PMMA à partir de monomère MMA

### VI.1.2 Polymérisation cationique :

La partie est un carbocation, où un des atomes de carbone porte une charge positive, associée à un contre-ion chargé négativement. Les monomères peuvent être :

- Des oléfines (isobutylène).
- Des éthers vinyliques  $\text{CH}_2=\text{CHOR}$ .
- Des carbures insaturés (styrènes, indène, benzofurane).
- Des composés hétérocycliques (oxirane, tétrahydrofurane, cyclosiloxane). Le groupe *R* doit être donneur d'électrons (isobutylène, éther vinylique) ou stabiliser le cation par résonance (styrène, indène).

### VI.1.3 Polymérisation anionique :

La partie active est un carbanion (l'un des atomes de carbone porte une charge négative) ou un oxanion (la charge négative est portée par un atome d'oxygène) associé à un contre-ion  $\text{Me}^+$ , chargé positivement et souvent métallique.

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

## VI.2 Polycondensation :

Dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles (fonctionnalité  $\geq 2$ ). La réaction se produit dans les conditions où réagissent habituellement les fonctions organiques concernées, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur convenable. Les

condensations qui, généralement, éliminent à chaque étape un tiers constituant, comme l'eau, un alcool ou un hydracide, interviennent au départ entre molécules monomères puis, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, entre les molécules polymères formées, pour conduire (théoriquement) au stade ultime de l'unique macromolécule.

3 types de réaction de polycondensation sont distingués :

- Réactions qui se font avec élimination du produit de condensation.
- Réactions sans formation de produit secondaire de réaction.
- Polymérisation par recombinaison des radicaux [5].

## **VII. TECHNIQUES DE POLYMERISATION :**

La technique de polymérisation peut être définie comme la manière dont les contraintes liées à la méthode de polymérisation sont prises en compte, dans des conditions optimales, à la formation d'un polymère de structure connue [6].

Les techniques de polymérisation sont en nombre de six :

- Polymérisation en masse,
- Polymérisation en solution,
- Polymérisation en dispersion,
- Polymérisation en suspension,
- Polymérisation en émulsion,
- Polymérisation interfaciales.

## **VIII. LES RESEAUX DE POLYMERES :**

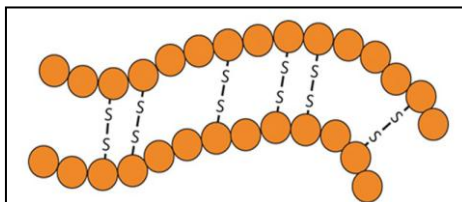
Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photopolymérisation de monomères multifonctionnels. Dans le cas de monomère difonctionnel, il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant. Ces réseaux sont totalement insolubles dans les solvants organiques et présentent un faible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

### VIII.1 Réticulation :

C'est le branchement de chaînes de polymères entre elles par des ponts ou liaisons chimiques, sous l'action par exemple de radiations, afin de constituer un réseau de masse moléculaire plus élevée et présentant des propriétés physico-chimiques différentes du polymère initial. La réticulation et l'aboutissement de la polymérisation est un processus irréversible.

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

Le polymère passe alors d'un état pâteux (viscoélastique) à un état solide, rigide, élastique et infusible. Le gel correspond au début de la réticulation. Le mécanisme de réticulation diffère suivant les résines mais ne s'applique qu'à des molécules multifonctionnelles.



**Figure I-5:** polymère réticulé avec ponts di-sulfure reliant deux chaînes.

### VIII.2 Taux de réticulation :

On appelle taux de réticulation, le nombre de nœuds de réticulation du réseau tridimensionnel, par unité de volume de polymère. Suivant la valeur du taux de réticulation, on obtient des polymères très différents. Ainsi dans un élastomère, le taux de réticulation correspond à environ un nœud pour quelques centaines d'atomes de carbone de la chaîne principale, tandis que pour un polymère thermodurcissable très réticulé, ce taux est 10 à 100 fois plus élevé que dans un élastomère [7-8].

**Références bibliographiques :**

- [1].P. J. Flory, *principle of polymer chemistry*, Cornell university press: NY, **1953**
- [2].DALI-YOUCHEF Boumédiène, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, **2009**.
- [3].MERAH Dounya, Mémoire de MASTER, Université de Tlemcen, **2014**.
- [4].Prost, J., *The Physics of Liquid Crystals*, Oxford, Oxford University Press, ISBN 0-19-852024-7, **1993**.
- [5].BOUDRAA Kamel Eddine, Thèse de Magister, Université de Tlemcen, **2006**.
- [6].Michel Fontanille, Yves Gnanou, *Chimie et physico-chimie des polymères*, Sciences Sup, Dunod, **2014**.
- [7].ZEGGAI Nouh, Mémoire de MASTER, Université de Tlemcen, **2014**.
- [8].KHALED Zhour, Mémoire de MASTER, Université Med Khider Biskra, **2013**.

# *Chapitre II*

## *Synthèse et caractérisation du matériau composite*

## II. 1 BUT ET MOTIVATION DU TRAVAIL :

Le but du travail de ce mémoire est d'essayer d'élaborer un matériau composite (ou hybride) à base d'un réseau de polymère acrylique (copolymère à base d'EthylHexylAcrylate et d'HexylEthylMéthaAcrylate) et de nanoparticule ZnO. Le choix de ces produits est justifié par les raisons suivantes :

-la disponibilité de ces produits au niveau du Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules de l'Université de Tlemcen.

-il y'a eu beaucoup d'études fondamentales et appliquées sur ces polymères acryliques au sein du laboratoire [1].

- notre choix s'est porté sur un copolymère formé d'un composé hydrophile(n-HEMA) et d'un composé hydrophobe (n-EHA) pour différentes compositions.

- Le choix du renfort de ZnO est justifié par ses propriétés très intéressantes lui permettant des applications très prometteuses notamment dans le photovoltaïque [2-3].

Dans le Laboratoire de Recherches sur les Macromolécules, il y'a la possibilité d'élaborer les matériaux polymériques par la méthode de photo-polymérisation UV et de les caractériser par les techniques suivantes :

- Spectroscopie de vibration Infrarouge (FTIR à ATR)
- L'analyse enthalpique différentielle (DSC).
- Détermination de la taille des particules par le zéta-sizer.

## II. 2 MATERIEL UTILISE

### II.2.1 Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de la préparation:

Le dispositif que nous avons utilisé pour la préparation des réseaux de polymères est constitué de deux éléments principaux :

#### *1) La chambre de polymérisation (ou chambre réactionnelle):*

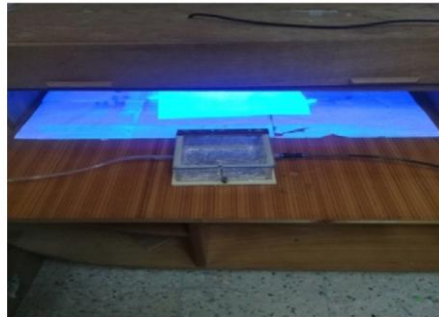
Elle est constituée d'un boîtier en verre, avec deux trous percés pour permettre la circulation d'azote dans le milieu réactionnel car la polymérisation radicalaire est sensible à la présence de l'oxygène qui peut inhiber la réaction.

A l'intérieur de la chambre réactionnelle on introduit un porte-échantillon en téflon dans lequel on dépose une quantité de la solution réactive pour obtenir notre échantillon de

polymère. C'est un moule démontable composé de deux plaques de téflon, l'une pleine (plaque inférieure) et l'autre percée d'un trou de diamètre de 25 mm (plaque supérieure), assemblées l'une sur l'autre par l'intermédiaire de pinces en métal et formant ainsi un moule cylindrique, permettant l'obtention d'échantillon sous forme de pastille (Figure II.1).



**Figure II. 1** : Un moule en téflon.



**Figure II. 2** : Dispositif de photo-polymérisation UV.

### **2) La source lumineuse (ou source UV) :**

C'est l'élément principal du dispositif, il est constitué d'une lampe de type Philips TL08 ayant une longueur d'onde caractéristique  $\lambda=365$  nm et une intensité de : «  $I_0 = 1.5$  mW/cm<sup>2</sup> ».

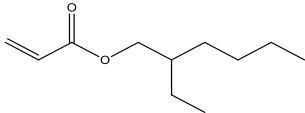
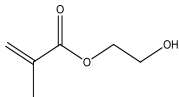
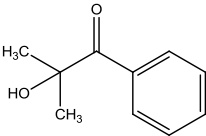
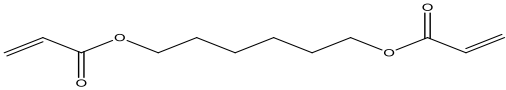
La lampe est placée dans un boîtier en bois avec une porte coulissante permettant l'introduction de la chambre réactionnelle. (Figure II. 2).

### II.2.2 Choix des monomères :

Le but de ce travail étant d'élaborer un matériau composite constitué d'une matrice de polymère et de nanoparticules ZnO, le choix des produits utilisés a été justifié au début de ce chapitre (but et motivation).

La première étape est la préparation de la matrice de polymère : pour cela on prépare une solution réactive permettant d'obtenir par photopolymérisation UV notre échantillon.

Ces solutions sont composées de quatre réactifs qui sont: deux monomères (n-EHA et n-HEMA). Le choix de l'agent réticulant s'est porté sur l'1,6 hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA) et le photo-amorceur 2-Hydroxy-2-méthyl-1-phényl-1-propan-1-one (Darocur 1173). Les formules chimiques des différents constituants sont données dans le tableau suivant :

Nom	Masses (g/mol)	Formules développées.
Acrylate de 2-EthylHexyle (2-EHA)	184,8	
MéthAcrylate de 2-HydroxyEthyl (HEMA)	130,14	
2-Hydroxy-2-méthyl-1-phényl-1-propan-1-one (Darocur 1173).	164,20	
1,6 hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA)	226,27	

**Tableau II.1 :** Structures chimiques des différents composés

La préparation des solutions réactives se fait à partir d'une certaine composition de ces produits.



### II.2.3 Choix de la nanoparticule ZnO :

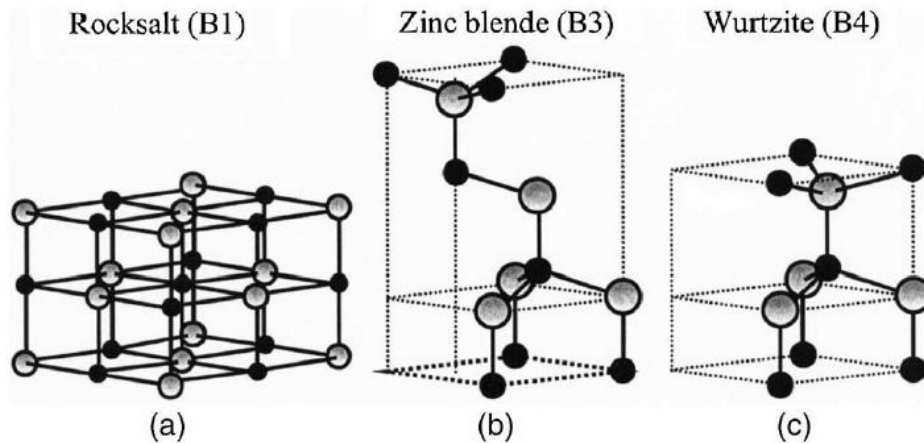
Le ZnO ajouté à la matrice de polymère présente les caractéristiques physiques donnés dans le tableau suivant :

<b>Caractéristiques physiques et chimiques du ZnO:</b>	
<b>Formule chimique</b>	<b>Zn O</b>
<b>Masse molaire</b>	<i>81,38 g / mol</i>
<b>Apparence</b>	<i>Blanc solide</i>
<b>Odeur</b>	<i>Inodore</i>
<b>Densité</b>	<i>5.606 g / cm<sup>3</sup></i>
<b>Point de fusion</b>	<i>1 975 ° C (3587 ° F; 2 248 K) (décomposition)</i>
<b>Point d'ébullition</b>	<i>1 975 ° C (2 588 ° F, 2 248 K) (se décompose)</i>
<b>solubilité dans l'eau</b>	<i>0,0004% (17,8 ° C)</i>
<b>écart de bande</b>	<i>3,3 eV (directe)</i>
<b>Indice de réfraction (<math>n_D</math>)</b>	<i>2.0041</i>
<b>point de rupture</b>	<i>1 436 ° C (2 617 ° F, 1 709 K)</i>

**Tableau II.2 :** Caractéristiques physiques du ZnO

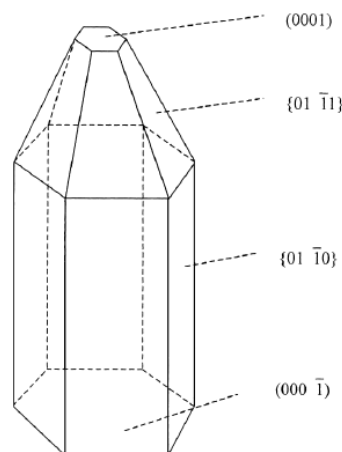
#### II.2.3.1 Etat de l'art :

L'oxyde de zinc est un matériau existant à l'état naturel, connu sous le nom de zincite. Il se présente sous forme de cristaux de couleurs variables entre le jaune et le rouge selon le taux d'impuretés dans les cristaux (principalement du manganèse). Lorsqu'il est synthétisé, l'oxyde de zinc est blanc. Il existe trois structures cristallographiques différentes pour l'oxyde de zinc : une structure hexagonale de type *wurtzite* (groupe d'espace  $P6_3mc$ ) et deux structures cubiques (type zinc-blende,  $F\bar{4}3m$  et type *rocksalt*,  $Fm\bar{3}m$ ) comme illustré sur la Figure II.3. La structure *wurtzite* est la forme la plus stable thermodynamiquement. La structure zinc blende est une phase métastable qui ne peut être stabilisée que par croissance épitaxiale sur un substrat de structure cubique alors que la structure de type NaCl n'a été observée jusqu'à présent que dans le cas de l'utilisation de pressions élevées proches de 9GPa [4].



**Figure II.3** : Différentes structures de l'oxyde de zinc : a) structure *rocksalt*, b) structure zinc blende et c) structure wurtzite[4]

Puisque la maille hexagonale est la plus stable, davantage de détails sur sa structure sont donnés, notamment sur l'existence de faces polaires dans les cristaux de ZnO. En effet, les faces les plus polaires sont les faces et qui correspondent à la direction du cristal (Figure II.4). La différence de polarité entre les faces entraîne une différence d'énergie entre les surfaces dans le cristal. Ces énergies de surface vont jouer un rôle important dans la morphologie du cristal final puisque les vitesses de croissance sont dépendantes de ces énergies [5]. Plus l'énergie de surface est élevée, plus la vitesse de croissance selon cette direction est grande et ainsi plus cette face cristallographique a tendance à disparaître. La Figure II.4 représente la morphologie d'un cristal idéal préparé par synthèse hydrothermale.



**Figure II.4** : Morphologie des cristaux de ZnO présentant les faces les plus polaires

De par sa structure hexagonale anisotrope, ce matériau possède des propriétés de piézoélectricité ainsi que de pyroélectricité [4]. ZnO est également un semiconducteur de type n, possédant un large gap électronique de 3,37eV. Les chercheurs ont commencé à

s'intéresser à ZnO dans les années 1930 pour ses propriétés semi-conductrices. A la fin des années 1970, les études portaient sur la croissance, le dopage, le transport, la structure de bandes, la luminescence et l'effet laser entre autres [6]. Les investigations concernant ZnO ont cessé entre les années 1980 et le milieu des années 1990, de par l'impossibilité de préparer du ZnO dopé de type p, indispensable pour la préparation de dispositif optoélectronique à base de ZnO. Le regain d'intérêt pour ce composé à partir du milieu des années 1990 est dû à la possibilité de faire croître des couches de façon épitaxiale, de former des nano-bâtonnets (*nanorods*) ou encore des *quantums dots* en vue de développer de nouvelles applications. De nombreuses publications répertorient les applications présentes et futures de ZnO[5-7]. Elles sont détaillées dans le paragraphe suivant et montrent l'amélioration des propriétés de ZnO en fonction des techniques de synthèse et de la morphologie des cristaux.

### ***Applications de ZnO***

Actuellement, une large quantité de ZnO est utilisé dans l'industrie du caoutchouc [7]. En effet, l'oxyde de zinc est utilisé pour son influence positive sur le procédé de vulcanisation du caoutchouc et son apport dans l'amélioration de la conductivité thermique du pneumatique [8]. ZnO est un matériau qui absorbe les rayonnements UV ce qui en fait le candidat parfait pour des applications en cosmétique (crèmes solaires, Figure 15a) ou encore dans des dispositifs innovants (revêtements antireflets). Afin d'évaluer les risques médicaux d'un contact prolongé des nanoparticules de ZnO avec la peau, des études de toxicité ont été menées [9]. Les premiers résultats montrent que ces nanoparticules sont susceptibles de provoquer des ruptures dans les molécules d'ADN et induire des mutations pouvant aboutir au déclenchement de processus cancéreux. Elles pourraient également être vecteurs de mort cellulaire. Les auteurs de ces études soulignent donc le besoin de précautions avec l'emploi des nanoparticules de ZnO pour les applications dermatologiques. En électronique, ZnO est utilisé pour ses propriétés de semi-conducteur, notamment dans des varistances dopées avec des particules métalliques ou céramiques.

Différents dispositifs électroniques à base de ZnO sont en cours de développement dont les diodes électroluminescentes LED (*light-emitting diode*) qui serviraient d'émetteurs UV pour la purification d'eau (Figure II.5-b) par exemple ou encore les transistors en films minces transparents (TTFT pour *transparent thin-film transistor*). Il sera également possible de trouver du ZnO sous forme d'oxyde conducteur transparent (TCO pour *transparent conductingoxide*, Figure II.5-c) dans les panneaux solaires ou les écrans à cristaux liquides. Quelques applications pour lesquelles la possibilité de contrôler la morphologie des particules

de ZnO s'avère un avantage, sont en développement. Il s'agit en l'occurrence de dispositifs à émission de champ ou de nouveaux photo-détecteurs UV. En ce qui concerne les applications de ZnO basées sur la chimie du matériau, différents détecteurs de gaz ont été créés [7].

Par ailleurs, l'utilisation de nano-bâtonnets de ZnO comme têtes de lecture/gravure dans les dispositifs de stockage de données magnétiques est une application qu'il reste à développer. Pour cela, il faut conférer à ces particules des propriétés ferromagnétiques à température ambiante en les dopants avec un métal (Mn, Co, Fe...) pour augmenter leur aimantation [4].



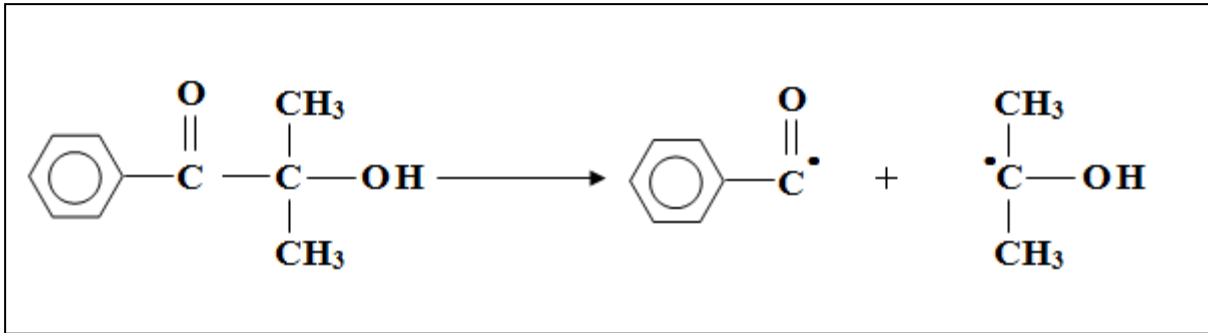
**Figure II.5 :** Illustrations de plusieurs applications de ZnO; a) Crème solaire développée par Badger® (*Badger*), b) LED UV élaborée à l'Institut de Technologie de Géorgie (*Georgia Tech, Atlanta, GA, USA*) et c) TCO flexible à base d'un oxyde amorphe élaboré à l'Institut de Technologie de Tokyo (Japon)

### II.3 ELABORATION D'UN RESEAU DE POLYMERE ACRYLATE (EXEMPLE : POLYHEMA) :

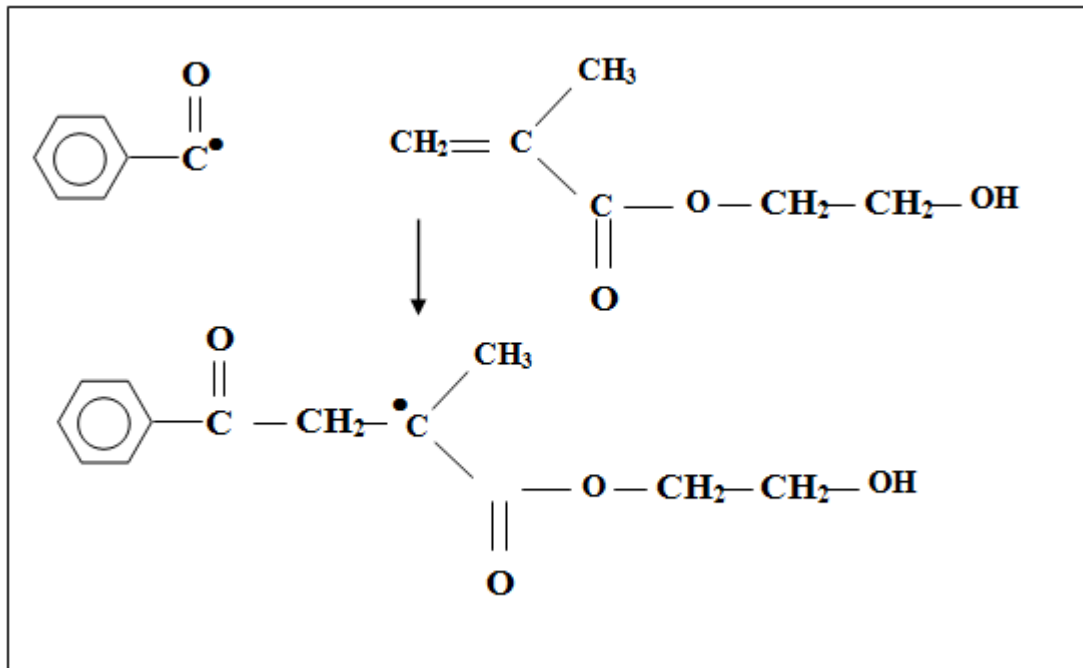
Dans ce paragraphe, nous allons présenter d'une manière détaillée la formation du réseau de polymère à base du monomère n-HEMA pris comme exemple pour l'explication du mécanisme de polymérisation.

Pour l'élaboration du réseau PolyHEMA, on suit les étapes suivantes:

- L'amorçage : le photoamorceur (Darocur1173) sous l'action du rayonnement UV subit une scission homolytique (coupure de la molécule en deux) donnant deux radicaux dont le radical contenant le groupement phényle va amorcer la réaction en se liant avec le monomère de HEMA.



**Figure II.6 :** La scission homolytique du photoamorceur (le Darocur) sous UV



**Figure II.7 :** L'amorçage de la réaction de photopolymérisation

- La propagation : le groupement moléculaire formé par la portion de Darocur et le monomère est un groupe insaturé (un radical) qui va à son tour se lier avec un autre monomère de HEMA et ainsi de suite on a la propagation de la réaction et formation d'un polymère linéaire.
- La réticulation : l'agent réticulant (HDDA) a la même réactivité que le monomère (HEMA). Mais puisque l'agent réticulant est di-fonctionnel, il permet de relier deux chaînes linéaires de polyHEMA : on aura ainsi formation d'un réseau de polyHEMA tridimensionnel dont les propriétés (notamment élastiques) dépendent de la quantité de l'agent réticulant dans la composition initiale.

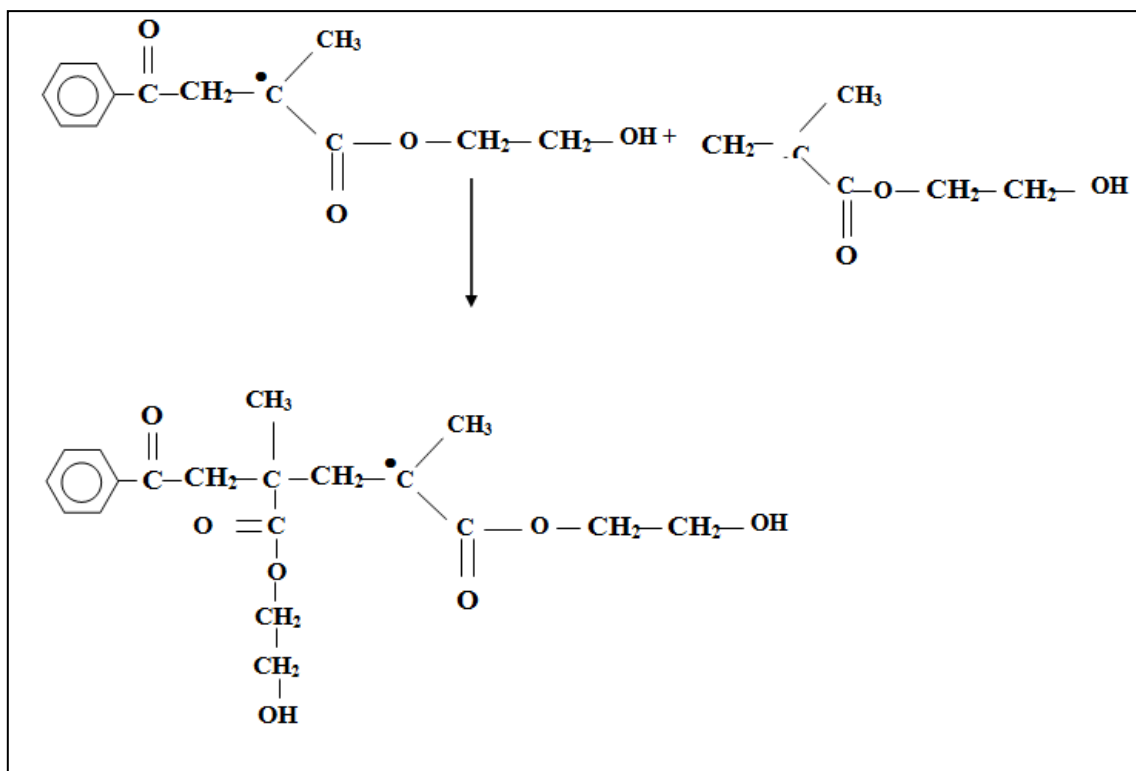


Figure II.8 :La propagation de la réaction

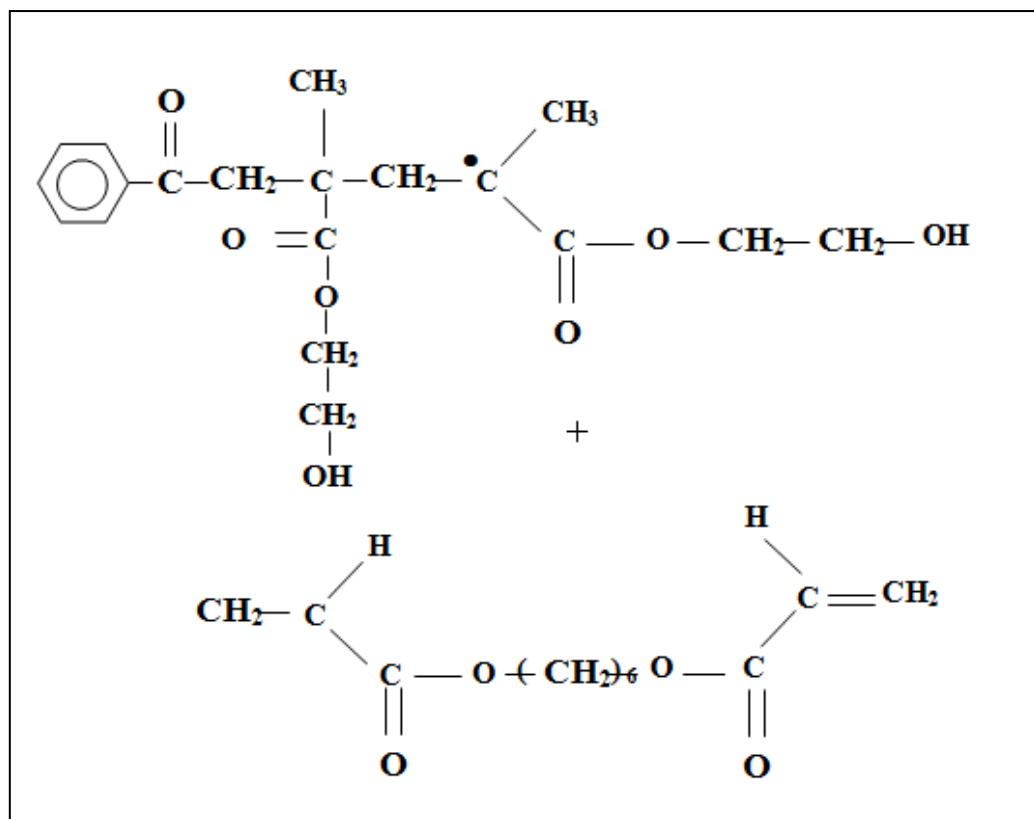


Figure II.9 : L'agent réticulant HDDA difonctionnel peut relier deux chaînes de polyHEMA formant un réseau tridimensionnel.

## II.4 SYNTHÈSE DU COPOLYMÈRE (HEMA-CO-EHA) :

### II.4.1 Préparation des solutions réactives :

Étant donné que les monomères n-HEMA et n-EHA sont liquides à température ambiante, on pèse les faibles masses, donc le Darocur 1173, le HDDA en premier ensuite les monomères à l'aide d'une balance, avec une précision de  $10^{-4}$  (PIFA20048), (Figure II.10).

La pesée des quatre constituants où les masses exactes sont données dans le tableau II.3 (à savoir les monomères HEMA et EHA, l'agent réticulant le Darocur), est effectuée dans une salle de très faible luminosité afin d'éviter tout risque de dégradation du photo-amorceur et des fonctions acryliques. Une fois les solutions préparées, elles sont mélangées à l'aide d'un agitateur (de type « Heidolph » Figure II.11) durant une période suffisamment longue (12h à 24h) pour être complètement homogène; on verse alors la quantité de 1 gramme d'une solution dans le moule en téflon.

Le moule en téflon est ensuite placé dans une enceinte étanche en verre où circule un flux d'azote afin d'éviter l'inhibition du processus radicalaire provoqué par l'oxygène. Cette enceinte (chambre réactionnelle) est placée par la suite dans le dispositif contenant la lampe UV où se produit la réaction radicalaire de polymérisation et de réticulation.

Au bout de 5 minutes déjà, on observe la formation des pastilles, mais pour assurer une conversion totale du monomère, on continue l'opération jusqu'à 30 minutes. Une fois la polymérisation achevée, l'échantillon qui était liquide au départ s'est solidifié et devenu un élastomère. Le réseau obtenu a l'aspect d'une pastille avec une forme de disque comme illustré dans la (figure II.12).

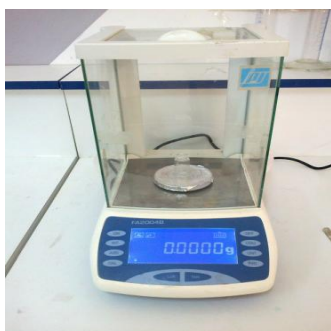
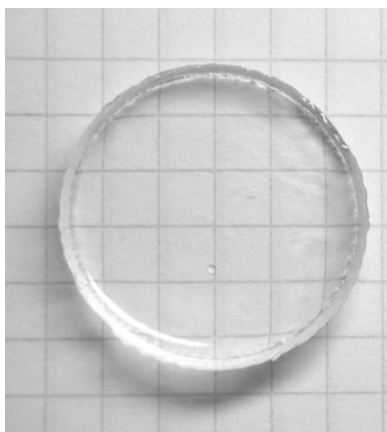


Figure II.10: balance (PIFA20048)



Figure II.11: agitateur de "Heidolph"



**Figure II.12:** Photographie d'un réseau de PolyEHA réticulé à 0.5% de HDDA après l'étape de polymérisation

Pour différents taux de copolymérisation on obtient trois pastilles (voir Figure II.13). La pastille devient opaque de la gauche vers la droite



**Figure II. 13:** les pastilles obtenues.

Réactifs.	Copolymère I			Copolymère II			Copolymère III		
	m%		Masse réelle (g)	m%		Masse réelle (g)	m%		Masse réelle (g)
	Théo	Réel		Théo	Réel		Théo	Réel	
EHA	5	4.94	0.24	25	24.75	1.23	49.5	49.5	2.47
HEMA	94	94.04	4.70	74	74.25	3.76	49.5	49.5	2.47
Darocur	0.5	0.5	0.025	0.5	0.5	0.025	0.5	0.5	0.025
HDDA	0.5	0.5	0.025	0.5	0.5	0.025	0.5	0.5	0.025

**Tableau II. 3:** Tableau récapitulatif de tous les mélanges préparés sans nanoparticule.



#### II.4.2 Préparation des échantillons avec Nanoparticule (ZnO) :

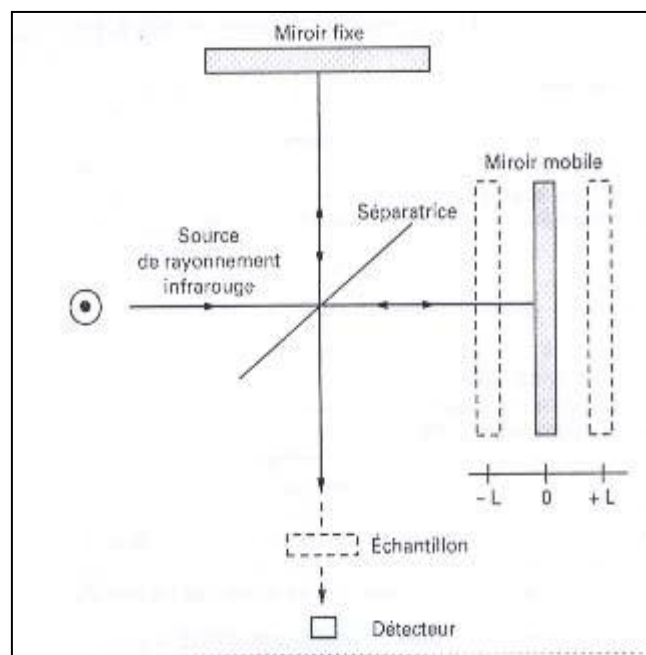
Dans la deuxième étape de préparation on ajoute 1% en masse de ZnO sur la masse totale de la solution réactive de la matrice et on procède de la même façon pour préparer la seule différence réside au fait qu'il faut mettre la solution réactive contenant le ZnO dans l'Ultrason pendant 30min avant de passer l'échantillon dans le dispositif de photopolymérisation UV pour avoir une bonne homogénéisation du renfort dans la matrice de polymère formée finale.

### II.3 METHODES DE CARACTERISATION :

#### II.3.1 La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier « FTIR » :

La source de rayonnement Infra Rouge provient d'un corps solide incandescent qui émet un spectre continu de radiations IR ( $2,5 \text{ à } 25 \mu\text{m} \rightarrow 4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ ). Le rayonnement IR transmis par l'échantillon est reçu par le détecteur après avoir été codé par un interféromètre de Michelson (substitut du monochromateur des spectromètres dispersifs) [10].

Le principe de base d'un spectromètre IR à Transformée de Fourier peut être représenté schématiquement par un interféromètre de Michelson (Figure II.14) :



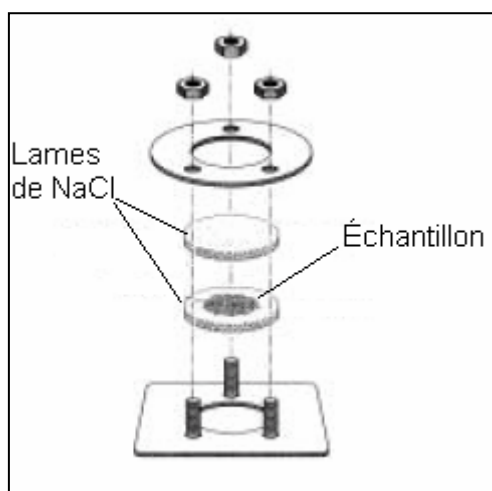
**Figure II.14:** Représentation schématique du spectromètre à transformée de Fourier

Le spectre enregistré par le spectromètre IR à TF, est fonction de la fréquence du rayonnement incident (exprimé en nombre d'ondes  $\text{cm}^{-1}$ ). On peut enregistrer des spectres en transmission ou en réflexion. Un échantillon sous forme solide, liquide visqueux ou film peut être analysé directement.



**Figure II.15 :** Spectromètre IR à TF (ATR) (Agilent Cary640)

Pour suivre une cinétique de réaction de photo-polymérisation, il est judicieux d'utiliser des plaques de NaCl entre lesquelles on place une petite quantité de la solution réactive, dans ce cas on doit enlever le dispositif d'échantillonnage ATR pour placer directement le porte échantillon contenant les lamelles NaCl (Figure II.16).



**Figure II.16 :** Dispositif d'échantillonnage avec des lames NaCl

La spectroscopie IR-TF est une technique de spectroscopie moléculaire et une méthode d'analyse de produits chimiques aux nombreuses applications, l'application de cette technique est pratiquement sans limite et permet une analyse qualitative et quantitative d'une large gamme d'échantillons organiques et inorganiques.

Parmi les importantes applications du FTIR :

- Quantifier l'énergie de vibration moléculaire absorbée par une molécule,
- Déterminer les bandes caractéristiques d'un polymère,

- Mesurer le degré d'avancement d'une polymérisation,
- Déterminer les modifications chimiques des systèmes polymères.

### II.3.2 Analyse enthalpique à flux de chaleur (DSC):

L'échantillon est placé dans une capsule en aluminium, puis dans une cellule de mesure en platine. Le chauffage est réalisé par un petit corps de chauffe. La température est contrôlée dans chacune des deux cellules, de manière à ce qu'elle suive une rampe constante. Lors des changements d'état de l'échantillon, le corps de chauffe de la cellule devra délivrer un flux de chaleur différent pour maintenir la température à la valeur de consigne. La différence entre les flux de chaleur dans les deux cellules est, en principe, entièrement liée aux caractéristiques thermiques de l'échantillon (Figure II.17).

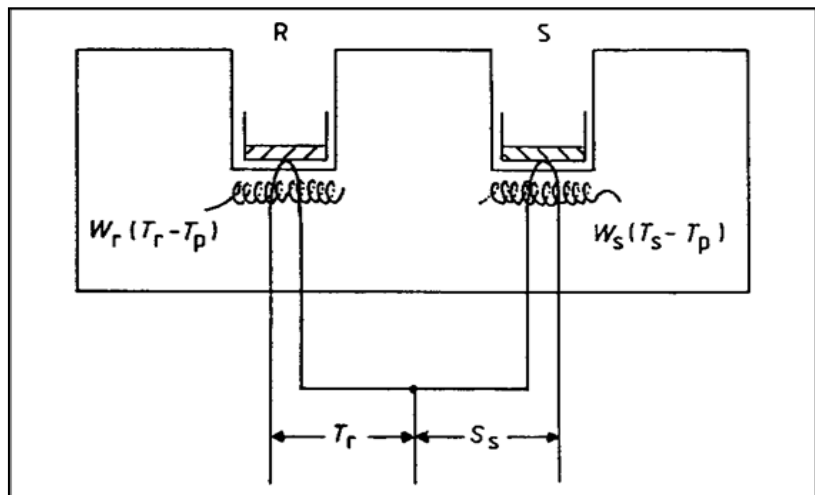


Figure II.17 : Schéma de principe d'un appareil DSC [11]

Le principe des techniques calorimétriques différentielles repose sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser par rapport à celle apportée à un corps inerte appelé témoin au cours d'une variation contrôlée de température.

En analyse thermique différentielle (ATD), la grandeur mesurée est le gradient de température entre l'échantillon et le témoin.

Dans ce cas, les flux de chaleur transmis à l'échantillon et au témoin sont identiques. La technique la plus courante pour la caractérisation des polymères est l'analyse enthalpique différentielle (DCS), elle permet une analyse quantitative des transitions en terme énergétique. On mesure alors, les gradients de puissance électrique nécessaire pour maintenir l'échantillon et le témoin à une température identique, soit dans les conditions isothermes, soit en imposant une rampe de température.

L'exploitation des mesures enthalpiques est réalisée à partir des thermogrammes représentant l'évolution du flux thermique en fonction de la température.

Sur un thermogramme on distingue 2 types de phénomènes :

- Les phénomènes endothermiques (fusion, transition de phase, transition vitreuse, ...).
- Les phénomènes exothermiques (cristallisation, décomposition, oxydation, polymérisation..).

Parmi les applications classiques de la DSC, on peut citer :

- la détermination de la température de transition vitreuse
- les mesures de cristallinité
- la détermination de la température de fusion
- l'étude de la ségrégation de phases
- l'analyse de la pureté d'un produit (pharmacologie)
- les mesures de taux de polymérisation des résines
- le suivi de la dégradation des polymères
- mesure de capacités calorifiques [10]

### II.3.3 Le Zéta-Sizer :

La technique de détermination de la taille des particules s'effectue avec l'appareil nommé Zéta-Sizer [12].

Ce dispositif permet de mesurer 3 caractéristiques des particules ou molécules dans un milieu aqueux:

- Taille des particules (répartition des tailles en % sur un intervalle gaussien)
- Masse moléculaire (répartition des masses en % sur un intervalle gaussien)
- Potentiel zéta

La technologie du Zéta-Sizer permet de mesurer ces paramètres pour un large intervalle de concentrations. D'autres mesures peuvent être effectués grâce aux accessoires et options que le Zéta-Sizer possède tels que :

- Mesures de Micro-rhéologie.
- Détermination des agrégations,
- Mesure du pH dans des conditions de températures bien définies.

Le Zéta-Sizer est conçu d'une façon à donner d'excellents résultats et très fiables.



**Figure II.18:** le Zéta-Sizer

**Références bibliographiques :**

- [1]. O. Belaidi, *mémoire de magister*, Université de Tlemcen, 2007.
- [2]. Stéphane Brochen, Propriétés électriques du ZnO monocristallin, Université Grenoble Alpes, **2012**.
- [3]. Hassan Karami, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 5, 720-730, **2010**.
- [4]. Ozgur, U., Alivov, Y.I., Liu, C. *et al.*, *A comprehensive review of ZnO materials and devices, Journal of Applied Physics*, 98, **2005**.
- [5]. Wang, Z.L., *Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, Journal of Physics: Condensed Matter*, 16, **2004**.
- [6]. Klingshirn, C., *ZnO: From basics towards applications, physica status solidi (b)*, 244, 3027, **2007**.
- [7]. Klingshirn, C., *ZnO: Material, physics and applications, Chem. Phys. Chem.*, 782, **2007**.
- [8]. Brown, H.E., *Zinc oxide rediscovered*, New Jersey Zinc Company, **1957**.
- [9]. Kumari, M., Khan, S.S., Pakrashi, S. *et al.*, *Cytogenetic and genotoxic effects of zinc oxide nanoparticles on root cells of Allium cepa, Journal of Hazardous Materials*, 190, 613, **2011**.
- [10]. [http://www.avantec.fr/content/tfs/fr\\_fr/products/fourier-transform-infrared-spectroscopy-ftir.html](http://www.avantec.fr/content/tfs/fr_fr/products/fourier-transform-infrared-spectroscopy-ftir.html)
- [11]. <https://pca.ujf-grenoble.fr/techniques-d-analyses/dsc>
- [12]. <https://www.malvern.com/fr/products/product-range/zetasizer-range/zetasizer-nano-range/zetasizer-nano-zs>.

# *Chapitre III*

## *Résultats et discussions*

### III.1 BUT DU CHAPITRE :

Dans ce chapitre on présente les résultats de l'étude expérimentale pour les différents réseaux de polymères choisis pour cette étude et présentés dans le chapitre précédent (chap II). La cinétique de la réaction de photopolymérisation des réseaux de polymères est déterminé par le suivi du taux de conversion des bandes de vibration IR caractéristiques des réseaux acrylates (C=C) observées par la technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) en fonction du temps d'exposition au rayonnement UV. Les spectres IR des produits initiaux (réseau de polymère et ZnO) et du composite final sont également établis et comparés. La technique de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) nous permet de voir le comportement thermique des réseaux polymériques étudiés en fonction du taux de copolymérisation et de l'ajout du ZnO. L'appareil de Zétasizer disponible au niveau du Laboratoire de recherche sur les macromolécules donne un aperçu sur la répartition des tailles des particules du ZnO en volume et en intensité du ZnO dans différentes solutions.

### III.2 ETUDE PAR SPECTROSCOPIE FTIR :

Dans les figures suivantes, nous représentons les spectres infrarouges des différents échantillons que nous avons préparés dans lesquels nous avons attribué la valeur des principales bandes d'absorption en se basant sur le tableau III.1 [1].

$\nu(\text{cm}^{-1})$	Nom	Description des vibrations
3400	$\nu$ OH	Elongation d'O-H
2970	$\nu_{\text{asym}}$ CH <sub>3</sub>	Elongation asymétrique du CH <sub>3</sub>
2920	$\nu_{\text{asym}}$ CH <sub>2</sub>	Elongation asymétrique du CH <sub>3</sub>
2860	$\nu_{\text{asym}}$ CH <sub>2</sub>	Elongation symétrique du CH <sub>2</sub>
2226	$\nu$ C≡N	Elongation du C≡N
1730	$\nu$ C=O	Elongation du C=O acrylique
1605	C=C-C	Elongation de =CH du phényle
1410	$\delta_{\text{asym}}$ =C-H	Déformation dans le plan de vinyle

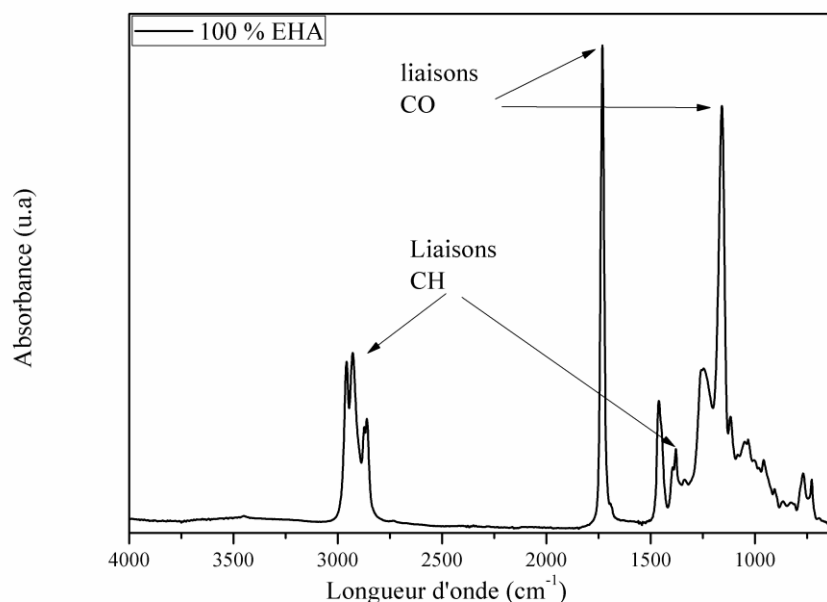


1300-1200	$\nu_{\text{asym}} \text{C}=\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}=\text{O}$	Elongation du CO et asymétrique du CCO acrylique
1060	$\nu \text{C}-\text{C}$	Elongation du squelette C-C torsion du CH2 déformation du CH et balancement du CH2
985	$\delta \text{C}=\text{O}$	Déformation hors du plan
1637-810	$\nu \text{C}=\text{C}$	Elongation de l'acrylate

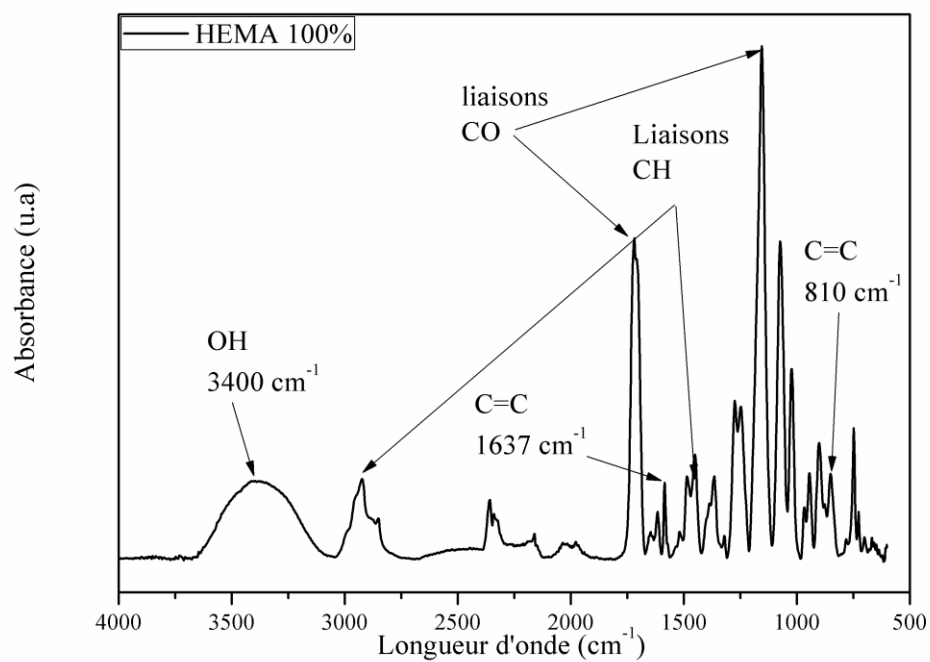
**Tableau III.1:** Les principales bandes d'absorption pour tous les mélanges [1]

### III.2.1 Spectres infrarouge des produits initiaux :

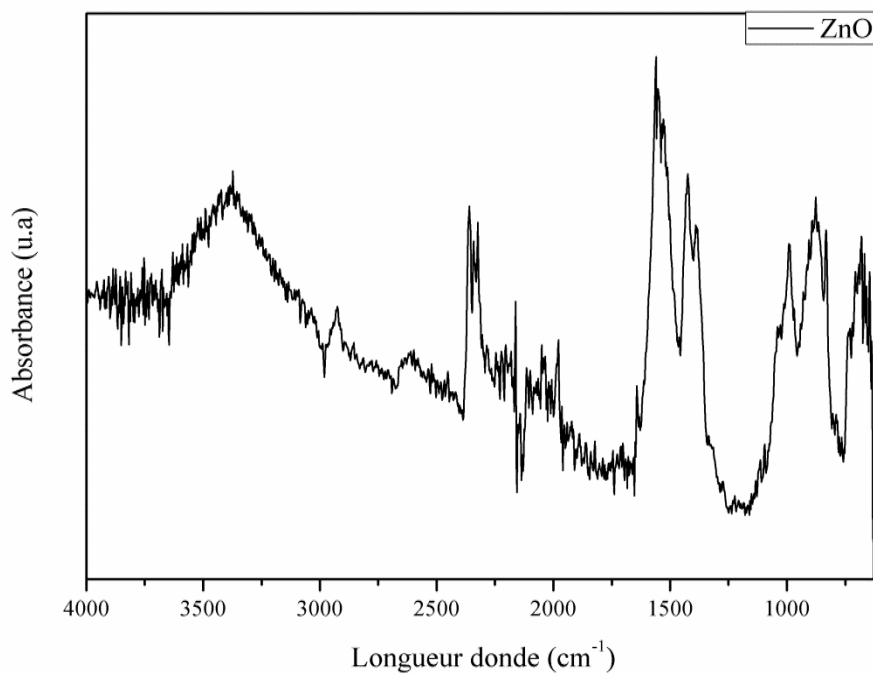
On remarque que les deux réseaux de polymères présentent pratiquement les mêmes bandes caractéristiques aux acrylates. Deux fortes bandes attribuées aux liaisons CO, d'autres bandes moins fortes attribuées aux liaisons CH et les bandes situées à  $810 \text{ cm}^{-1}$  et  $1637 \text{ cm}^{-1}$  respectivement qui sont spécifiques aux fonctions acrylates et les liaisons C=C. Dans le spectre de l'HEMA 100 %, on remarque l'apparition d'une bande à  $3400 \text{ cm}^{-1}$  et qui est attribuée aux liaisons OH.



**Figure III.1 :** Spectre infrarouge de la solution réactive à base de n-EHA (équivalent au spectre de monomère n-EHA), (0.5 % HDDA).

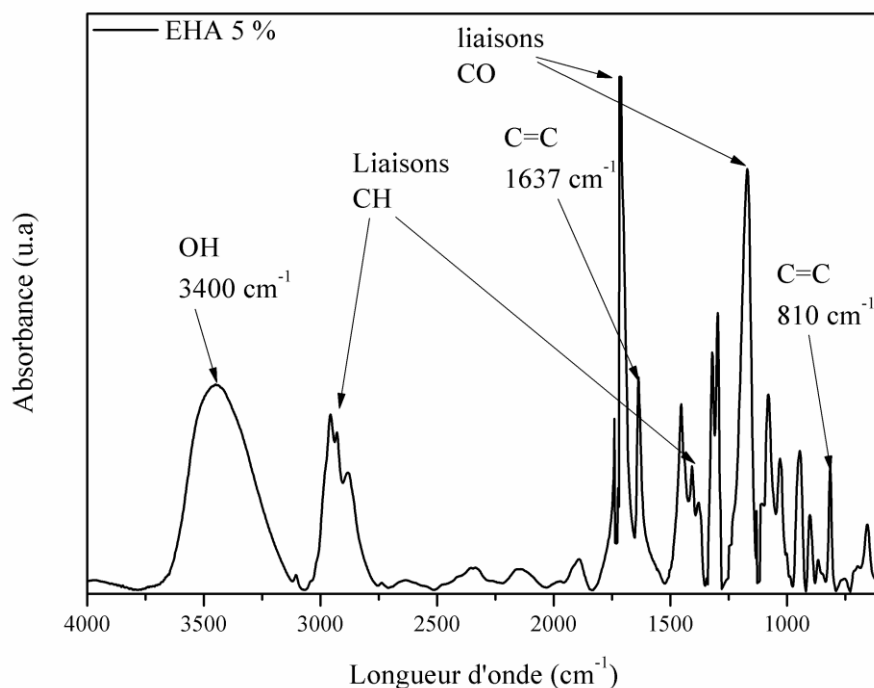


**Figure III.2 :** Spectre infrarouge de la solution réactive à base de n-HEMA (équivalent au spectre de monomère n-HEMA), (0.5 % HDDA).



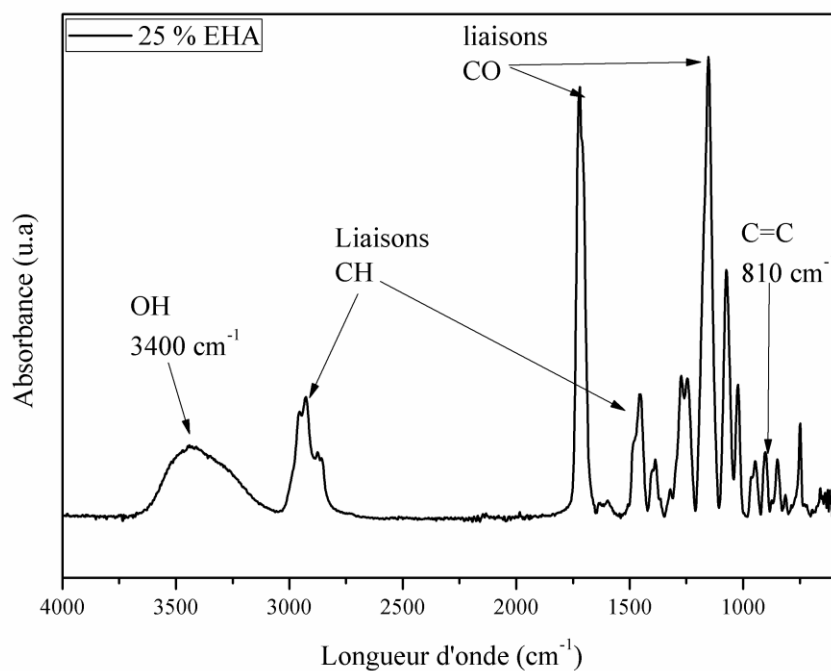
**Figure III.3 :** Spectre infrarouge de nanoparticule ZnO.

### III.2.2 Spectre infrarouge du copolymère (HEMA-EHA) :

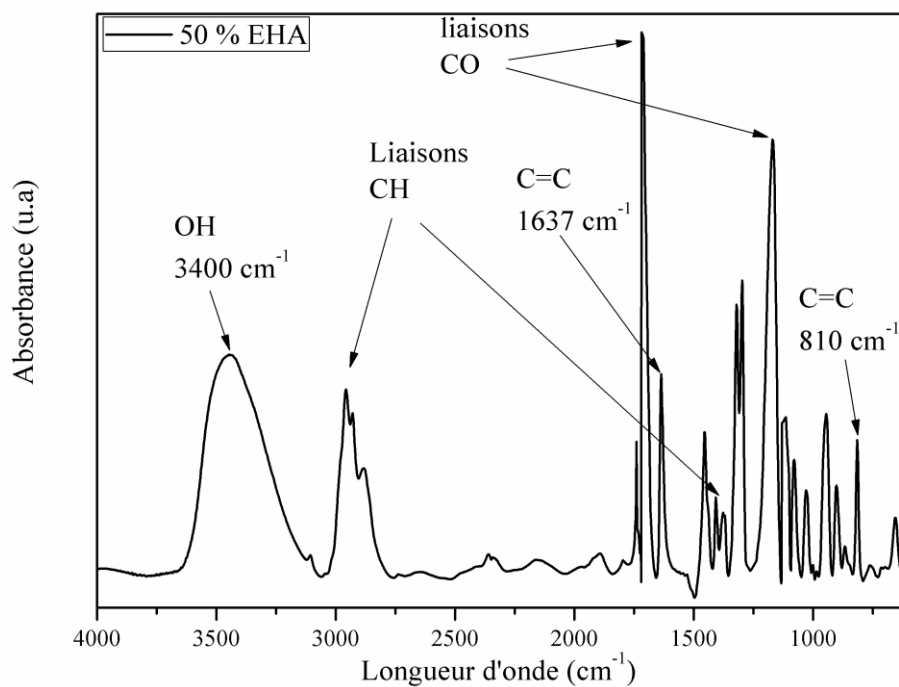


**Figure III.4 :** Spectre infrarouge de la solution réactive du copolymère (HEMA-EHA (5%)) (0.5 % HDDA)

Une analyse des figures, nous montre que les différentes bandes décrites auparavant sont présentes aussi dans les spectres. Les liaisons CH sont plus fortes que celles du spectre de l'HEMA seul et l'apparition de la bande OH dans tous les spectres confirme bien la présence des deux monomères (EHA+HEMA) simultanément, ce qui nous confirme bien la copolymérisation. Une autre remarque est que la quantité du monomère n-EHA ajoutée (5%, 25% ou 50%) n'influe pas sur le spectre résultant, on a les mêmes bandes qui apparaissent dans tous les cas avec pratiquement la même intensité plus ou moins.



**Figure III.5 :** Spectre infrarouge de la solution réactive du copolymère (HEMA-EHA (25%)) (0.5 % HDDA)



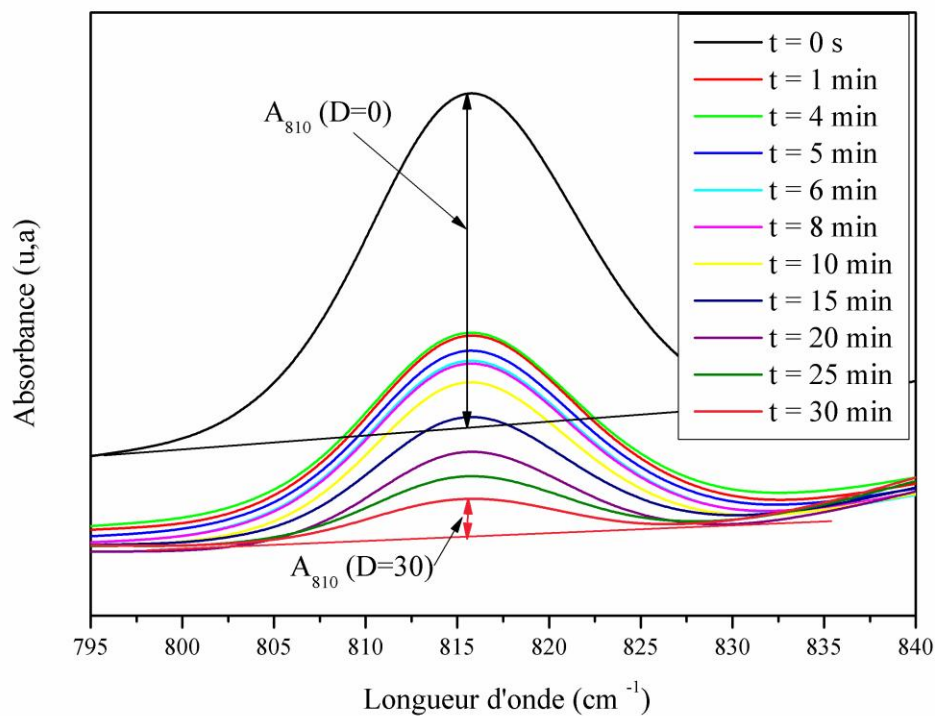
**Figure III.6 :** Spectre infrarouge de la solution réactive du copolymère (HEMA-EHA (50 %)) (0.5 % HDDA)

### III.2.3 Suivi de la cinétique de polymérisation :

En général, dans le cas des acrylates à chaîne carbonée, on fait souvent référence aux deux bandes de vibration des doubles liaisons acryliques situées à 810 et à 1637 $\text{cm}^{-1}$ .

D'après la loi de Beer-Lambert, l'absorbance  $A$  d'une espèce à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration molaire de cette espèce. Lorsqu'on applique une dose  $D$ , sa disparition peut être évaluée par le taux de conversion :

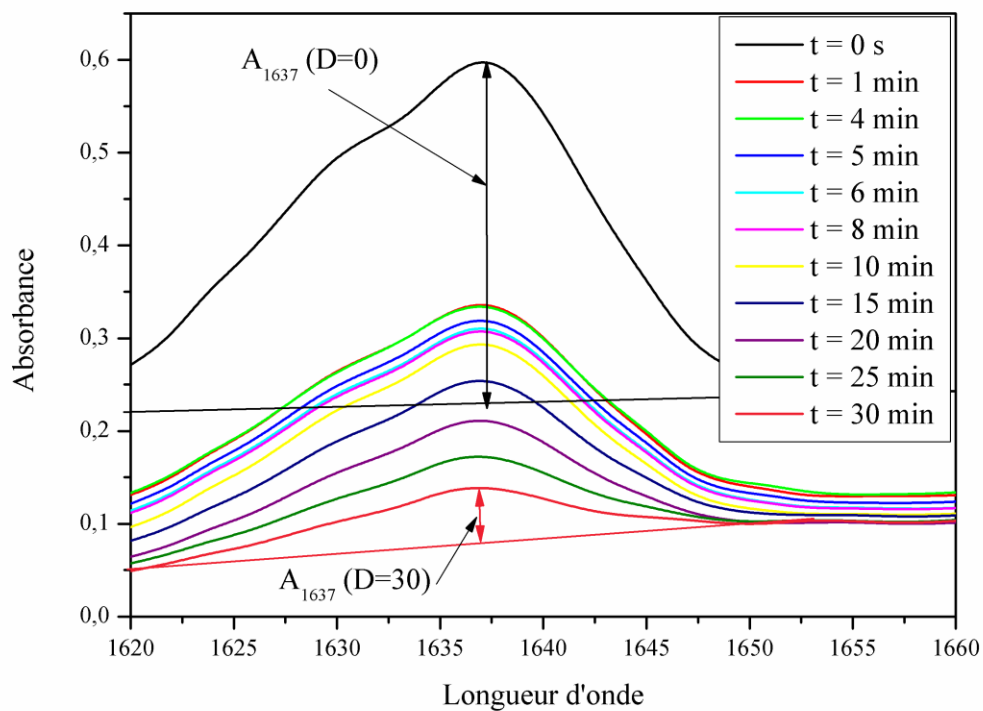
$$C (\%) = 100 \times \left( 1 - \frac{(A_\lambda)_{(D)}}{(A_\lambda)_{(D=0)}} \right) \quad (\text{III.1})$$



**Figure III.7 :** Spectre infrarouge de la bande 810  $\text{cm}^{-1}$  du copolymère Poly(HEMA/5%EHA)

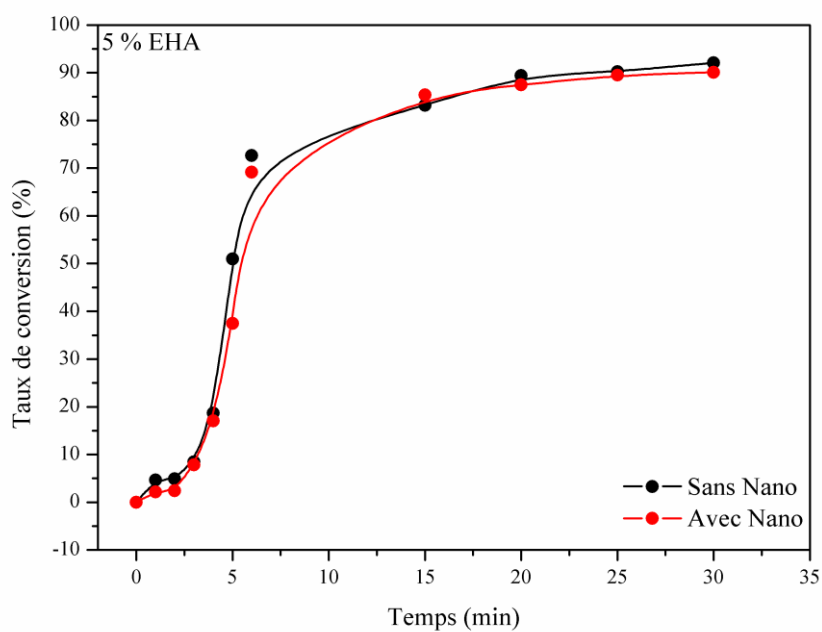
Pour mieux représenter les liaisons acryliques, nous effectuons un agrandissement des bandes à 810  $\text{cm}^{-1}$  (Voir Figure III.7) et à 1637  $\text{cm}^{-1}$  (Voir Figure III.8).

Il apparaît clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement UV, ce qui explique la progression de la conversion du système analysé en réseau au bout de 15 minutes. La faible amplitude des pics observés après ce temps et jusqu'à  $t = 30$  minutes, indique qu'il reste une quantité minimale de monomères et d'oligomères restant à l'état liquide.



**Figure III.8:** Spectre infrarouge de la bande 1637 cm<sup>-1</sup> du copolymère Poly(HEMA/5%EHA)

### III.2.4 Calcul du taux de conversion :



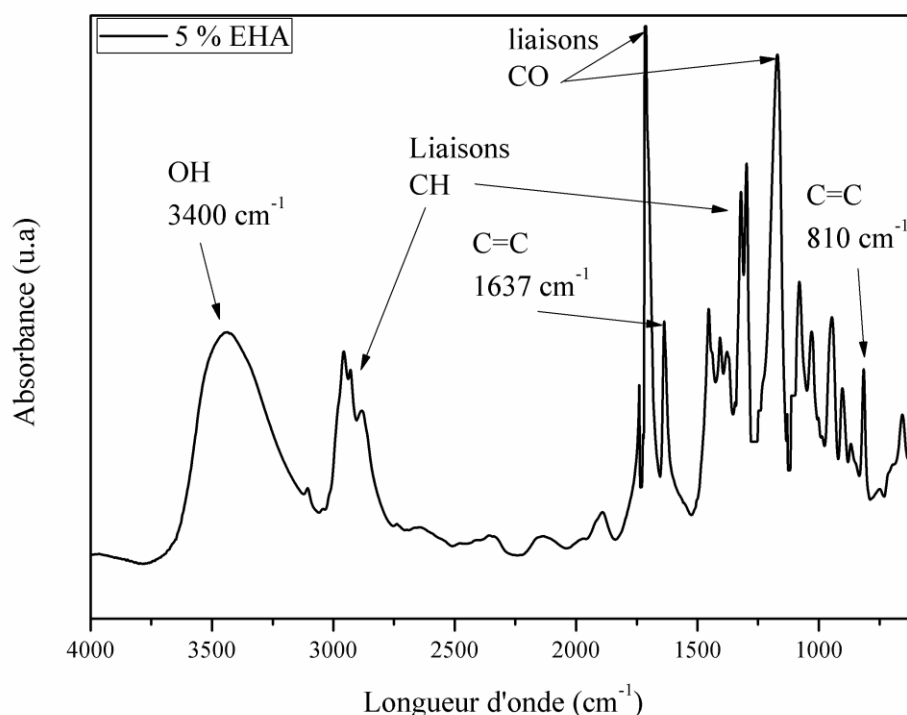
**Figure III.9 :** Taux de conversion du copolymère Poly(HEMA/5%EHA) en fonction du temps

Dans la figure III.9, nous présentons un exemple de taux de conversion du réseau de copolymère contenant 5% du monomère n-EHA en fonction du temps. L'analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier nous permet de suivre la cinétique de polymérisation des systèmes préparés par rayonnement UV. On remarque bien que le taux de conversion augmente avec le temps et ainsi la polymérisation est très rapide et augmente rapidement pour atteindre le plateau au bout de 30 minutes.

### III.2.5 Spectres FTIR des réseaux de polymères (Avec ajout de ZnO) :

Dans cette partie, nous allons présenter les spectres de réseaux polymères obtenus après ajout de particules ZnO à la solution réactive préparée auparavant comme expliqué dans le chapitre précédent. Puisque la quantité du monomère n'influe pas sur le spectre résultant (comme expliqué dans le paragraphe précédent), nous présentons dans cette section uniquement les spectres des solutions réactives du copolymère Poly(HEMA/5%EHA).

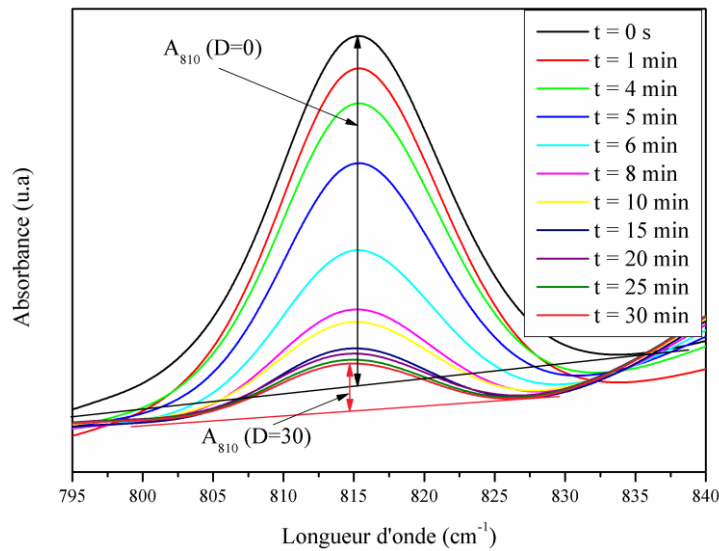
La figure III.10 montre le spectre infrarouge de la solution réactive du copolymère Poly(HEMA-EHA (5%)) avec ajout de particules ZnO à la solution du départ.



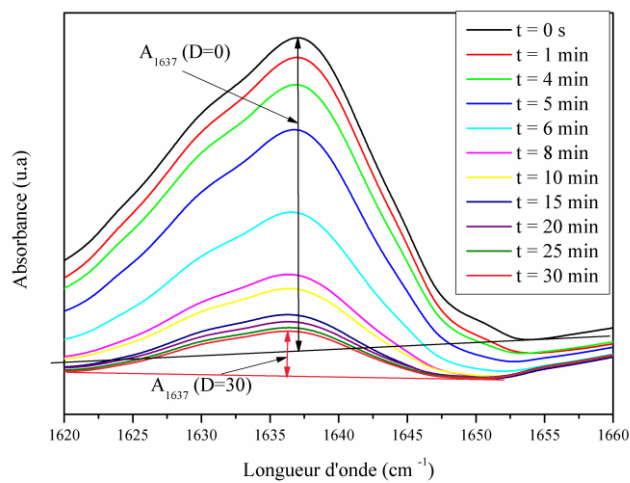
**Figure III.10** : Spectre infrarouge de la solution réactive du copolymère Poly(HEMA-EHA (5%)) en présence des particules ZnO

Il est clair que l'ajout des particules ZnO dans la solution réactive du copolymère influe légèrement sur le spectre final résultant.

Dans les figures III.11 et III.12, nous présentons respectivement les résultats du suivi de la cinétique de polymérisation de l'échantillon [Poly(HEMA-EHA (5%))] en présence des particules ZnO en fonction du temps des bandes 810 et 1637  $\text{cm}^{-1}$ . On peut déduire facilement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement UV.

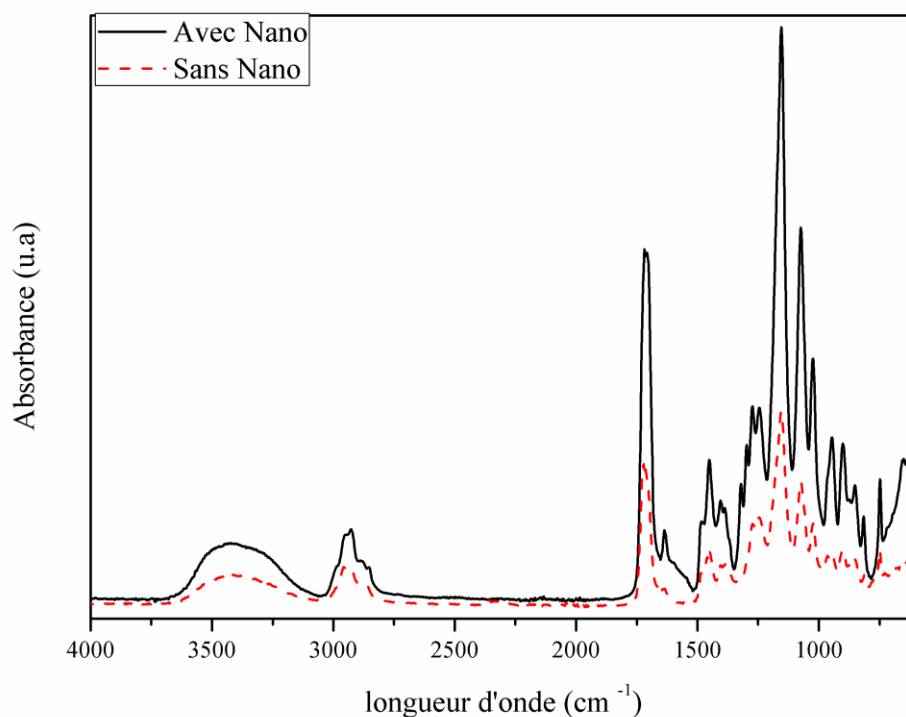


**Figure III.11:** Spectre infrarouge de la bande 810  $\text{cm}^{-1}$  du copolymère Poly(HEMA/5%EHA) avec ajout de ZnO



**Figure III.12 :** Spectre infrarouge de la bande 1637  $\text{cm}^{-1}$  du copolymère Poly(HEMA/5%EHA) avec ajout de ZnO





**Figure III.13 :** Spectre infrarouge du copolymère Poly(HEMA-EHA (5%)) en absence et en présence des particules ZnO

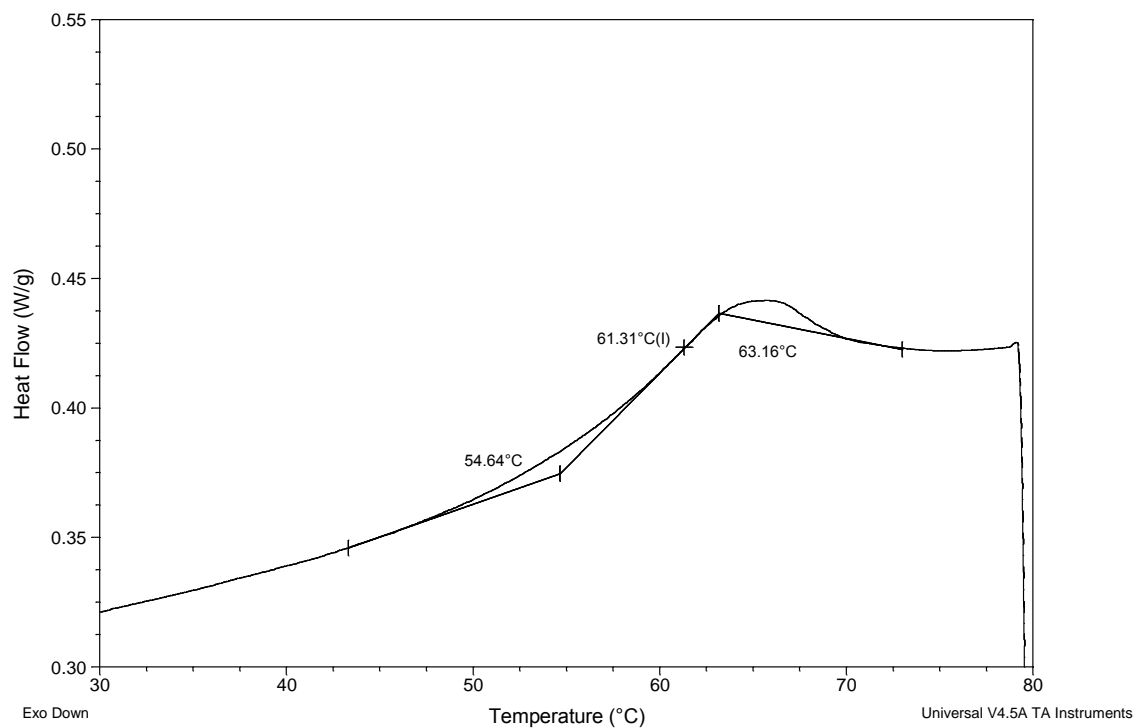
Une analyse de la figure III.13, nous explique que en ajoutant des particules ZnO, l'intensité des pics diminue légèrement.

### III.3 ETUDE DES PROPRIETES THERMOPHYSIQUES :

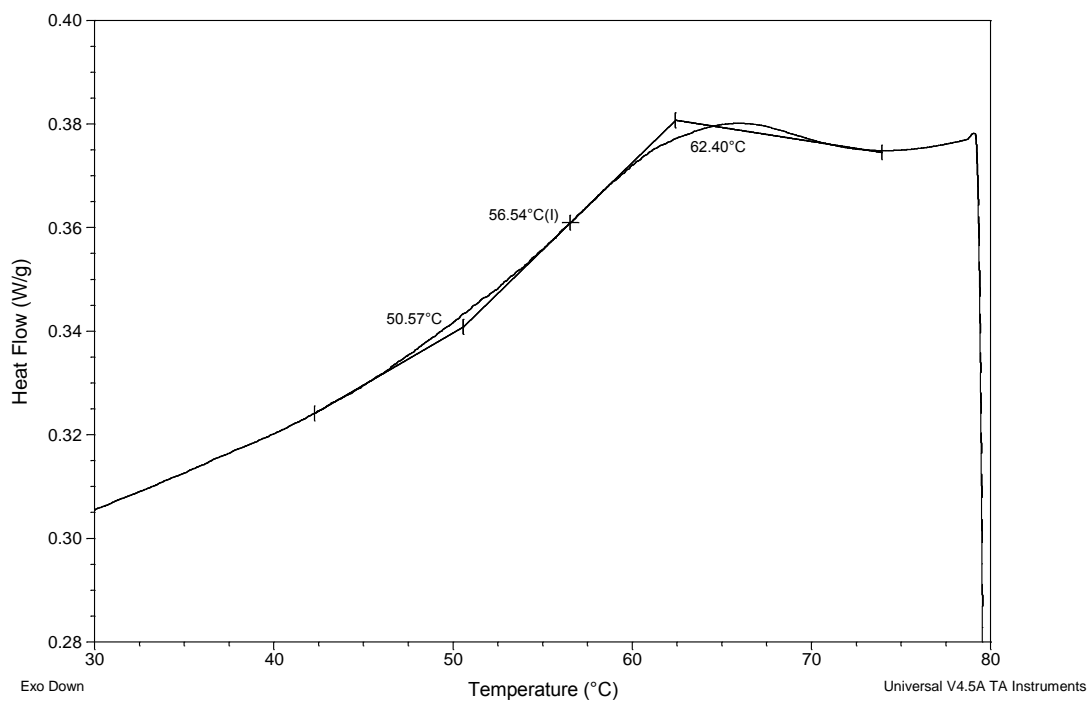
Dans cette section, nous allons présenter une étude des propriétés thermiques des différents échantillons par la technique d'analyse enthalpique (DSC).

Comme la section précédente, nous avons divisé cette étude en deux parties ; dans la première partie nous présentons les résultats de caractérisation par DSC des réseaux de polymères sans ajout de particules ZnO et dans la deuxième nous présentons les résultats de caractérisation par DSC des réseaux de polymères avec ajout de particules ZnO.

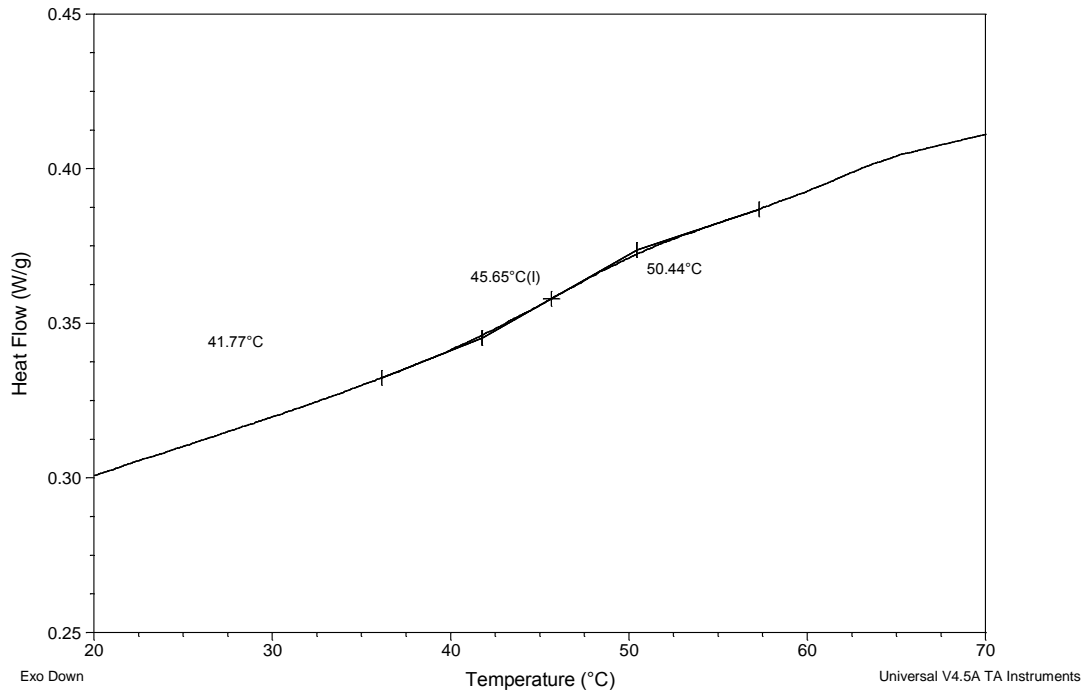
#### III.3.1 Cas des réseaux de polymères seuls (sans ajout de nano particules) :



**Figure III.14:** Détermination de la transition vitreuse du copolymère Poly(HEMA-EHA (5%))



**Figure III.15:** Détermination de la transition vitreuse du copolymère Poly(HEMA-EHA (25%))



**Figure III.16:** Détermination de la transition vitreuse du copolymère Poly(HEMA-EHA (50%))

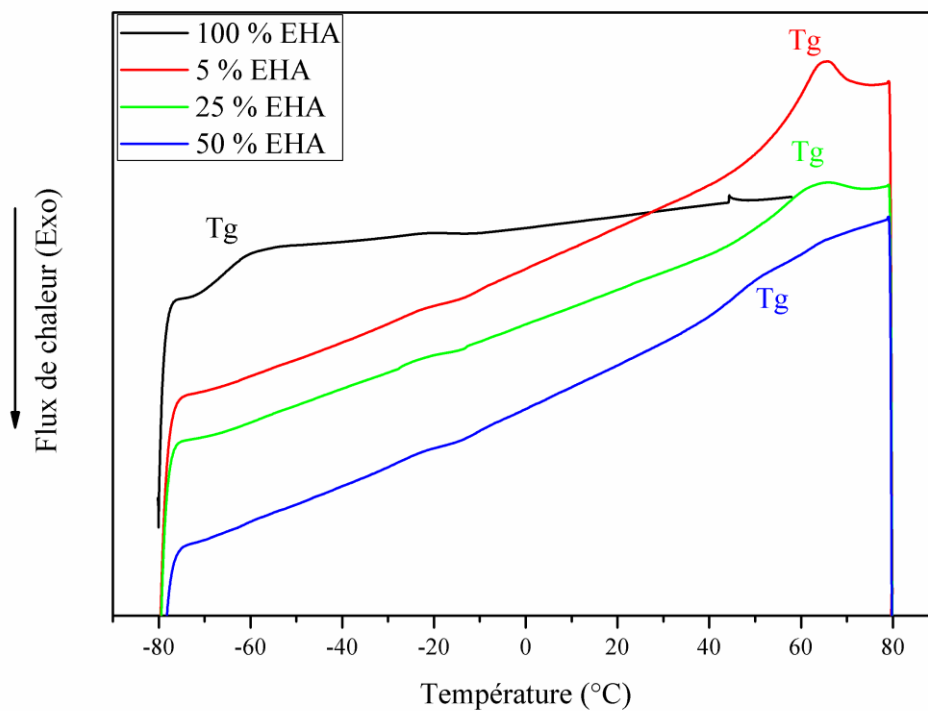
Dans les figures III. 14, III.15, III.16, nous avons représenté les graphes rétrécis, obtenus à partir de la DSC, montrant avec détail la détermination de la température de transition vitreuse des différents échantillons de polymères, et dans la figure III.17 nous avons regroupé tous les graphes complets des différents échantillons. Il est clair qu'à partir de ces courbes que la température de transition vitreuse est influencée par la quantité du monomère n-EHA ajouté chaque fois à la solution réactive. En effet, à chaque fois qu'on augmente le taux de l'EHA, la température de transition vitreuse diminue et dévie du côté des températures basses ceci est dû à l'effet de copolymérisation (EHA non miscible dans l'HEMA). La température de vitrification  $T_g$  du copolymère peut être pratiquement une combinaison des températures de vitrification des deux polymères le constituant. Ce raisonnement peut être vérifié par l'équation donnée par Fox [2-3] et qui relie la température de transition vitreuse au pourcentage de masse des composants réactifs du système donnée par :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_1}{T_{g1}} + \frac{W_2}{T_{g2}} \quad (\text{III.2})$$

$W_1$  et  $W_2$  sont les pourcentages en masse des différents constituants. Sur la base de cette équation, nous avons pu comparer les températures de transition vitreuse du copolymère contenant 5% n-EHA et les résultats sont donnés dans le tableau III.2. On remarque que les résultats théoriques sont en bonne cohérence avec les résultats obtenus théoriquement.

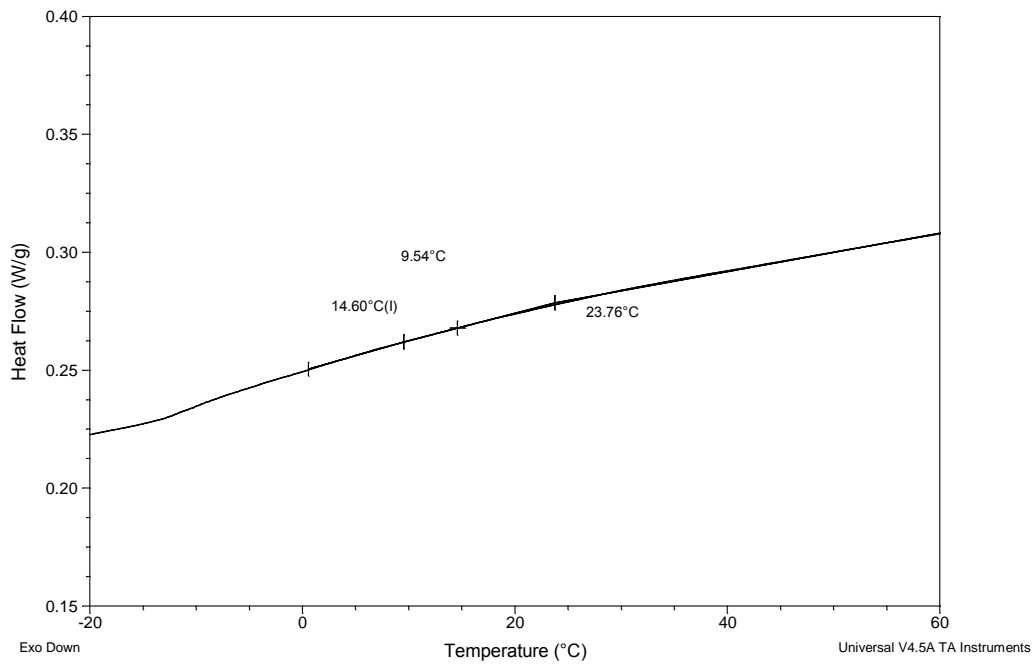
Copolymère	Tg théorique (°C)	Tg expérimentale (°C)
Poly(HEMA-co-EHA(5%))	73°	61°

**Tableau III.2 :** Température de transition vitreuse du copolymère calculé à partir de l'éq. De Fox

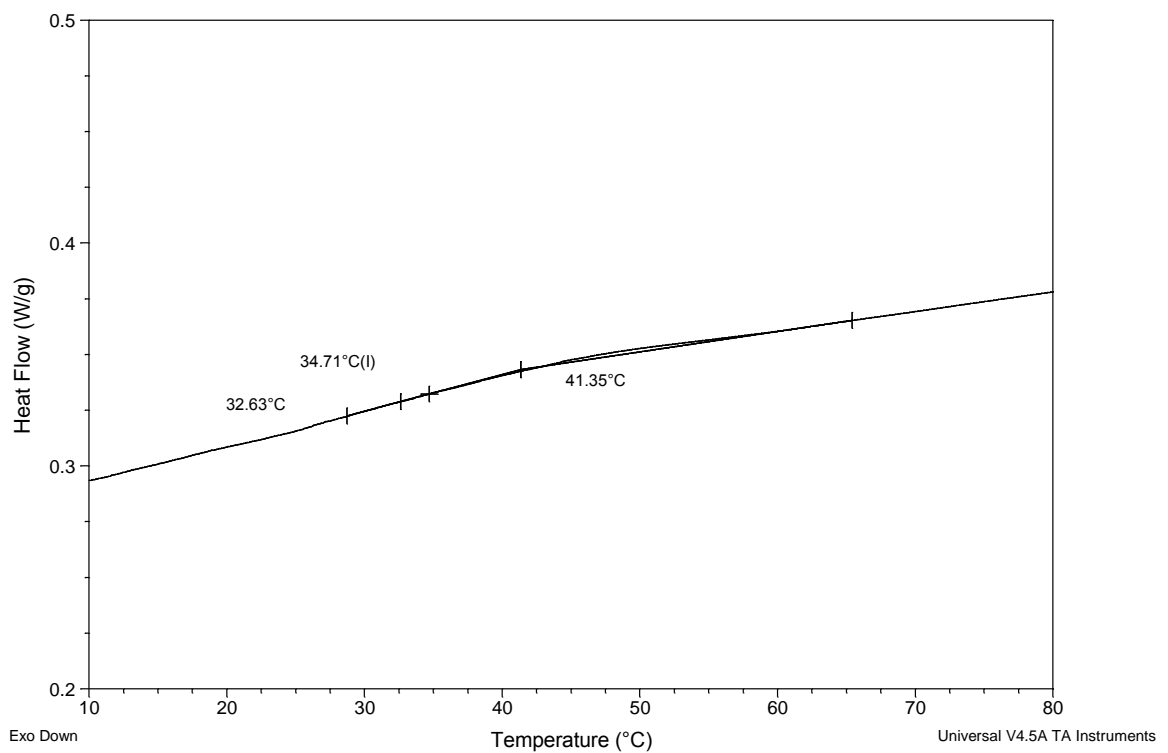


**Figure III.17:** Comparaison des différentes transitions vitreuses du copolymère Poly(HEMA-EHA)

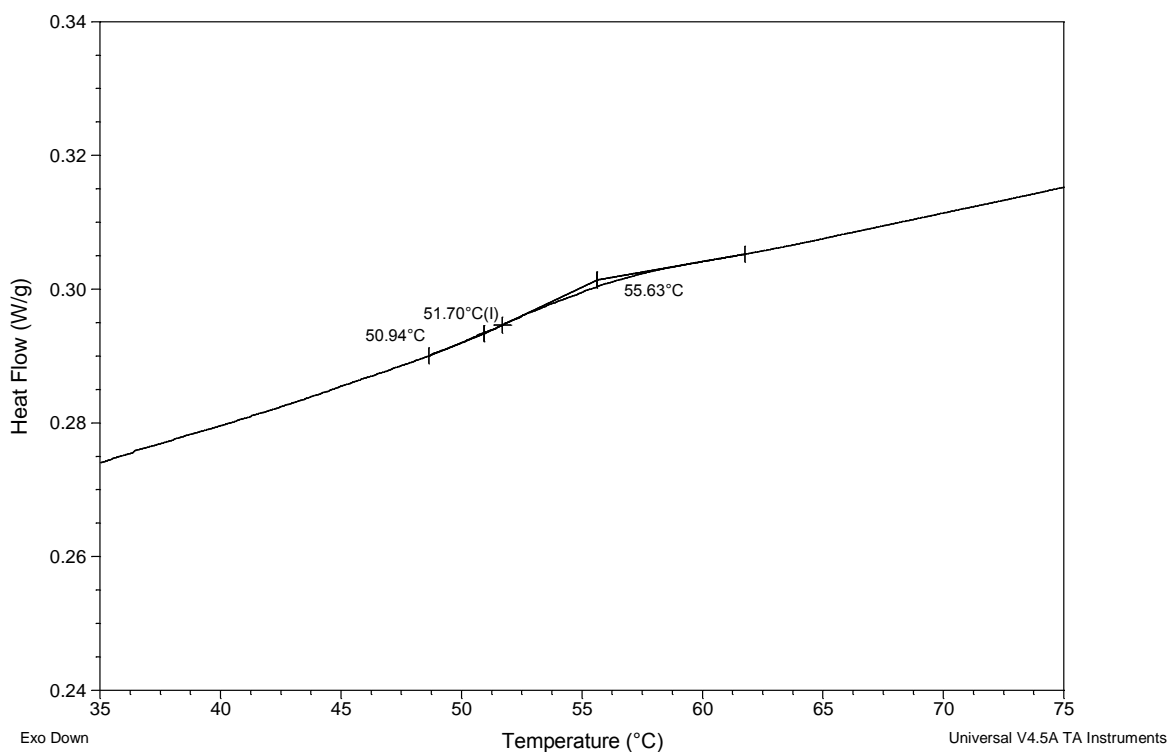
### III.3.2 Cas où la matrice du copolymère contient les nanoparticules ZnO :



**Figure III.18:** Détermination de la transition vitreuse du copolymère Poly(HEMA-EHA (5%)) en présence des nanoparticules ZnO

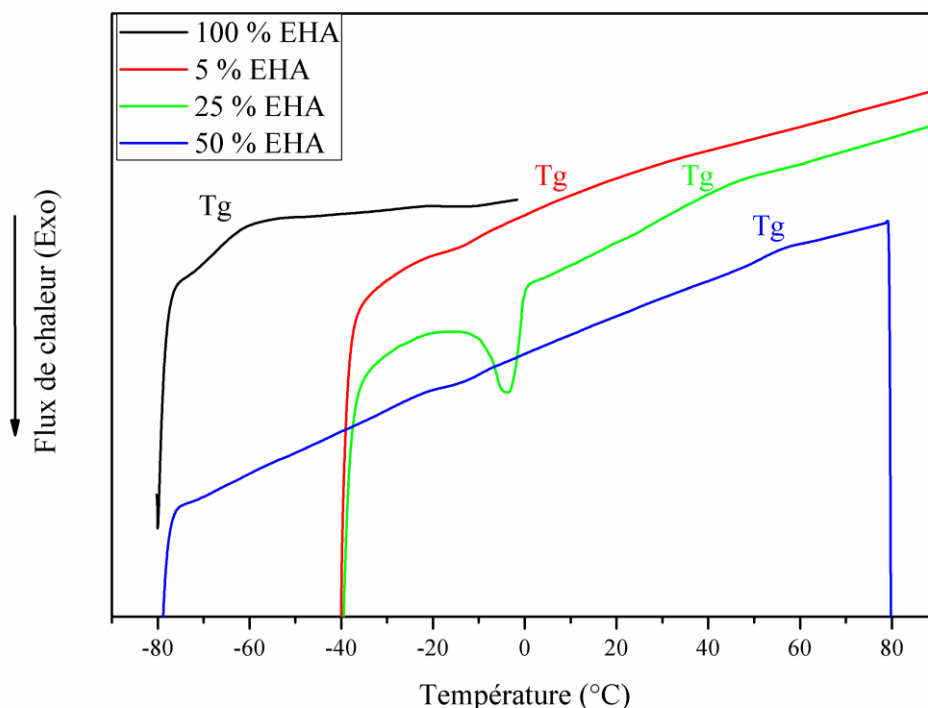


**Figure III.19:** Détermination de la transition vitreuse du copolymère Poly(HEMA-EHA (25%)) en présence des nanoparticules ZnO



**Figure III.20:** Détermination de la transition vitreuse du copolymère Poly(HEMA-EHA (50%)) en présence des nanoparticules ZnO

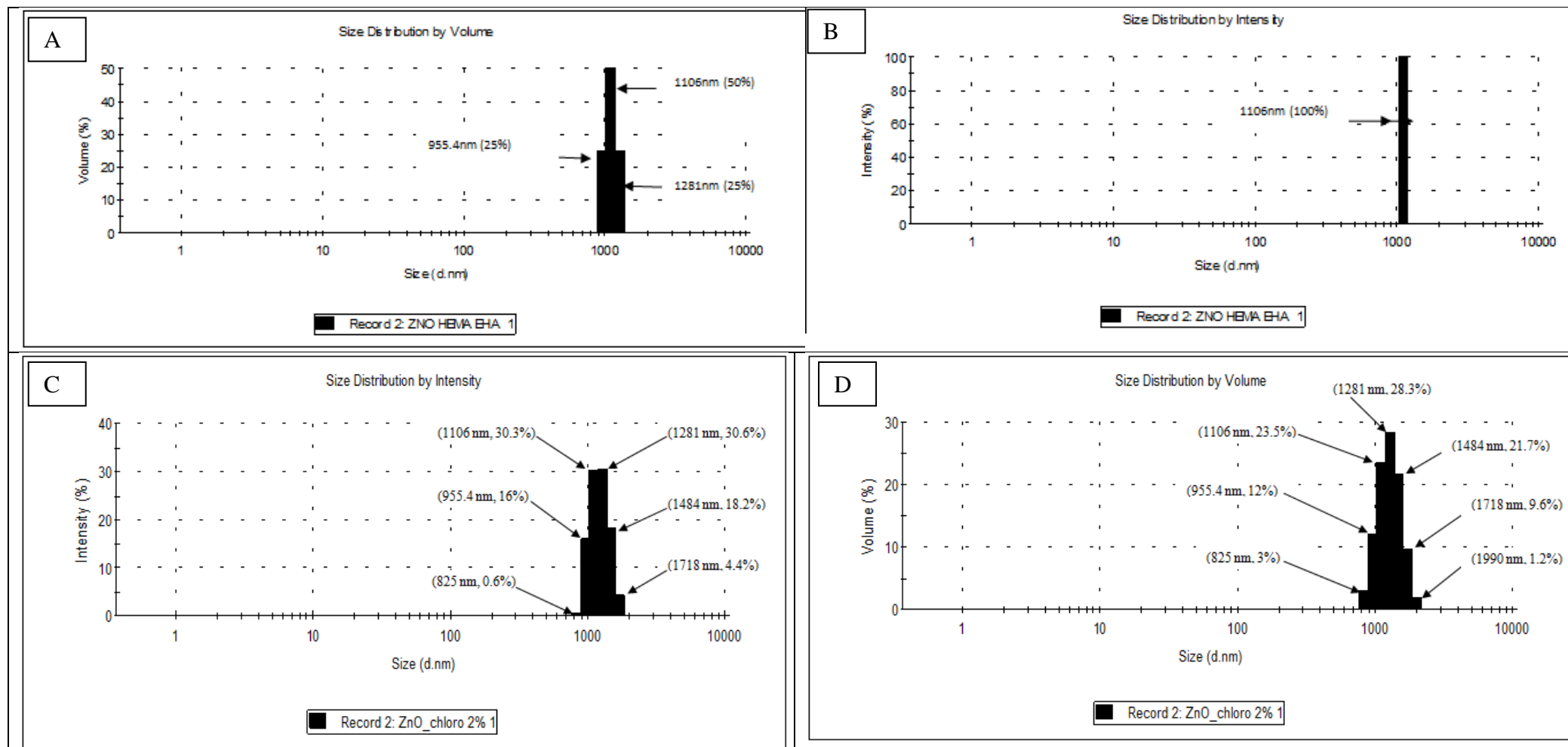
Dans les figures III.18, III.20 et III.20, nous avons représenté les courbes de la détermination de la température de transition vitreuse des différents polymères en ajoutant les nanoparticules ZnO. L'ajout des nanoparticules ZnO influe sur la Tg des différents réseaux. En effet, on remarque que la Tg augmente cette fois-ci en ajoutant les nanoparticules ZnO contrairement aux résultats trouvés dans la section précédente ceci peut se justifier par la combinaison des deux effets : effet de copolymérisation (EHA et HEMA) et l'effet plastifiant du renfort du ZnO.



**Figure III.21:** Comparaison des différentes transitions vitreuses du copolymère Poly(HEMA-EHA) en présence des nanoparticules ZnO

#### III.4 DETERMINATION DE LA TAILLE DES NANOPARTICULES ZNO AVEC LE ZETA-SIZER :

On fait passer plusieurs solutions de solvants contenant des nanoparticules ZnO. Ces solutions ont été homogénéisées par Ultra Son. Les résultats concernant la répartition des tailles des nanoparticules ZnO sont donnés dans le groupe de figures III.22 (a, b, c et d). Le résultat le plus intéressant est que dans un bon solvant, chloroforme ou dans le mélange de la solution réactive du copolymère Poly(HEMA-EHA-ZnO). La répartition de tailles est une gaussienne de très faible amplitude et la taille moyenne est de l'ordre de  $1000\text{ nm}$  alors que dans un mauvais solvant tel que l'eau la taille est plus importante et la répartition de taille est plus importante démontrant la formation d'agrégats non homogènes.



**Figure III.22 :** Résultats de la taille des nanoparticules ZnO en fonction de l'intensité ou du Volume obtenue à partir du Zéta-Siser. A) Taille en fonction du volume pour la solution réactive du copolymère (HEMA-EHA-ZnO). B) Taille en fonction de l'intensité pour la solution réactive du copolymère (HEMA-EHA-ZnO). C) Taille en fonction de l'intensité dans le chloroforme et D) Taille en fonction du volume dans le chloroforme



**Références bibliographiques :**

- [1]. WOJTKOWIAK B., CHABANEL M., *Spectrochimie Moléculaire*, Ed. Technique & Documentation, **1977**.
- [2]. Gower MD, Shanks RA, *The effect of varied monomer composition on adhesive performance and peeling master curves for acrylic pressure sensitive adhesives*, *J Appl Polym Sci*, 93,2909-2917, **2004**.
- [3]. Taghizadeh SM, Lahootifard F, *Transdermal excipients effect on adhesion strength of a pres-sure sensitive adhesive*, *Iran Polym J*, 12, 243-248, **2003**.

# *Conclusion générale*

Le but de notre travail de ce mémoire est d'essayer d'élaborer un matériau composite (ou hybride) à base d'un réseau de polymère acrylique formé par copolymérisation de deux monomères l'EHA et le HEMA et de nanoparticule ZnO. Le choix de ces produits est justifiés par : leur disponibilité au niveau de Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules et par les propriétés intéressantes des produits.

En effet la matrice de polymère est formée d'un mélange de composé hydrophobe (EHA) et d'un composé hydrophile (HEMA).

Le choix du renfort de ZnO est justifié par ses propriétés très intéressantes lui permettant des applications très prometteuses.

Nous avons élaboré pour cela différentes matrices de polymères à base de HEMA et EHA en faisant varier le taux de copolymérisation : (5% en masse d'EHA, 25% en masse d'EHA et 50% en masse d'EHA).

La préparation de nos échantillons a été faite par la méthode de photopolymérisation UV disponible au Laboratoire.

Le suivi de la réaction (le taux de conversion) a été suivi par la technique de spectroscopie IR (FTIR).

La caractérisation des matrices de polymères avec et sans ajout du ZnO a été faite par la technique de spectroscopie IR (FTIR) et par la technique d'analyse enthalpique (DSC) : la première montre les modifications structurales des produits finaux par rapport aux composés initiaux, alors que la deuxième technique montre le changement de la température de vitrification  $T_g$  du produit final par rapport aux températures  $T_g$  des composés initiaux.

Pour vérifier la taille et l'homogénéité des particules de ZnO on a passé des solutions contenant ZnO dans le dispositif Zéta-sizer.

Les résultats préliminaires obtenus permettent d'affirmer l'obtention d'un matériau composite de type copolymère (EHA/HEMA) – ZnO.

En perspective de ce travail on doit améliorer les conditions d'élaboration de ce composite sous forme d'un film de faible épaisseur et de mettre en évidence les propriétés caractéristiques du ZnO au sein de ce film.

## Résumé:

Ce travail est basé sur l'élaboration et caractérisation de matériaux composite de type copolymère/ ZnO, ce matériau composite est élaboré à partir de la méthode de photo-polymérisation à partir d'une solution réactive composée de deux monomères EHA et HEMA, d'un agent réticulant le HDDA et d'un photo-amorceur le Darocur, avec un taux variable de EHA pour la copolymérisation (5%, 25%, 50%).

La caractérisation par les techniques de la spectroscopie infra-rouge (FTIR), l'analyse enthalpique DSC et le zeta-sizer, a permis de vérifier et confirmer l'obtention d'un matériaux composite de type copolymère (EHA/ HEMA) et ZnO sous forme d'une pastille.

Mots clés: matériau composite: copolymère/ ZnO, photo-polymérisation, copolymère EHA/ HEMA, caractérisation IR (FTIR), DSC, zeta-sizer.

## Abstract:

This work is based on the elaboration and characterization of composite materials of the copolymer/ ZnO type, this composite material is produced from the photo-polymerization method from a reactive solution composed of two monomers EHA and HEMA, An HDDA crosslinking agent and a Darocur photo-initiator, with a variable level of EHA for copolymerization (5%, 25%, 50%).

The characterization by the techniques of infrared spectroscopy (FTIR), the enthalpic analysis DSC and the zeta-sizer, made it possible to verify and confirm the production of a composite material of the copolymer (EHA / HEMA) and ZnO type In the form of a pellet.

Key words: composite materials: copolymer/ ZnO, photo-polymerization, copolymer EHA/ HEMA, characterization IR (FTIR), DSC, zeta-sizer.

## ملخص:

يستند هذا العمل على صنع وتوصيف المواد المركبة لهذه البوليمرات/ أكسيد الزنك، يرصد هذا المواد المركبة من طريقة الصور البلزمة من محلول التفاعل تتألف من HEMA و EHA و agent réticulant (HDDA) و photo-amorceur (Darocur) بمعدل متغير من EHA عن البلزمة (5%، 25%، 50%).

تقنيات توصيف التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء (FTIR) تحليل المحتوى الحراري DSC-وزيتا-سايزر، يسمح للتحقق والتأكد من الحصول على المواد المركبة نوع من البوليمرات (EHA / HEMA) وأكسيد الزنك في شكل قرص.

كلمات البحث: المواد المركبة: البوليمرات / أكسيد الزنك، الصور البلزمة، والبوليمرات EHA / HEMA توصيف IR (FTIR)، DSC، زيتا-سايزر