

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEM



Mémoire

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

Master en Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Par :

M^{elle} **HAMADOUCHE Warda**

Sur le thème

**EFFETS DES AGENTS RETICULANT SUR LA
PHOTOPOLYMERISATION DE L'ETHYLENE GLYCOL
PHENYL ETHER METHACRYLATE « EGPEMA ».
ÉTUDE DES PROPRIETES DES MATERIAUX ELABORES.**

Soutenu publiquement le **25 Juin 2018** à Tlemcen devant le jury composé de :

M^{me} BEDJAOUI. Lamia

Professeur

Université de Tlemcen

Président

M^{me} ABDOUNE. Fatima. Zohra

Maitre de conférences A

Université de Tlemcen

Encadreur

Mr BOUCHAOUR Toufik

Professeur

Université de Tlemcen

Examineur

Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM, Pôle universitaire « Chetouane »

Remercîment

*En tout premier lieu, je remercie **le bon Dieu**, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, et pour dépasser toutes les difficultés.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules de la faculté des sciences de l'Université de Tlemcen, sous la direction du **Mme ABDOUNE Née BENKHALED Fatima- Zohra**, Maître de conférences « A » à l'Université de Tlemcen. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements et ma profonde gratitude pour son suivi constant et ses orientations fructueuses, avec une patience et une gentillesse remarquables pour la réalisation de travaux expérimentaux.*

*-Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Madame **Lamia BEDJAOUI**, Professeur à l'université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider le jury de ce modeste travail.*

*-Je remercie aussi monsieur **Toufik BOUCHAOUR**, Professeur à l'Université de Tlemcen, de me faire l'honneur pour avoir bien voulu l'examiner et le juger en tant que examinateur.*

*-Je voudrais remercier, l'ingénieur responsable au laboratoire LRM, Monsieur **BENABDELLAH Sid Ahmed**, pour son aide, pour son soutien ainsi que pour les conseils précieux qu'il m'a donné au cours des manipulations.*

*-Mes remerciements vont enfin à ma famille surtout **ma mère** qui m'a permis de réaliser ce travail dans les meilleurs conditions, à mes collègues de l'université*

ainsi ceux de l'inspection du commerce d'Ouled Mimoun, qui m'ont beaucoup soutenue et encouragée.

Sommaire

| | |
|--------------------------|-----|
| Liste des figures | V |
| Liste des tableaux | VII |

| | |
|----------------------------|---|
| Introduction générale..... | 1 |
|----------------------------|---|

Chapitre I : Étude bibliographique

| | |
|--|----------|
| I.1.Généralités sur les polymères..... | 2 |
| I.1.1. Définition..... | 2 |
| I.1.2.Classification des polymères..... | 2 |
| I.1.3.1.Les polymères linéaires..... | 2 |
| I.1.3.2.Les polymères ramifiés..... | 2 |
| I.1.3.3.Les polymères réticulés..... | 3 |
| I.2.Généralités relatives à la photopolymérisation..... | 3 |
| I.2.1.Introduction..... | 3 |
| I.2.1.Définition..... | 4 |
| I.2.3.Les critères d'un photoamorceur..... | 4 |
| II.2.4. Photopolymérisation par voie radicalaire..... | 4 |
| II.2.5.Polymérisation ionique..... | 7 |
| I.2.5.1.1.Polymérisation par voie cationique..... | 7 |
| I.2.5.2.2.Polymérisation par voie anionique..... | 7 |
| II.4. Rappel sur la théorie de la copolymérisation radicalaire..... | 8 |
| II.5.Généralité sur les acrylates..... | 8 |
| II.5.1.Introduction..... | 8 |
| II.5.2.Définition..... | 8 |
| II.5.3.Avantage d'utilisation des acrylates dans l'élaboration des PDLC..... | 9 |
| II.6.Aspects généraux sur le vieillissement des polymères..... | 9 |
| II.6.1.Introduction..... | 9 |
| II.6.2.Vieillessement thermique..... | 9 |
| II.6.3.Vieillessement par rayonnements UV..... | 10 |

Chapitre II : Méthodologies expérimentales

| | |
|--|-----------|
| II.1. Introduction..... | 11 |
| II.1.Matériaux utilisés..... | 11 |
| II.2.Préparation des mélanges..... | 12 |
| II.3. Techniques d'analyse utilisées..... | 13 |

| | |
|---|-----------|
| II.3.1. La spectroscopie infrarouge..... | 13 |
| II.3.1.1.Définition..... | 13 |
| II.3.1.2.Principe de fonctionnement..... | 13 |
| II.3.1.3.Description d'un spectre..... | 13 |
| II.3.2.La spectroscopie Ultra Violet visible..... | 14 |
| II.3.2.1.Principe..... | 14 |
| II.3.2.2.Absorbance..... | 14 |
| II.3.2.3.Spectre UV-Visible..... | 15 |
| II.3.3.Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)..... | 16 |
| II.3.3.1.Principe de fonctionnement..... | 16 |
| II.3.4.Réfractomètre..... | 17 |
| II.4.Élaboration des échantillons..... | 18 |
| II.4.1.Source lumineuse (ou source UV)..... | 18 |
| II.4.2.Élaboration des échantillons pour étude de vieillissement..... | 19 |
| II.4.3.Élaboration des pastilles..... | 19 |

Chapitre III. Résultats et discussion

| | |
|--|-----------|
| III.1. Introduction..... | 21 |
| III.2.Caractérisation des polymères élaborés par FTIR..... | 21 |
| III.3. Étude de la photopolymérisation des monomères à base d'acrylate..... | 23 |
| III.3.1. Choix des bandes IR et formulations pour le suivi cinétique par spectrométrie IR..... | 23 |
| III.3.2. Optimisation des conditions de la photopolymérisation radicalaire..... | 23 |
| III.3.2.1. Influence de la concentration en photoamorceur..... | 23 |
| III.3.2.2. Influence de la concentration en agent réticulant..... | 26 |
| III.3.2.3 Influence de la nature de l'agent réticulant..... | 27 |
| III.3.2.4. Différence de réactivité entre monomères acrylate et méthacrylate..... | 27 |
| III.4.Étude des propriétés des matériaux..... | 28 |
| III.4.1.Indice de réfraction..... | 28 |
| III.4.2.Mesure de température de transition vitreuse (Tg)..... | 29 |
| III.4.3.Effet de vieillissement thermique..... | 30 |
| III.4.4. Effet de vieillissement par rayonnements UV..... | 32 |
| VI. Conclusion générale..... | 34 |
| Références bibliographiques..... | 35 |
| Résumé | |

Liste des figures et tableaux

Liste des illustrations

Liste des figures

Chapitre I : Étude bibliographique

| | |
|---|---|
| Figure 1: Polymères linéaire..... | 2 |
| Figure 2: Polymères ramifié..... | 3 |
| Figure 3 : Polymère réticulé..... | 3 |
| Figure 4: Structure chimique de la famille des acrylates..... | 8 |

Chapitre II : Méthodologies expérimentales

| | |
|---|----|
| Figure II. 1 : Balance..... | 12 |
| Figure II.2 : Agitateur mécanique..... | 12 |
| Figure II. 3: Spectrophotomètre à transformée de Fourier..... | 13 |
| Figure II.4: Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible.... | 14 |
| Figure II.5: Spectroscopie Ultra Violet..... | 15 |
| Figure II.6: Cycle de température du programme appliqué en DSC..... | 17 |
| Figure II.7: Calorimètre à balayage différentielle..... | 17 |
| Figure II.8 : Réfractomètre..... | 18 |
| Figure II.9 : Chambre réactionnelle..... | 18 |
| Figure II.10 : Échantillon de poly (EGPEMA/PPGDA) 95/5 (w/w)..... | 19 |
| Figure II.11: Moule en téflon..... | 19 |
| Figure II.12 : Boîtier réactionnel..... | 19 |
| Figure II.13 : Pastille de poly (EGPEMA/PPGDA) 95/5 (w/w)..... | 20 |

Chapitre III. Résultats et discussion

| | |
|--|----|
| Figure III.1 : Spectre infrarouge du mélange (EGPEMA/5%PPGDA/ 2% Darocur) avant et après polymérisation..... | 21 |
| Figure III.2 : Spectre infrarouge du mélange (EGPEMA/4%PPGDA/ 2% Darocur) avant et après polymérisation..... | 22 |
| Figure III.3 : Spectre infrarouge du mélange (EGPEMA/5%TPGDA/ 2% Darocur) avant et après polymérisation..... | 22 |
| Figure III.4 : Diminution de la bande acrylique du mélange monomérique (EGPEMA /5% PPGDA à 2% Darocur) à 1637 cm^{-1} | 24 |
| Figure III.5: Évolution de la conversion de la photopolymérisation en fonction de la concentration en photoamorceur (EGPEMA / 5% PPGDA)..... | 24 |
| Figure III.6: Évolution de la conversion de la photopolymérisation en fonction de la concentration en photoamorceur (EGPEMA / 4%PPGDA)..... | 25 |
| Figure III.7: Évolution de la conversion de la photopolymérisation en fonction de la concentration en photoamorceur (EGPEMA /5% TPGDA)..... | 26 |
| Figure III.8 : Évolution de la conversion de la photopolymérisation en fonction de la concentration en agent réticulant..... | 26 |
| Figure III.9 : Évolution de la conversion de la photopolymérisation en fonction de la nature de l'agent réticulant..... | 27 |

Liste des illustrations

| | |
|--|----|
| Figure III.10 : Évolution de la conversion de la photopolymérisation des deux monomères (EGPEMA et TPGDA)..... | 28 |
| Figure III.11 : Thermogramme des polymères élaborés : poly (EGPEMA/4%PPGDA) poly (EGPEMA /5%PPGDA) et poly (EGPEMA/5%TPGDA)..... | 30 |
| Figure III.12 : Cinétique de vieillissement thermique de poly EGPEMA/ 5%PPGDA..... | 31 |
| Figure III.13 : Cinétique de vieillissement thermique de poly EGPEMA/ 4%PPGDA..... | 31 |
| Figure III.14 : Cinétique de vieillissement thermique de poly EGPEMA/ 5% TPGDA..... | 32 |
| Figure III.15 : Cinétique de vieillissement par rayonnement UV de poly EGPEMA /5%PPGDA..... | 32 |
| Figure III.16 : Cinétique de vieillissement par rayonnement UV de poly EGPEMA /4% PPGDA..... | 33 |
| Figure III.17 : Cinétique de vieillissement par rayonnement UV de poly EGPEMA/5%TPGDA..... | 33 |

Liste des tableaux

Chapitre II : Méthodologies expérimentales

| | |
|--|----|
| Tableau II.1 : Liste des produits utilisés..... | 11 |
| Tableau II.2. Composition des échantillons en fonction de la variation des concentrations de l'agent réticulant et le photoamorceur pour les systèmes : EGPEMA/PPGDA, EGPEMA /TPGDA..... | 12 |

Chapitre III. Résultats et discussion

| | |
|--|----|
| Tableau III.1 : Indice de réfraction des systèmes (EGPEMA/4%PPGDA); (EGPEMA / 5%PPGDA) et (EGPEMA/ 5%TPGDA)..... | 29 |
|--|----|

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Les polymères constituent une des principales révolutions techniques du XX^{ème} siècle. ceux-ci sont utilisés pour un nombre extraordinaire d'applications à tous les échelons de la vie. Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ces qualités sont étroitement liées à leur structure et il est possible, à partir d'une structure moléculaire donnée, d'imaginer la morphologie qui en découle et les propriétés qui s'y rattachent.

Par ailleurs, parmi les procédés d'élaboration utilisés pour les polymères, la technologie de polymérisation UV ou 'UV-curing' qui présente un domaine d'investigation important en raison de ses vastes applications industrielles et de son énorme potentiel dans la production simple et rapide de matériaux ayant des propriétés spéciales. Il fournit l'avantage distinct des matériaux en une partie qui peuvent être durcis à la demande avec la vitesse de réaction facilement manipulée par la combinaison de différentes conditions de polymérisation (par exemple, type et concentration du photoamorceur, intensité et longueur d'onde de la lumière, température, structure du monomère).

La photopolymérisation par radicaux libres reste le procédé le plus largement utilisé dans les applications courantes (par exemple adhésifs, lithographie, industrie du revêtement) et dans les hautes technologies avancées (microélectronique et optoélectronique, stockage de données holographiques, microlithographie et nanolithographie, etc.).

La réticulation résulte en général de l'emploi de monomères portant deux ou plusieurs double liaisons par molécule. les systèmes à base d'acrylate sont les courants. Cependant, l'analyse de la cinétique de photopolymérisation est généralement basée sur un schéma classique des polymérisations radicalaires en chaîne. Cet ensemble de réactions avec des constantes de vitesse respectives n'est valable que jusqu'à quelques pour cent de la conversion des doubles liaisons.

La photopolymérisation est d'un intérêt tout particulier dans les applications pour lesquelles des considérations économiques et /ou portant sur l'environnement exigent l'emploi de système sans solvants.

Durant ces dernières années, les matériaux PDLC (polymer dispersed liquid crystal) ont fait l'objet d'intenses recherches dans beaucoup de laboratoires à travers le monde. Ces matériaux sont des composites constitués d'une matrice solide et plus ou moins flexible dans laquelle sont dispersées des gouttelettes de cristal liquide ayant des rapports surface/volume très élevés de matériaux destinés à être utilisés pour diverses et intéressantes applications électro-optiques comme les dispositifs d'affichage, les vitrages à opacité variable opaque ou transparents, les commutateurs optiques, les senseurs optiques. Ces matériaux peuvent être différents quand à leur structure et leur propriété en fonction de la nature des deux constituants, cristal liquide et polymère (amorphe ou mésomorphe) ainsi que de la teneur en chacun de ces constituants.

Dans le présent travail, nous nous sommes concentrés sur les principes fondamentaux de la photopolymérisation, sur l'influence des conditions de polymérisation : la concentration en photoamorceur, de la concentration et la nature de l'agent réticulant, la réactivité des monomères, sur la cinétique de réaction et le taux de conversion afin d'optimiser les conditions d'élaboration d'un matériau PDLC, et par la suite étudier les propriétés physico-chimie des matériaux élaborés.

Chapitre I

Étude bibliographique

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1. Généralités sur les polymères

I.1.1. Définition

Les polymères sont des macromolécules constitués par l'enchaînement d'un grand nombre de taille beaucoup plus petites. Les petites molécules qui se combinent pour former les molécules de polymères sont appelés monomères, et les réactions par lesquelles se combinent sont appelés polymérisation. Dans une seule molécule de polymère on peut trouver des centaines des milliers, des dizaines de milliers ou un plus grand nombre encore de molécule de monomère, reliées entre elles. Ceux sont des matériaux dans la masse molaire peut atteindre plusieurs millions. [1]

I.1.2. Classification des polymères [1].

La classification des polymères s'est faite dans une certaine confusion et ceci reste d'actualité. Il n'existe pas une classification unique, accepté par tous et sans ambiguïté. La science des polymères à vue deux types de classification se développer en parallèle.

-La première de ces classifications divise les polymères en deux grandes catégories ceux formés par condensation et ceux préparés par addition.

- La deuxième classe caractérise les polymères selon qu'ils sont formés par étape ou en chaîne. Ces deux classifications sont souvent utilisées d'une manière interchangeable et sans discernement. La classification par étape est basée sur le mécanisme de la réaction de polymérisation.

Suivant leurs structures les polymères sont classés en :

I.1.3.1. les polymères linéaires

Polymères dont la chaîne ne comporte pas d'autres ramifications que les substituants latéraux déjà présents sur le monomère. Ce sont en général des homopolymères constitués par la répétition dans la chaîne du même motif (monomère) récurrent.

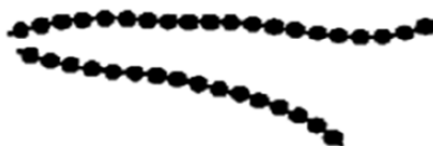


Figure I.1 : Polymère linéaire

I.1.3.2. Les polymères ramifiés :

Ils sont appelés aussi branchés peuvent être obtenues par polycondensation ou par polymérisation en chaîne, ils possèdent des chaînes latérales constituées elle-même par l'enchaînement de molécule de monomère ; ces chaînes pendantes sont reliées à la chaîne principale par des points de jonction répartis le long de cette dernière.

Chapitre I : Étude bibliographique



Figure I.2 : Polymère ramifié

I.1.3.3. Les polymères réticulés :

Lorsque les molécules de polymère sont reliées entre elles en des points autres que leurs extrémités, les polymères sont dits ramifiés. Les longueurs de chaîne comprises entre deux points de jonction peuvent varier suivant la méthode de réticulation choisie, quand le nombre de jonction est suffisamment élevé un réseau tridimensionnel est formé dans lequel toutes les molécules présentées sont désormais reliées entre elles pour former une molécule géante.

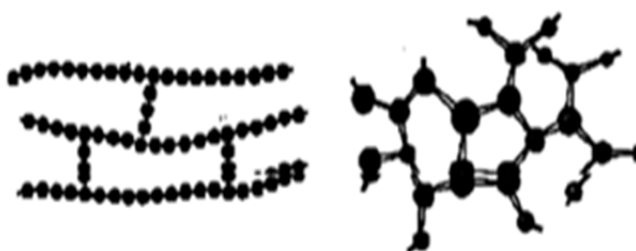


Figure I.3 : Polymère réticulé

I.2. Généralités relatives à la photo-polymérisation

I.2.1. Introduction

Le traitement par irradiation UV est l'une des méthodes les plus efficaces pour amorcer des réactions chimiques pouvant conduire à la synthèse de nouveaux matériaux. Cette technique est devenue une technologie très répandue pour la mise en œuvre des polymères sous la forme de films minces notamment comme revêtement de protection. Elle présente de nombreux avantages dont certains permettent de lui conférer le qualificatif de procédé « vert » : la rapidité de l'obtention des couches minces, l'absence de solvant dans les formulations, la faible consommation d'énergie et la possibilité de choisir avec précision les zones que l'on veut insoler [2]. Ces systèmes sont utilisés dans plusieurs secteurs industriels qui nécessitent la mise en œuvre d'adhésifs, d'encre d'imprimerie, pour la fabrication de microcircuits électroniques, de plaques d'impression, le durcissement de colles et vernis (cosmétiques), de matériaux composites et des résines dentaires [3.4]

Chapitre I : Étude bibliographique

I.2.1. Définition

La photo-polymérisation est définie comme la transformation d'un monomère ou oligomère fluide en un solide sous l'irradiation UV.

L'irradiation de certains monomères entraîne la formation des espèces actives (radicaux ou protons) qui conduisent à la transformation rapide de fluide en solide.

Une formulation pour polymérisation UV met en jeu trois composants de base dans son processus:

- un monomère monofonctionnel ou multifonctionnel portant une ou plusieurs fonctions réactives qui, en polymérisant, forme un polymère le plus souvent tridimensionnel.
- un photoamorceur qui, sous l'irradiation UV, génère des centres actifs (des radicaux libres ou des ions).
- l'oligomère fonctionnalisé, structure de base du futur réseau du polymère, des additifs (stabilisants, agents mouillants, charges, pigments ...) peuvent être ajoutés pour améliorer notamment les propriétés finales du matériau. [5 ,6]

I.2.3. Les critères d'un photoamorceur :

Un photoamorceur adéquat doit répondre à plusieurs critères :

- Les systèmes photoamorceurs doivent présenter une bonne solubilité dans les monomères et une bonne absorption de la lumière ;
- Les états excités des photoamorceurs doivent aboutir, avec des rendements quantiques élevés, à la formation de radicaux efficaces vis-à-vis du monomère ;
- Des états excités de courte durée de vie pour éviter leur désactivation par l'oxygène ou le monomère ;
- Un faible coût, une grande stabilité au stockage.
- Le photoamorceur et ses photoproduits ne doivent pas être toxiques. [7 ,8]

II.2.4. Photo-polymérisation par voie radicalaire

Les systèmes à base acrylate, méthacrylate, allylique et vinylique sont les plus courants dans la photo-polymérisation radicalaire [3,9].

L'inconvénient de ce mécanisme est que la réaction de polymérisation est inhibée par la présence de l'oxygène de l'air qui réagit avec les radicaux libres et empêche l'amorçage de la polymérisation [9].

Le mécanisme de la polymérisation radicalaire sous rayonnement UV est constitué d'une séquence de trois étapes [1,10] : l'amorçage, la propagation et la terminaison.

❖ L'amorçage

Cette étape comporte deux réactions distinctes.

- l'irradiation du monomère qui entraîne la formation d'un état excité A^* par l'absorption de photons de lumière (quanta)
- l'espèce excitée subit une rupture homologique qui produit deux radicaux $R\cdot R'$

Chapitre I : Étude bibliographique



La seconde étape consiste en l'addition de ce radical sur une première molécule de monomère pour former l'espèce RM^* .



Donc l'expression de la vitesse est donnée par l'équation (1) :

$$V_a = 2\Phi_a I_{abs} \text{ avec } I_{abs} = 2,3I_0 \varepsilon \ell [A] \quad (1)$$

Φ_a : rendement quantique d'amorçage

ε : coefficient d'extinction molaire

ℓ : épaisseur de l'échantillon

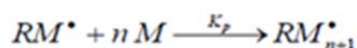
I_0 : intensité du rayonnement incident

$[A]$: concentration en photoamorceur

$[M]$: concentration en monomère.

❖ Propagation

Elle consiste l'étape de croissance de RM^* par addition successive d'un grand nombre de molécule de monomère selon la réaction :



Ou K_p est la constante de vitesse de propagation.

La propagation est responsable de la croissance de la chaîne qui s'atteint rapidement la taille d'une haute molécule.

La vitesse de propagation est donnée par l'équation (2) :

$$V_p = k_p [RM_n^*][M] \quad (2)$$

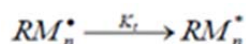
Avec

k_p : constante de vitesse de propagation

❖ Terminaison

A un moment donné la chaîne de polymère en croissance cesse de grandir et se termine. La terminaison se produit par destruction mutuelle des centres radicalaires selon une réaction biomoléculaire entre radicaux.

Monomoléculaire



Chapitre I : Étude bibliographique

Donc :
$$V_t = k_t[RM_n^*] = V_a \quad (3)$$

k_t : constante de vitesse de terminaison

Biomoléculaire



$$V_t = 2k_t[RM_n^*]^2 = V_a \quad (4)$$

Dans le cas de monomères monofonctionnels, en faisant l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire (EQS) et d'une terminaison biomoléculaire :

$$V_t = 2k_t[RM_n^*]^2 = V_a \quad \text{d'où} \quad [RM_n^*] = \sqrt{\frac{V_a}{2k_t}}$$

La vitesse de polymérisation s'écrit alors :

$$V_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} (2,3\phi_a \varepsilon \ell I_0)^{0,5} [M][A]^{0,5} \quad (5)$$

Dans le cas de monomères multifonctionnels, la chaîne en croissance très vite a une structure tridimensionnelle et alors très peu de chance de rencontrer un autre radical macromoléculaire en croissance. Elle se trouve de ce fait piégée dans le réseau et le seul mode de terminaison possible est monomoléculaire. L'hypothèse de l'état quasistationnaire conduit donc à :

$$V_t = k_t[RM_n^*] = V_a \quad \text{d'où} \quad [RM_n^*] = \frac{V_a}{k_t}$$

La vitesse de polymérisation s'écrit alors :

$$V_p = 2,3 \frac{k_p}{k_t} \phi_a \varepsilon \ell I_0 [M][A] \quad (6)$$

Ces équations restent valables pour calculer des vitesses instantanées. En revanche les constantes cinétiques sont fortement affectées par l'évolution du milieu réactionnel résultant de sa prise en masse (augmentation de la viscosité et de la Tg, conduisant à un matériau vitreux).

Chapitre I : Étude bibliographique

11.2.5. Polymérisation ionique

La polymérisation ionique est une polymérisation d'addition dans laquelle les extrémités de chaîne en croissance portent une charge négative ou positive. L'amorceur des réactions de polymérisation ionique n'est pas un radical, mais un ion (cation ou anion) [1].

1.2.5.1.1 Polymérisation par voie cationique

La polymérisation cationique est un type de polymérisation ionique dans lequel le centre actif est de nature cationique (ions libres, liaison polarisée ou paire d'ions).

Elle est pratiquement limitée aux monomères possédant des substituants électrodonneurs alkoxy, phényle vinyle ou 1,1-dialkyle. La chaîne cationique en croissance possède un contre-ion négatif. Contrairement à la photopolymérisation radicalaire, la photopolymérisation cationique est insensible à l'oxygène de l'air. Le rôle d'un amorceur de polymérisation cationique est de fournir des cations fortement électrophiles capables d'activer le monomère M en monomère M_1^+ . On y retrouve principalement les acides forts (sulfurique, perchlorique, Fluorométhanoïque...), les acides de Lewis (dérivés du bore et de l'aluminium...) et les générateurs de carbocations (tertiophényles...). La particularité essentielle des centres actifs en polymérisation cationique est leur très grande réactivité : de nombreuses réactions de transfert et de terminaison peuvent alors se produire. Une terminaison classique résulte de l'action d'un contre-ion sur le carbocation pour former une liaison stable.

Si l'oxygène n'a pas d'influence sur la polymérisation cationique, en revanche, les composés donneurs d'hydrogène, en particulier l'eau, terminent la chaîne en croissance et régénèrent un acide de Bronsted. [1], [11].

1.2.5.2. La polymérisation par voie anionique

La polymérisation anionique concerne les monomères possédant des groupes électroattracteurs tel que nitrile, carboxyle phényle ou vinyle. Le rôle d'un amorceur en polymérisation anionique est de fournir des anions fortement nucléophiles capables d'activer le monomère M en monomère M_1^- . La polymérisation anionique comporte deux types de centre actif : une paire d'ions et un ion libre en équilibre. La nature de la paire d'ion dépend du solvant choisi. L'avantage des polymérisations anioniques, est que les vitesses de polymérisations sont plus élevées qu'en polymérisation radicalaire. Au fait que les centres actifs sont plus nombreux car les amorceurs sont plus présents. Un solvant de polarité élevée favorise la formation de paire d'ions. Trois paramètres gouvernent les réactions de polymérisation anionique : la température de réaction, la nature du solvant et celle du contre-ion. Les réactions se produisent sous atmosphère contrôlée (sèche et inerte) et le plus généralement dans des solvants aprotiques (pour éviter de neutraliser les amorceurs) à basse température. [1], [12]

Chapitre I : Étude bibliographique

II.4. Rappel sur la théorie de la copolymérisation radicalaire [1]

La polymérisation en chaînes dans lequel deux monomères se polymérisent de manière simultanée est appelée copolymérisation. Il faut insister sur le fait que le copolymère n'est pas un alliage des deux homopolymères mais chaque molécule de copolymère contient les deux types d'unités monomères.

Les propriétés des copolymères seront directement liées à la composition chimique et à la distribution des unités monomères dans les chaînes (microstructure). Ces paramètres sont contrôlés principalement par la cinétique de polymérisation des monomères, d'où la nécessité de bien comprendre ce qu'il y a derrière les équations cinétiques de copolymérisation.

II.5. Généralité sur les acrylates

II.5.1. Introduction

La fabrication des dérivés d'acrylates et de méthacrylates a débuté dans les années 1930. Ces produits ont des applications croissantes dans notre monde moderne à cause de leurs propriétés adhésives et leur capacité de polymérisation initiée par la lumière, par les électrons ou par l'eau.

L'acrylate de méthyle est essentiellement destiné à la fabrication de fibres acryliques et de copolymères pour les industries des papiers, cuirs, textiles, peintures et adhésifs. Il intervient aussi en synthèse organique pour la préparation de surfactants amphotères. Il est également utilisé, sous forme polymérisée, en médecine et en dentaire (fabrication de prothèses), dans le traitement des effluents et des déchets...

L'acrylate de méthyle se présente sous forme d'un liquide incolore, volatil, d'odeur acre et piquante détectable à très basse concentration (de l'ordre de 0,1 ppm). Il est légèrement soluble dans l'eau (60 g/l) et est miscible à de nombreux solvants organiques (acétone, éthanol, oxyde de diéthyle...). [13]

II.5.2. Définition

Les acrylates font partie d'une grande famille de composés et peuvent se lier à différents composés ou à d'autres acrylates pour former des polymères ayant différentes propriétés de force, de viscosité, de dureté, etc. Leurs structures chimiques sont illustrées à la figure II.5.2

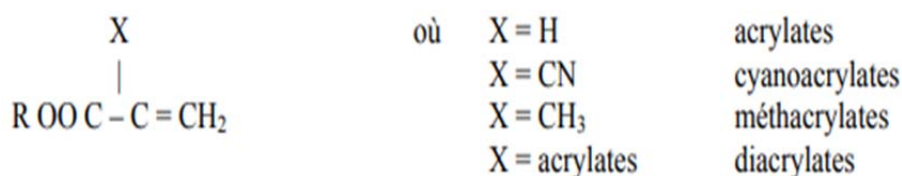


Figure II.5.2: Structure chimique de la famille des acrylates

Les acrylates sont des dérivés chimiques qui peuvent causer une sensibilisation allergique dont les manifestations cutanées ont été décrites dès les années 1940. Depuis une quinzaine d'années, ils sont soupçonnés d'être responsables de rhinoconjonctivite et d'asthme professionnels.

Chapitre I : Étude bibliographique

Les méthacrylates et les cyanoacrylates sont, pour cette famille, les dérivés les plus souvent responsables d'asthme professionnel, mais certains diacrylates peuvent aussi en être la cause. [13]

II.5.3. Avantage d'utilisation des acrylates dans l'élaboration des PDLC

La fabrication des films PDLC en dispersant des cristaux liquides dans des polymères à base des monomères photopolymérisables avec différentes longueurs de chaînes ayant des mailles différentes, une forte corrélation entre les longueurs de chaînes flexibles entre deux groupes acryliques et les propriétés optiques électroniques. Au fur et à mesure que la taille du maillage devenait plus grande, ces films de cristaux liquides dispersés dans des polymères présentaient des propriétés électro-optiques différentes. Lorsque les longueurs des monomères photopolymérisables augmentent, les tensions de seuil, les tensions de saturation et les temps de réponse (transparent) sont réduits; le rapport de contraste et la transmittance à l'état ont augmenté. Une corrélation entre les diamètres des gouttelettes du cristal liquide et les grandeurs des moments dipolaires a été effectuée. [14]

II.6. Aspects généraux sur le vieillissement des polymères

II.6.1. Introduction

Au cours du temps et selon les modes d'utilisation des matériaux à base de polymères, on observe souvent une altération des propriétés des polymères, altération qui peut entraîner la mise hors service de ces produits. Parmi les inconvénients de ces matériaux est la forte sensibilité aux conditions atmosphériques due à la dégradation des chaînes macromoléculaires sous l'action du soleil, de la chaleur, de l'humidité et de l'oxygène. Cette dégradation, souvent lente mais toujours irréversible de leurs propriétés.

Le vieillissement provoque des changements de la structure physique et/ou chimique des matériaux au cours du temps. Il en résulte une modification des propriétés mécaniques et physico-chimiques du matériau. Il peut également provoquer la modification de la morphologie et de la composition des matériaux. [15]

II.6.2. Vieillissement thermique

L'exposition des polymères à des températures élevées, que ce soit pendant l'utilisation du matériau ou pendant sa mise en œuvre entraîne une dégradation thermique des matières plastiques conduisant à l'évolution de la structure des chaînes macromoléculaires. Cette dégradation thermique peut provoquer soit une rupture des chaînes (cas du polyéthylène PE), soit une dépolymérisation (cas du polyméthylméthacrylate PMMA), soit une réaction sur les groupes latéraux (formation d'HCl au cours de la pyrolyse du chlorure de polyvinyle PVC). A la limite, la dégradation thermique peut provoquer une diminution de la masse moléculaire et au dégagement de produits gazeux à faible poids moléculaire une combustion, réaction fortement exothermique. [16]

II.5.3. Vieillessement par rayonnements UV :

La photodégradation des polymères est provoquée essentiellement par l'absorption d'énergie radiative du soleil plus particulièrement les rayonnements ultra-violets (UV) qui sont plus dégradants en raison de leur forte pénétration dans les matrices organiques.

Plusieurs réactions photochimiques spécifiques intervenant, telle que, la rupture des chaînes, la peroxydation et la réticulation [17], [18]; conduisant à des changements indésirables dans les propriétés des polymères tels que : la coloration, la fissuration de la surface, la diminution de Tg. Le changement dans la résistance et l'possibilité de rupture, etc... diminuent la durée de vie de ces matériaux. [19].

Chapitre II

Méthodologies expérimentales

Chapitre II : Méthodologies expérimentales

1. Introduction

Dans cette partie, on présente les différents matériaux, les méthodes d'élaboration des échantillons et les techniques d'analyses utilisés pour réaliser cette étude sur les propriétés des systèmes acryliques.

II.1. Matériaux utilisés

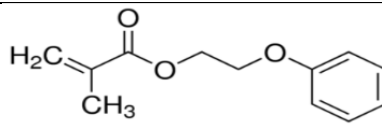
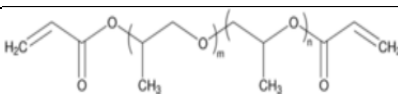
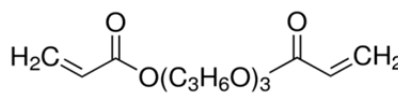
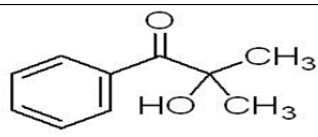
Les préparations des mélanges a été faite à base d'un monomère, deux agents réticulant et un photoamorceur représentés par le tableau I.1

Le choix des agents réticulant est basé sur les propriétés de chaque agent, selon les résultats obtenus préalablement par nos chercheurs de notre laboratoire.

Les monomères PPGDA sont des monomères acryliques de fonctionnalités $f = 2$, sa structure est différente par rapport à l'autre acrylate, cette différence réside au niveau de la taille de leur motif de répétition et plus précisément par la distance des points de réticulation des polymères formés. Cette distance conditionne la structure du réseau polymère formé. Pour le monomère TPGDA, et comme son abréviation indique, le nombre de répétition « n » est égal à « 3 ». Une étude qui, a été faite sur les monomères acryliques PPGDA par la spectroscopie RMN- 1 H (Résonance Magnétique nucléaire du proton), montre que le nombre de répétition « n » pour le monomère PPGDA 900 à « 12 » [20].

Le photoamorceur employé dans cette étude est le « 2-hydroxy-2-méthyl-1- phényl-propan-1-one » qui est un photoamorceur radicalaire connu sous le nom commercial « Darocur1173 », couramment utilisé en photopolymérisation UV. Le Darocur1173 se présente sous forme d'un liquide incolore.

Tableau I.1 : liste des produits utilisés

| Fonction | NOM | Structure chimique |
|------------------|---|--|
| Monomère | EGPEMA L'éthylène glycol phényle éther méthacrylate |  |
| Agent réticulant | PPGDA (900) Poly-Propylène-Glycol-Di-Acrylate |  |
| | TPGDA Tri-Propylène-Glycol-Di-Acrylate |  |
| Photoamorceur | DAROCUR (1173) 2-Hydroxy-2-Méthyle-1- Phényle-Propane-1-one |  |

II.2. Préparation des mélanges

Dans ce travail, pour le but d'étudier l'effet de la concentration de l'agent réticulant et la concentration de du photoamorceur sur la photopolymérisation et pour réaliser l'étude cinétique il était nécessaire de préparer une variété des mélanges en jouant sur les pourcentages du l'agent réticulant et le photoamorceur suivant le tableau II.2.

Tableau II.2. Composition des échantillons en fonction de la variation des concentrations de l'agent réticulant et le photoamorceur pour les systèmes : EGPEMA/PPGDA, EGPEMA/TPGDA

| Agent réticulant Darocur(%) | PPGDA(%) | PPGDA(%) | TPGDA(%) |
|--------------------------------|----------|----------|----------|
| 1 | 5 | 4 | 5 |
| 1.5 | 5 | 4 | 5 |
| 2 | 5 | 4 | 5 |

Il est noté que les pesés sont faites à l'aide d'une balance numérique de cinq chiffres « PI- FA 20048 » (figure II.1) et dans une salle faiblement éclairés pour limiter la dégradation du photoamorceur et les fonctions acrylates sans oublier d'enrober les piluliers avec du papier aluminium.

Ces mélanges ont été agités mécaniquement à l'aide d'un agitateur mécanique de « Heidolph » (figure II.2) pendant 24 heures, jusqu'à ce qu'ils soient devenus homogènes.



Figure II.1 : Balance

Figure II.2 : Agitateur mécanique

II.3. Techniques d'analyse utilisées:

II.3.1. La spectroscopie infrarouge

II.3.1.1. Définition

Les spectres d'absorption infrarouge (IR) ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier Agilent Technologies Cary 640. (Figure II.3)

Ces spectromètres sont auto-calibrés et ne nécessitent jamais de calibration par l'utilisateur ce qui améliore leur sensibilité.

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet un accès direct aux informations moléculaires, à la nature chimique et à l'organisation structurale des matériaux analysés. [21]



Figure II.3: Un spectrophotomètre à transformée de Fourier

II.3.1.2. Principe de fonctionnement

La transformée de Fourier est une méthode mathématique permettant de convertir des signaux irréguliers en un spectre continu.

Sous l'effet d'un rayonnement excitateur IR, les molécules de l'échantillon vont subir des changements d'état vibrationnel, à des fréquences de vibration caractéristiques à chaque groupement moléculaire. À la sortie de l'échantillon, un interféromètre de Michelson transforme le rayonnement en une série de signaux dont les longueurs d'ondes et les intensités sont différentes.

Le signal total est détecté et traité mathématiquement (transformée de Fourier) par un ordinateur relié au spectromètre qui fournit un spectre. [22]

II.3.1.3. Description d'un spectre

Le spectre se présente sous forme de bandes qui pointent vers le bas. Chaque bande est caractérisée par la valeur du nombre d'onde ν au maximum d'absorption (donc au plus bas de la bande),

- Son intensité relative (F : forte, m: moyenne, f: faible),
- Sa longueur (fine ou large) : une bande est fine si l'absorption se fait sur un domaine
- Restreint de nombre d'ondes. [23]

II.3.2. La spectroscopie Ultra Violet visible [24]

Il est constitué d'une lampe (source du rayonnement) émettant dans tout le spectre UV-visible (lampe avec filament de tungstène, ou à arc au xénon par exemple), d'un monochromateur et d'un détecteur du rayonnement final. Le tout est relié à un ordinateur qui en permet le contrôle. Le monochromateur permet de sélectionner les longueurs d'onde de travail. Il est basé sur le principe d'un réseau de diffraction permettant de séparer les longueurs d'onde à la manière d'un prisme. Le logiciel dédié à l'appareil permet de commander l'analyse voulue (longueur d'onde, nombre de mesures) et restitue le résultat (spectre, valeurs d'absorbance...) en quelques s

II.3.2.1.Principe

L'échantillon à analyser est traversé par un rayonnement lumineux de longueur d'onde allant de 100-800 nm. Les photons issus du rayonnement transfèrent aux composés analysés une énergie qui excite les molécules, atomes ou ions traversés. Ainsi une partie du rayonnement incident est absorbé. L'étude du rayonnement après passage à travers la substance analysée permet d'obtenir des informations sur sa nature.

II.3.2.2.Absorbance

Lorsque la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 . Comme expliqué précédemment, elle en diffuse une partie et absorbe l'autre. L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0).

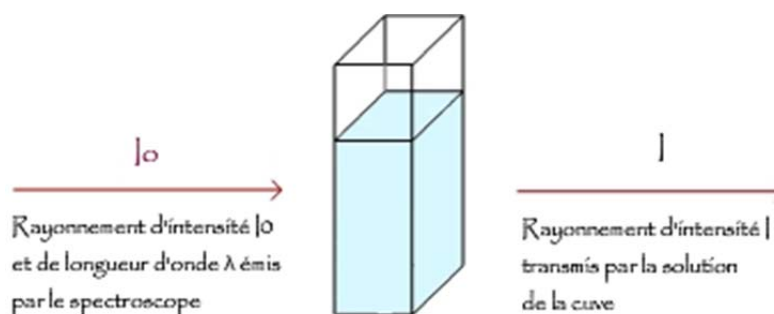


Figure II.4 : Schéma de principe de lecture d'un échantillon en spectroscopie UV-visible.

A partir de ces intensités on définit l'absorbance A par l'équation (1):

$$A = \text{Log} (I_0/I) \quad (1)$$

L'absorbance est une grandeur sans unité qui est d'autant plus grande que le rayonnement est absorbé.

L'absorbance A mesurée par un spectroscope dépend de plusieurs facteurs ; ces grandeurs sont liées par la loi de **Beer-Lambert** (équation 2) :

$$A = \epsilon \cdot C \cdot L \quad (2)$$

- La largeur L de cuve de spectroscopie,(cm)
- La concentration C de la substance dissoute, en mol. l⁻¹
- Le coefficient d'absorption molaire ϵ , aussi appelé coefficient d'extinction molaire. Il s'agit d'une grandeur qui dépend de l'espèce dissoute en solution, du solvant utilisé et de la longueur d'onde du rayonnement. avec ϵ en L.mol⁻¹.cm⁻¹

Étant donné que le coefficient d'absorption molaire dépend de la longueur d'onde du rayonnement, l'absorbance en dépend également

II.3.2.3.Le spectre UV-Visible

Afin d'obtenir un spectre UV-visible, la solution est soumise aux rayonnements dont la longueur d'onde est comprise dans l'intervalle 200-400 nm (domaine des ultraviolets) et dans l'intervalle 400-800 nm (domaine de la lumière visible). Pour chaque longueur d'onde, l'absorbance est mesurée et les données recueillies sont utilisées pour tracer les variations de l'absorbance (en ordonnées) en fonction de la longueur d'onde (en abscisse). Le graphique ainsi obtenu constitue un spectre UV-visible.

Dans ce travail les spectres UV sont obtenus sur Analytikjena SPECORD/200 piloté par logiciel Aspect plus.les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage spectrale entre 190 et 1100 nm avec un chemin optique de 10 cm.



Figure II.5 : Spectroscopie Ultra Violet

II.3.3. Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC)

La mesure par DSC sert à étudier le comportement des polymères lorsqu'ils sont soumis à des variations de température. On fera les tests de DSC pour savoir s'il y a eu des changements du comportement thermique. Différentes transitions thermiques peuvent être détectées par DSC, par exemple la fusion d'un polymère cristallin et la transition vitreuse des polymères thermoplastiques semi-cristallins ou amorphes. L'analyse par DSC est faite sous atmosphère de gaz inerte pour éviter toute réaction possible entre le matériau étudié et l'environnement du four. Les tests de DSC sont menés à une vitesse de balayage de 10°C/min. [15]

II.3.3.1. Principe de fonctionnement

L'appareil renferme deux creusets, l'un comme référence et l'autre contient l'échantillon à analyser. Ces deux creusets sont dans un four que l'on chauffe jusqu'à la température choisie, habituellement à 10°C/minute. Ces creusets sont reliés à un thermocouple qui lit la température et la transmet à un ordinateur. Au fur et à mesure que l'on chauffe, la température du creuset contenant l'échantillon et celle du creuset de référence sera différente. L'ordinateur convertira ces deux températures en flux de chaleur. Ainsi, ce que nous mesurons en DSC est la quantité de chaleur supplémentaire à fournir au creuset de référence, pour atteindre la même que le creuset contenant l'échantillon. Cette analyse se fait sous atmosphère inerte pour éviter les réactions de l'échantillon avec l'oxygène de l'air. De façon générale, l'analyse enthalpique différentielle fournit des informations sur les transitions de phase. Elle offre, en plus, des données quantitatives, ce que le MOP ne peut faire. Cette méthode peut permettre d'estimer le pourcentage de cristallinité dans un polymère semi-cristallin et est particulièrement utilisé dans les composite polymères /cristaux liquide pour quantifier la fraction massique du cristal liquide ségrégué entre le polymère et le cristal liquide. [24]

La vitesse de chauffage et de refroidissement adapté est de 10°C/min. Le cycle de température du programme appliqué consiste d'abord à refroidir l'échantillon de la température ambiante à -80°C, suivi de deux cycles de chauffage et de refroidissement qui ont été utilisés sur la plage de température de -80°C à 80°C (figure II.6). Les thermogrammes présentés ici ont été obtenus à partir des premières rampes de chauffage. La température de transition vitreuse du polymère a été déterminée à partir du point médian de la plage de transition, des thermogrammes.

Dans ce travail les études calorimétriques ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre DSC Q 2000 (TA Instruments), équipé d'un bloc de refroidissement (RCS).

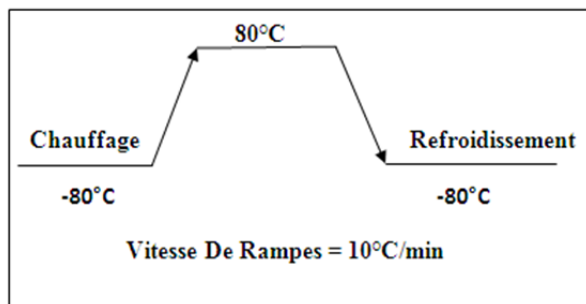


Figure II.6: Cycle de température du programme appliqué en DSC



Figure II.7: Calorimètre à balayage

II.3.4.Refractomètre

L'indice de réfraction est une caractéristique d'un milieu, c'est donc une grandeur physique qui peut être utilisée pour identifier une substance. En effet, chaque milieu transparent est caractérisé par un indice de réfraction qui lui est propre, pour une onde lumineuse donnée. L'indice de réfraction ne possède pas d'unité.

L'indice de réfraction (n) d'un milieu est défini comme le rapport de la vitesse de la lumière dans le vide (c) par la vitesse de la lumière dans ce milieu (v) (équation 1):

$$n = c / v \quad (1)$$

Où c et v sont exprimées avec les mêmes unités de vitesse (mètre par seconde ou kilomètre par seconde en général). [25]

Dans notre étude nous avons utilisé un réfractomètre numérique de marque « AKRUSS OPTRONIC DR 201-95 » (figure II.8) fournit par la direction de commerce. Son principe de fonctionnement est simple ; il suffit de déposer une goutte dans la cuve métallique et lire la valeur de l'indice de réfraction après qu'il était étalonné par l'eau distillée. La température du milieu ne doit pas être inférieure à 19°C.



Figure II.8 : Réfractomètre

II.4.Élaboration des échantillons

Le dispositif d'irradiation rayonnement ultraviolet utilisé pour la préparation des réseaux de polymères est une source statique et froide où la dose d'irradiation appliquée à l'échantillon est proportionnelle au temps d'exposition

Dose = f (temps)

II.4.1.Source lumineuse (ou source UV) T1 08

Cette source, est constitué d'une lampe UV de type Philips TL 08, ayant une longueur d'onde caractéristique $\lambda = 365 \text{ nm}$ et une intensité $I_0 = 1,5 \text{ mW/cm}^2$ (figure II.9).

La chambre réactionnelle contient la lampe UV et est constituée d'une porte coulissante qu'on peut fermer pendant la polymérisation pour éviter l'émission des radiations à l'extérieur du dispositif.



Figure II.9 : Chambre réactionnelle

Chapitre II : Méthodologies expérimentales

Afin d'étudier la cinétique de polymérisation par spectroscopie infrarouge IR, nous avons prélevé une goutte de ces mélanges préparés et nous l'avons déposé dans la cellule entre une face de NaCl et une feuille de PET pour éviter l'inhibition de la polymérisation par l'oxygène présent dans l'air. Par la suite l'ensemble est irradié à différent temps jusqu'à attendre une conversion totale du monomère.

II.4.2.Élaboration des échantillons pour étude de vieillissement

Dans le but d'étudier l'effet de vieillissement des matériaux élaborés par la spectroscopie UV et comme on n'a pas pu trouver le bon solvant pour dissoudre le polymère élaboré, il était inévitable de d'utiliser le polymère à l'état solide ; alors non avons prélevé une goutte des mélanges préparés et nous l'avons déposé entre deux lamelles en verre. Par la suite la lame en verre est irradiée pendant 30 min (temps de conversion totale). (Figure II.10)



Figure II.10 : Échantillon de poly (EGPEMA/PPGDA) 95/5 (w/w)

II.4.3.Élaboration des pastilles

Pour la préparation des pastilles nous avons utilisé un moule en téflon (figure II.11) 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 (figure II.12) où nous avons déposé le mélange au milieu, l'ensemble est irradié sous UV pendant 30 min ; où se produit la réaction radicalaire de polymérisation et de réticulation. 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.13.



Figure II.11 : moule en téflon



Figure II.12 : Boîtier réactionnel

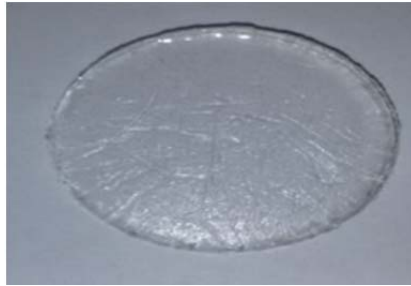


Figure II.13 : Pastille élaborée de poly EGPEMA/PPGDA(95/5) (w/w)

Chapitre III
Résultats et discussions

Chapitre III. Résultats et discussions

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous allons étudier la photopolymérisation des systèmes de monomères d'acrylate. Dans une première partie, nous nous intéresserons à leur cinétique de polymérisation sous rayonnement UV en effectuant un suivi par spectroscopie infrarouge. L'objectif principal de cette étude sera de déterminer les paramètres influents de la réaction et les conditions optimales de la photopolymérisation. La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'étude des propriétés optiques et des propriétés physico-chimiques des matériaux obtenus par photopolymérisation.

III.2. Caractérisation des polymères élaborés par FTIR

La bande d'absorption du spectromètre IR est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} . Nous nous sommes intéressés à la bande 810 et 1636 cm^{-1} pour mieux représenter les bandes d'absorption correspondantes aux doubles liaisons acryliques. Cette étude nous permet de suivre la diminution des bandes caractéristiques de la double liaison acrylate à 1636 cm^{-1} (élongation de C=C), au cours de la polymérisation pour évaluer le taux de conversion.

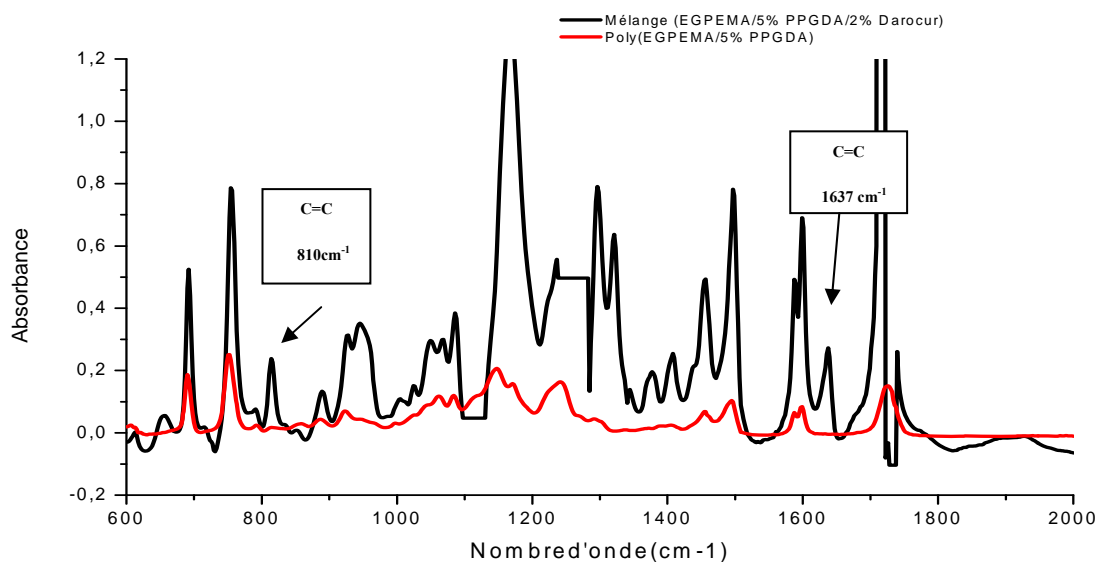


Figure III.1 : Spectre infrarouge du système EGPEMA/PPGDA (95/5) (w/w) avant et après polymérisation

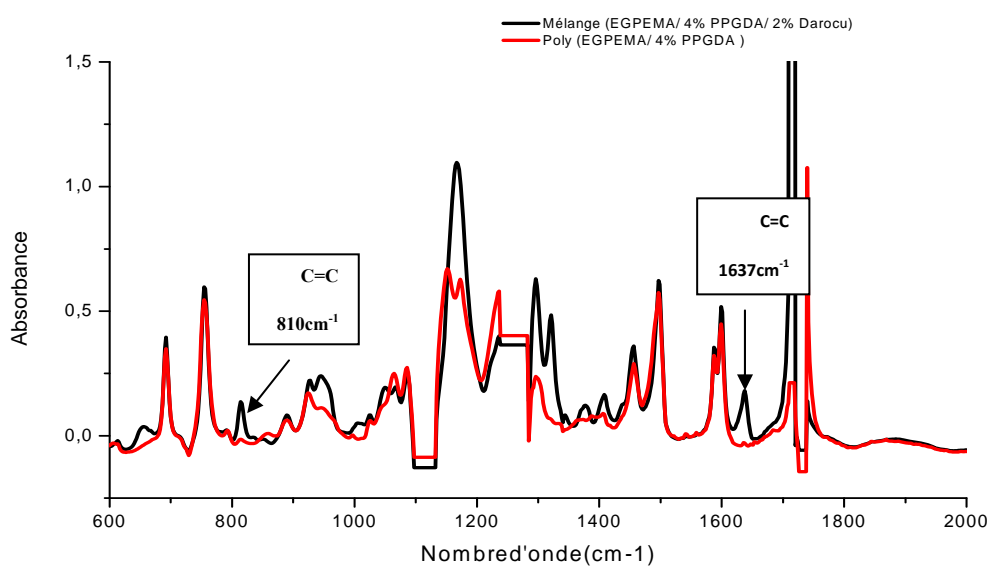


Figure III.2 : Spectre infrarouge du mélange EGPEMA/PPGDA/ 96/4 (w/w) avant et après polymérisation

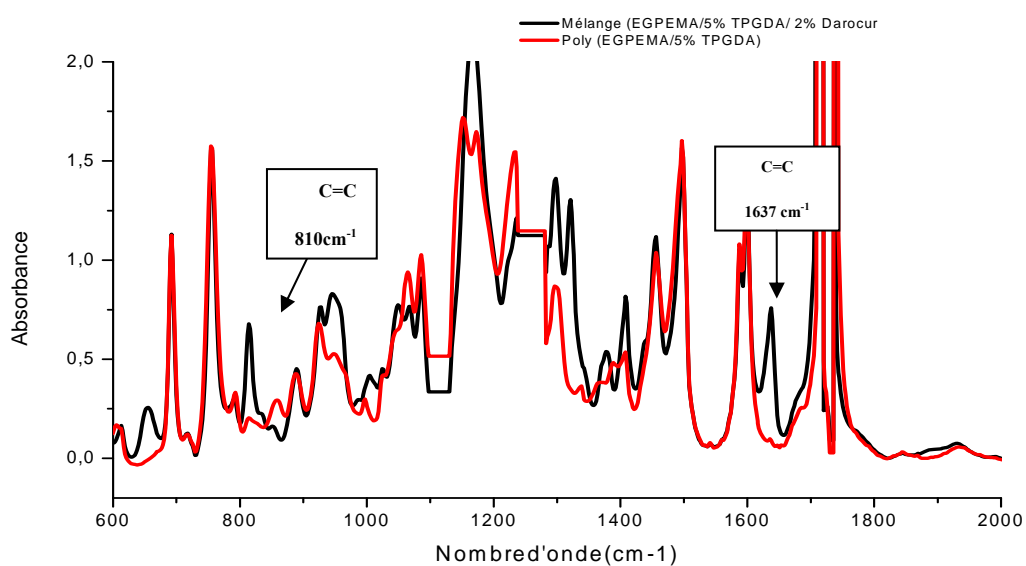


Figure III.3 : Spectre infrarouge du mélange EGPEMA/ TPGDA/ 95/5 w/w avant et après polymérisation

Les figures III.1, III.2 et III.3 présentent les spectres infrarouges des matériaux élaborés avant et après polymérisation où il apparaît les bandes caractéristiques de la fonction acrylate.

III.3. Étude de la photopolymérisation des monomères à base d'acrylate

III.3.1. Choix des bandes IR et formulations pour le suivi cinétique par spectrométrie IR

La cinétique de polymérisation a été suivie par la disparition de la bande acrylique à 1637cm^{-1} à différents temps. La spectroscopie IR a permis de quantifier cette disparition en utilisant la formule (1) :

$$T(\%) = \frac{H_0 - H_t}{H_0} * 100 \quad (1)$$

T : le taux de conversion

H_0 : la hauteur de pic à $t=0$.

H_t : la hauteur de pic à l'instant t.

III.3.2. Optimisation des conditions de la photopolymérisation radicalaire.

Dans le but d'optimiser la conversion de la fonction acrylate, différents facteurs sont étudiés : la concentration en photoamorceur, la nature et la concentration en agent réticulant et la longueur de la chaîne alkyle portée par le monomère. Les résultats présentés résultent toujours de la moyenne de trois expériences.

III.3.2.1. Influence de la concentration en photoamorceur

La figure III.4 représente un agrandissement de la bande de suivi de la cinétique de photopolymérisation de la solution réactive sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV à 1637cm^{-1} . Il apparaît clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement ultraviolet. Cette diminution montre la progression de la conversion de la double liaison vinylique [C=C] en [C-C] lors de la réaction de polymérisation au bout de 30 minutes.

La faible amplitude du pic observé correspond à $t = 30\text{ min}$, indiquant qu'il reste une petite quantité de monomères et d'oligomères restant à l'état liquide. Le taux de conversion obtenu est de 96.42 %, indiquant une quasi-totalité de la polymérisation

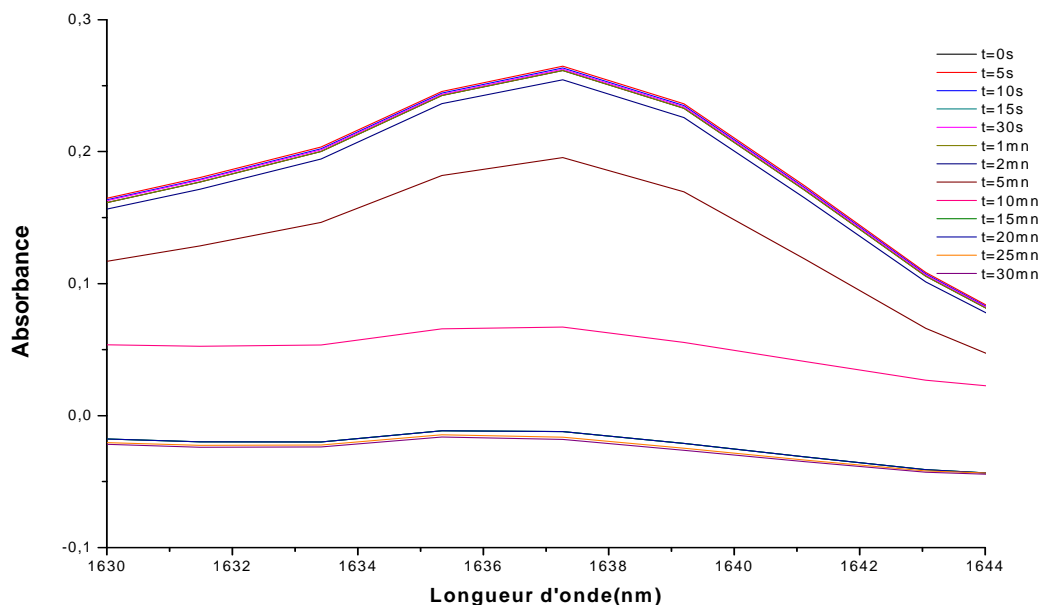


Figure III.4 : Diminution de la bande acrylique du mélange monomérique (EGPEMA/5%PPGDA à 2%Darocur) à 1637 cm⁻¹

La figure III.5 présente l'évolution de la conversion de la photopolymérisation en fonction du temps pour des concentrations croissantes en Darocur de 1%, 1,5% et 2% en masse par rapport au monomère EGPEMA et 5% en PPGDA comme agent réticulant.

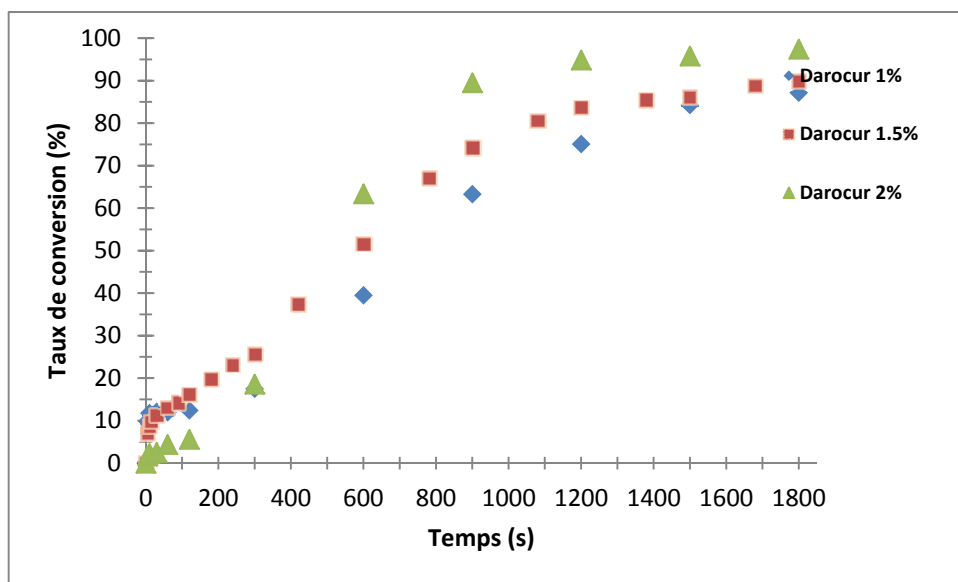


Figure III.5: Évolution de la conversion de la photopolymérisation en fonction de la concentration en photoamorceur (EGPEMA / PPDA 5%)

L'augmentation de la concentration en photoamorceur entraîne une augmentation de la vitesse de polymérisation et de la conversion finale en fonction acrylate. Ces augmentations peuvent être expliquées par la présence d'une plus forte concentration en espèces réactives dans le milieu

Chapitre III : Résultats et discussions

réactionnel à un instant t , les espèces sont capables d'activer, par unité de volume, un plus grand nombre de groupements fonctionnels. On note également, pour les expériences à 1% en Darocur, un léger effet inhibiteur en début de réaction sans doute dû à la consommation des radicaux libres par l'oxygène dissous dans l'échantillon.

Les mêmes résultats sont obtenus avec un mélange monomérique d'EGPEMA en présence de 4% en PPGDA : un taux de conversion atteint 97.36%, et EGPEMA en présence de 5% de TPGDA (taux de conversion est de 98.28%).

Les figures III.6 et III.7 montrent une augmentation de la vitesse de polymérisation et de la conversion finale en fonction acrylate pour un pourcentage de 2% en photoamorceur.

On peut dire qu'à 2% en photoamorceur, on atteint une conversion finale en fonction acrylate comprise entre 87% et 97%.

Afin d'obtenir le meilleur taux de conversion et la cinétique de photopolymérisation la plus rapide, le meilleur choix est de travailler avec 2% en masse de Darocur.

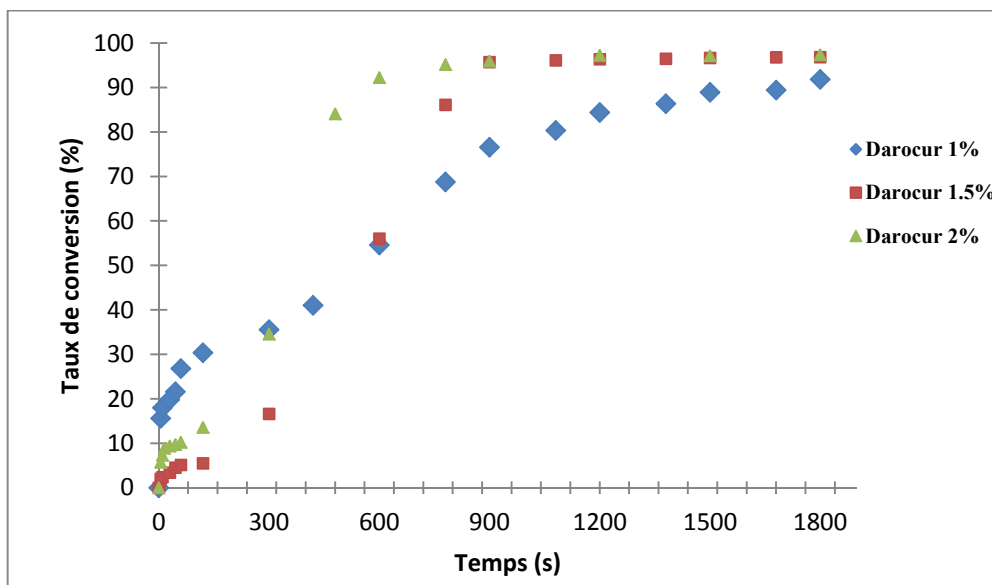


Figure II.6 : Évolution de la conversion de la photopolymérisation en fonction de la concentration en photoamorceur (EGPEMA /4% PPGDA)

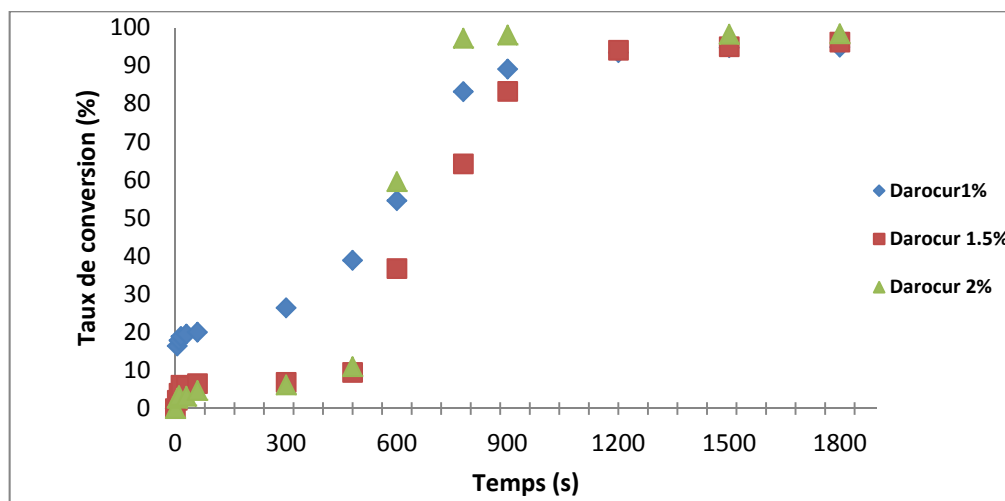


Figure II.7 : Évolution de la conversion de la photopolymérisation en fonction de la concentration en photoamorceur (EGPEMA /5% TPGDA)

III.3.2.2. Influence de la concentration en agent réticulant

La figure III.8 présente l'évolution de la conversion de la photopolymérisation en fonction du temps pour deux concentrations en agent réticulant de 4% et 5% en masse par rapport au monomère EGPEMA.

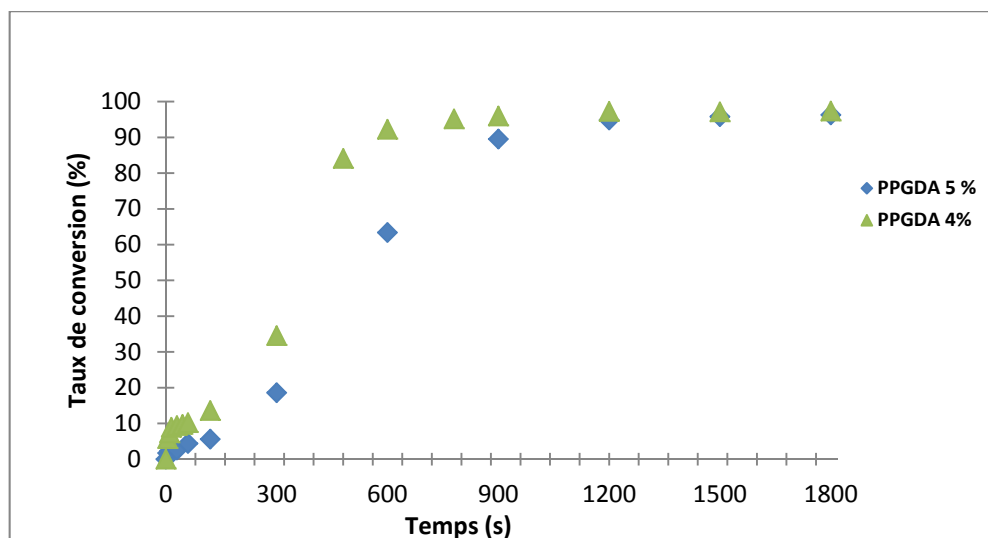


Figure III.8 : Évolution de la conversion de la photopolymérisation en fonction de la concentration en agent réticulant

Au début de la polymérisation, on observe une cinétique rapide entre 0 et 5 min (300s), pour une concentration de 4% suivie d'une autre plus lente, jusqu'à atteindre un plateau, indiquant une conversion totale de 97.36%. par ailleurs une cinétique plus lente pour une concentration de 5% de l'agent réticulant dans le même intervalle de temps jusqu'à une conversion totale de 96.26%.

Chapitre III : Résultats et discussions

Ce phénomène s'explique du fait qu'au début de la polymérisation, le rayonnement UV atteint rapidement la surface du réseau réticulé par 4% en PPGDA.

On constate que la cinétique de conversion dépend fortement de la densité de réticulation du réseau, c'est-à-dire de l'architecture du réseau.

III.3.2.3 Influence de la nature de l'agent réticulant

Maintenant on s'intéresse à l'influence de la nature de l'agent réticulant sur la cinétique de polymérisation. Suivant la figure III.9, sur l'évolution de la conversion de la photopolymérisation en fonction de la nature de l'agent réticulant, il est clair que le mélange monomérique en 5% de TPGDA présente une meilleure conversion et une vitesse de réaction plus rapide. Ce résultat peut être expliqué par le fait que le PPGDA 900 est une oligomère avec un nombre de motif répétitif égale à 12 ce qui réduit le nombre de site actif suite à un gêne stérique présent, donnant ainsi la formation d'un réseau moins dense plus lâche.

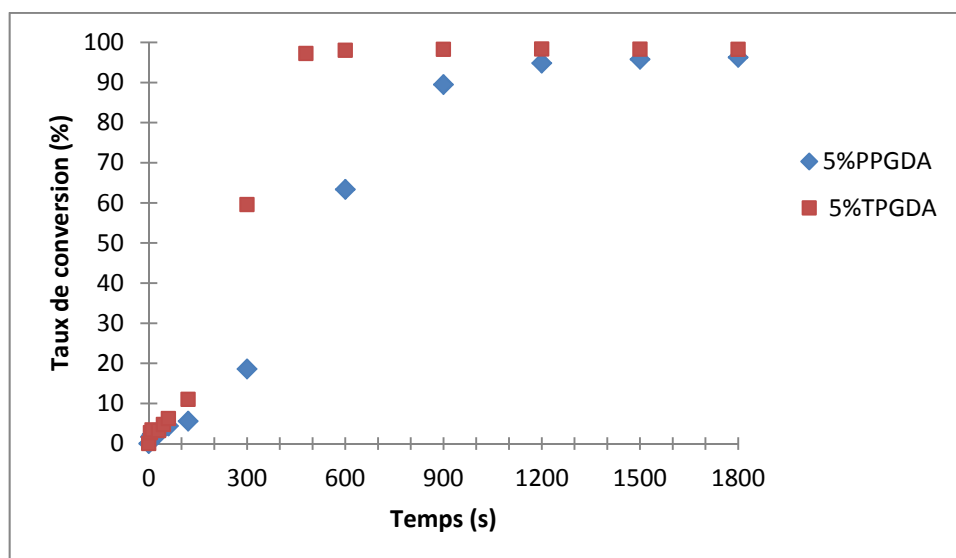
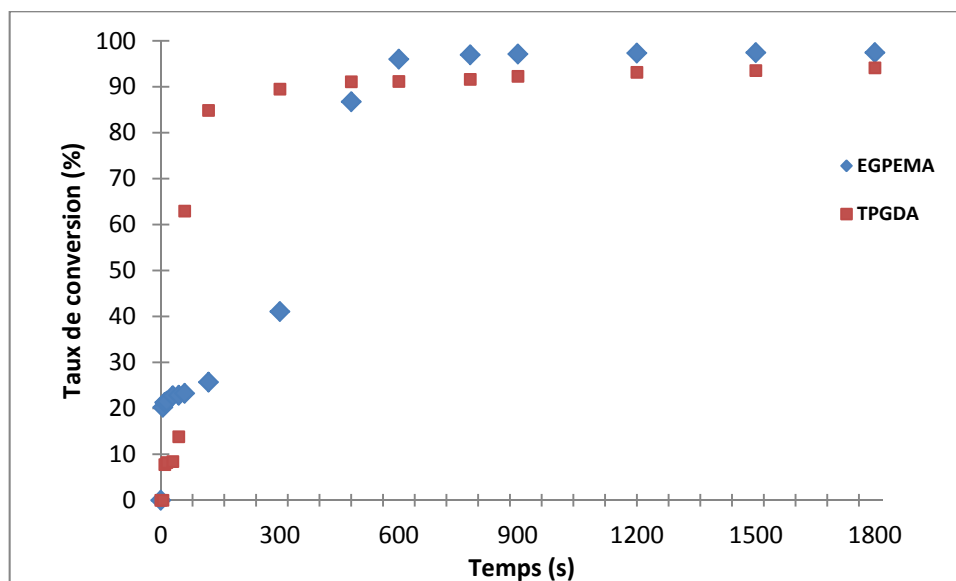


Figure III.9 : Évolution de la conversion de la photopolymérisation en fonction de la nature de l'agent réticulant

III.3.2.4. Différence de réactivité entre monomères acrylate et méthacrylate

Dans le but d'évaluer les différences de comportement cinétique entre les monomères acrylates et méthacrylate, chaque homopolymère a été préparé par photopolymérisation en présence de 2% en photoamorceur.



La figure III.10: Evolution de la conversion de la photopolymérisation des deux monomères EGPEMA et TPGDA avec 2% en Darocur.

D'après la figure III.10 qui présente l'évolution de la conversion de la photopolymérisation des deux monomères, une vitesse rapide de photopolymérisation du TPGDA alors qu'un taux de conversion plus élevé pour le monomère EGPEMA seul de 97.45%.

Nous avons constaté que la présence d'un groupement méthyle dans les méthacrylates diminue la réactivité du monomère, les sites actifs créés sont stabilisés par l'effet donneur du CH_3 causant ainsi une diminution de la conversion.

III.4. Étude des propriétés des matériaux

III.4.1. Indice de réfraction

Les propriétés optiques des matériaux polymères dépendent de la transparence, la translucidité, l'opacité et la coloration.

Grâce à leurs propriétés, les matériaux constitués d'une matrice polymères ont fait l'objet de plusieurs études intensives pour des applications dans les domaines de la visualisation, des vitrages à opacité contrôlée, des composants optiques et dans le domaine des télécommunications où ils peuvent être utilisés comme filtres optiques, Ces applications dépendent principalement des valeurs des indices de réfraction des matériaux. Dans ce but la détermination des indices de réfraction de chaque composition du système a été effectuée.

Les indices de réfraction des systèmes élaborés sont présentés dans le tableau III.1

Tableau III.1 : Indice de réfraction des systèmes (EGPEMA/4%PPGDA) ;
(EGPEMA / 5%PPGDA) et (EGPEMA/ 5%TPGDA)

| Mélange monomérique | Indice de réfraction |
|---------------------|----------------------|
| (EPGEMA /4%PPGDA) | 1.4819 |
| (EPPGDA / 5%PPGDA) | 1.4938 |
| (EGPEMA / 5%TPGDA) | 1 ,5012 |

Les résultats obtenus montrent que l'indice de réfraction du mélange monomérique EGPEMA/5%TPGDA est le plus proche à l'indice de réfraction du cristal liquide E7 (un indice de réfraction ordinaire $n_o = 1,5216$ et un indice de réfraction extraordinaire $n_e = 1,7378$) ce qui nous permis de dire que le choix de cette composition favorise l'élaboration des films PDLC

III.4.2. Mesure de température de transition vitreuse (T_g)

La température de transition vitreuse T_g dépend d'un certain nombre de facteurs structuraux tels que l'orientation, la stéréorégularité, la présence de groupes latéraux (avec des groupements polaires volumineux T_g croît, avec des ramifications aliphatiques T_g décroît) et avec la masse molaire.

La transition vitreuse se traduit par un décrochement de la ligne de base correspondant à un saut de la capacité calorifique du matériau.

Les polymères étudiés sont caractérisés par une transition vitreuse T_g qui corresponde à la température de passage de l'état solide vitreux à l'état solide non rigide ou caoutchouteux.

Les valeurs des T_g ont été déterminées par DSC, et ceci a été notamment déterminées à l'aide d'un logiciel ATA instrument analyse.

La figure III.11 représente trois thermogrammes des réseaux de poly (EGPEMA/ 4% en PPGDA), (EGPEMA / 5% en PPGDA) et (EGPEMA / en 5%TPGDA) avec une concentration de 2% du photoamorceur.

On distingue une transition vitreuse à $29,12^\circ\text{C}$ pour le réseau réticulé à 5% de PPGDA, à $29,09^\circ\text{C}$ pour celui réticulé à 4% de PPGDA et $27,77^\circ\text{C}$ à ce lui réticulé à 5% de TPGDA. Ce La différence de réticulations n'a pas pu être vérifié par la technique d'analyse DSC. Les valeurs de la transirons vitreuses des systèmes élaborés sont proches.

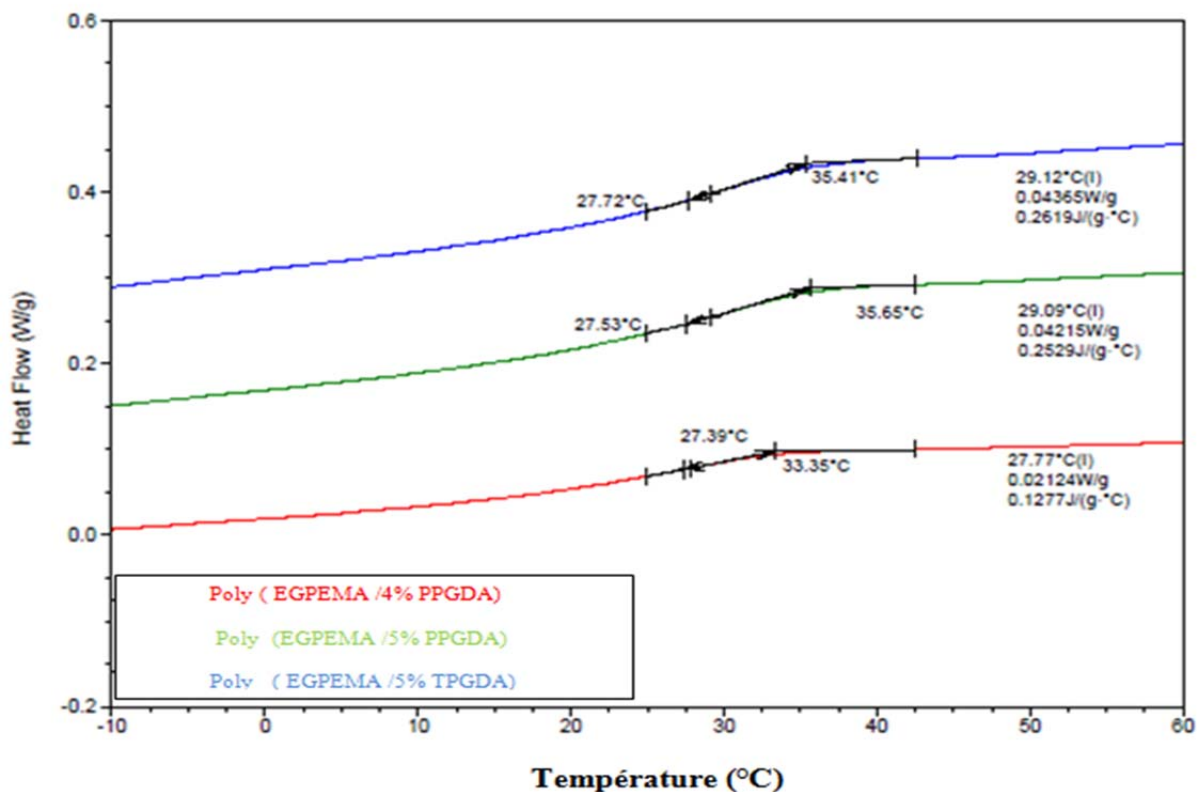


Figure III.11 : Thermogrammes des polymères élaborés : poly (EGPEMA/4%PPGDA)
poly (EGPEMA /5%PPGDA) et poly (EGPEMA/5%TPGDA)

III.4.3. Effet de vieillissement thermique

Dans le but d'étudier la dégradation thermique des polymères élaborés, trois échantillons de polymères le poly (EGPEMA/5%PPGDA) le poly (EGPEMA/4%PPGDA) et le poly (EGPEMA /5% TPGDA) sont mis dans l'étuve à une température de 40°C pendant 24 jours. Cette étude de vieillissement est réalisée par l'analyse par spectroscopie UV et les résultats obtenus sont présentés sur les figures III.12, III.13 et III.14.

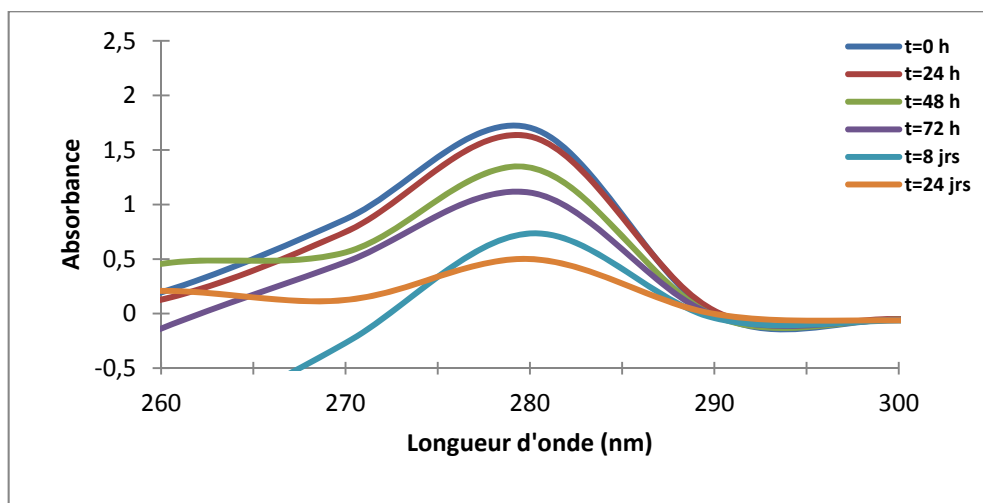


Figure III.12. Cinétique de vieillissement thermique de poly (EGPEMA/5%PPGDA)

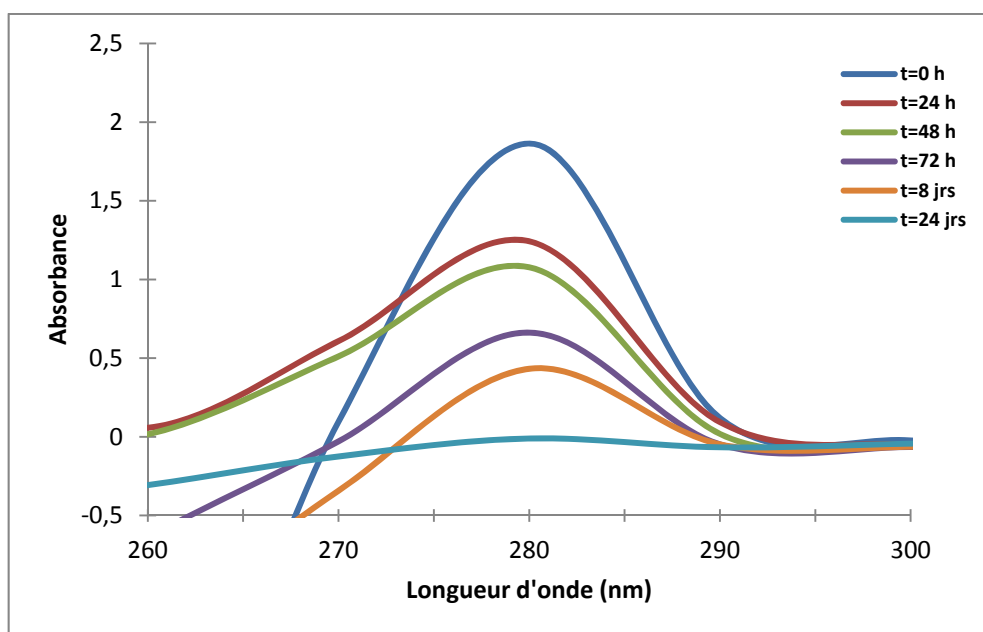


Figure III.13 : Cinétique de vieillissement thermique de poly EGPEMA/ 4%PPGDA

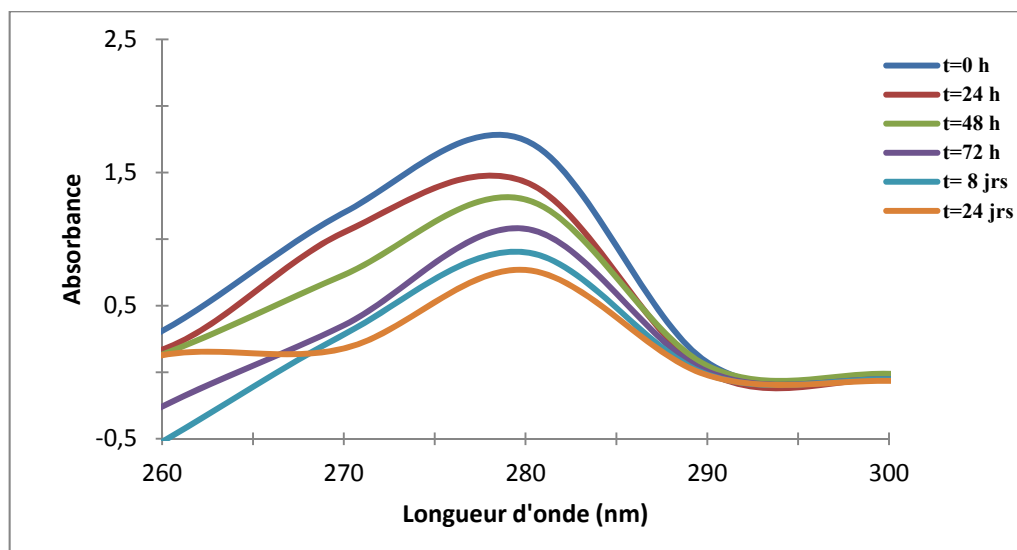


Figure III.14 : Cinétique de vieillissement thermique de poly EGPEMA/ 5%TPGDA

Les trois figures présentent une bande à 280 nm qui correspond au groupement ester, ceux qui indique la présence du monomère EGPEMA, l'intensité de la bande diminue avec le temps ; cela suggère qu'il y a eu une dépolymérisation de notre polymère. Cette diminution confirme la dégradation du polymère sous l'effet de la température.

Pour le polymère élaborés en 4% de PPGDA ; nous avons observé la disparition totale de la bande après 24 jours ce qui signifie une dégradation totale du polymère sous l'effet de la température, contrairement au système à 5% en TPGDA le vieillissement ou la dégradation de ces films n'est pas très aperçue.

III.4.4. Vieillissement par rayonnements UV

La même investigation sur le vieillissement par irradiation UV est faite, les résultats obtenus sont présentés en figure III.15 ; III.16 et III.17.

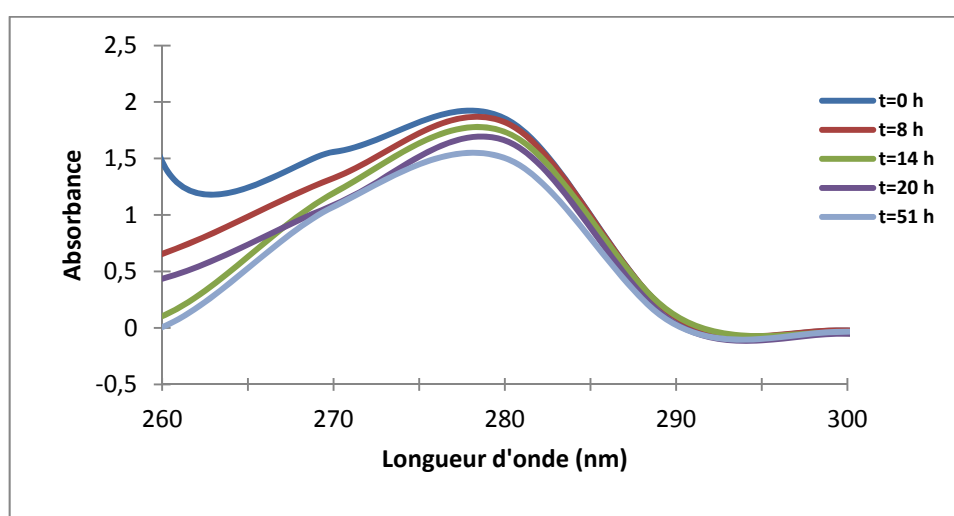


Figure III.15 : Cinétique de vieillissement par rayonnement UV de poly EGPEMA/5% PPGDA

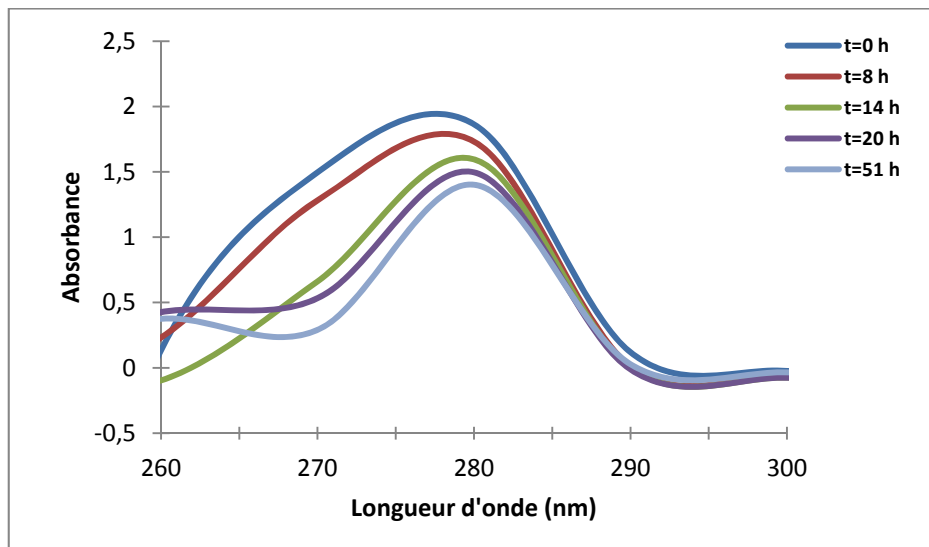


Figure III.16 : Cinétique de vieillissement par rayonnement UV de poly EGPEMA/4%PPGDA

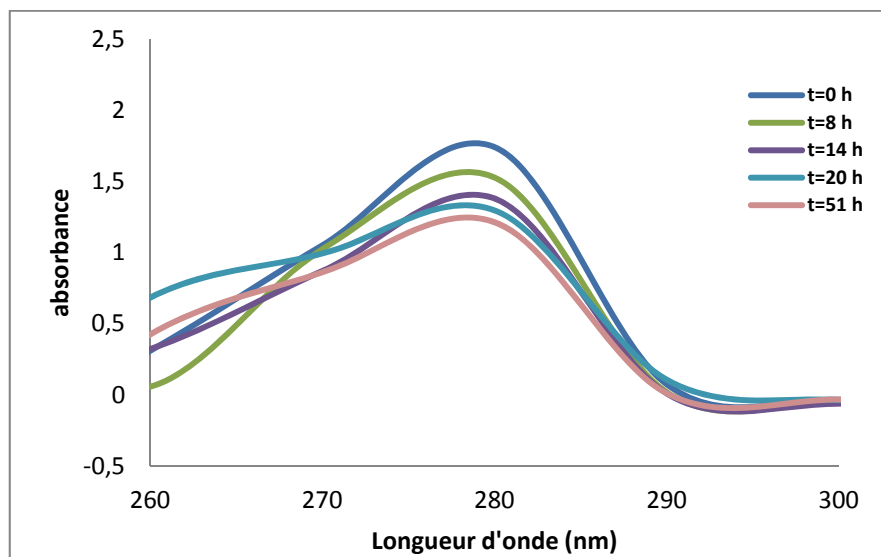


Figure III.17. Cinétique de vieillissement par rayonnement UV de poly EGPEMA/5%TPGDA

Les résultats obtenus sur les trois figures présentent le même phénomène présenté dans le cas de la dégradation thermique, une bande à 280 nm qui correspond au groupement ester. Cette diminution confirme la dégradation du polymère sous l'effet de la lumière.

Conclusion générale

Conclusion générale

Ce mémoire s'articule autour de deux parties, la première concerne l'élaboration et le suivi cinétique de la photopolymérisation des réseaux de copolymères EGPEMA/PPGDA et EGPEMA/TPGDA, la seconde repose sur l'étude des propriétés de ces copolymères, dans le but d'optimiser les variables les plus influentes sur l'élaboration.

La technique de photopolymérisation radicalaire par rayonnement UV nous a permis de préparer nos réseaux de copolymères.

En outre, la spectroscopie infrarouge a été utilisée pour étudier la cinétique de conversion des mélanges de monomères EGPEMA/PPGDA et EGPEMA/TPGDA en fonction de la concentration du photoamorceur, ainsi que de la concentration et de la fonctionnalité de l'agent réticulant. Ces résultats ont montré une différence de vitesse de photopolymérisation, le réseau à 5% de TPGDA en présence de 2% de photoamorceur polymérise à des temps faibles avec vitesse plus élevée comparé au système à 5% de PPGDA et 4% de PPGDA.

Suite à ces résultats une étude sur la réactivité des monomères a été entreprise, on a montré que la réactivité des acrylates est plus importante par rapport aux méthacrylates causée par la présence du CH_3 .

Le système réticulé par l'agent TPGDA possède un indice de réfraction plus proche à ceux des cristaux liquides nématiques ce qui permis l'application en PDLC.

L'effet de vieillissement thermique et photodégradation étudié par la spectroscopie UV est remarquable ; on a constaté que les deux processus de vieillissement sont différents, où on a eu une dégradation thermique totale après 24 jours, cependant la photodégradation sous irradiation UV n'a pas été achevée. Comme on a remarqué que le système 5% de TPGDA ne subit pas le processus de dégradation et présente une stabilité plus intéressante.

Ce travail a fait l'objet d'une étude très intéressante et qui n'est pas achevée, il demande à être poursuivi et approfondi par les futurs étudiants. Une étude de détermination des rapports de réactivités est indispensable, comme une étude par la technique ATG (dégradation thermique) peut compléter et aider à interpréter les résultats trouvés dans l'étude de l'effet de vieillissement.

Références

Références bibliographique :

- [1]: George Odian, Introduction Aux Polymères, **1991**.2, 32,219-254, 391-426.
- [2] : F. Jerome, G. Kharchafi, I. Adam, J. Barrault, "One pot" and selective synthesis of monoglycerides over homogeneous and heterogeneous guanidine catalysts, *Green Chem.*, 6 (**2004**) 72-74.
- [3]:C. Decker, Photoinitiated crosslinking polymerization, *Prog. Polym. Sci.*, 21 (**1996**) 593-650.
- [4] :S.H. Dickens, J.W. Stansbury, K.M. Choi, C.J.E. Floyd, Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins, *Macromolecules*, 36 (**2003**) 6043-6053.
- [5] : MEHNERT R., PINCUS A., JANORSKY I., STOWE R., BEREJKA A. UV & EB Curing Technology & Equipment London: John Wiley & sons, **1998**, Vol. I.
- [6]: DECKER C., Photo-induced Polymerization-Kinetic Study of Ultrafast Processes Induced by UV Radiations or Lasers. In: KELLY J.M., McARDLE C.B., MAUNDER M.J. Photochemistry and Polymeric Systems, Cambridge: Royal Society of Chemistry, **1993**, pp. 32-46.
- [7] : Ali MHANNA, thèse de doctorat, Synthèse et formulation de résines photopolymérisables issues de la biomasse. Applications pour l'impression Braille, Université de Bourgogne, **2014**.
- [8]: C. Decker, K. Zahouily, D. Decker, T. Nguyen, T. Viet, Performance analysis of acylphosphine oxides in photoinitiated polymerization, *Polymer*, 42 (**2001**) 7551-7560.
- [9] : K. Studer, C. Decker, E. Beck, R. Schwalm, Overcoming oxygen inhibition in UV-curing of acrylate coatings by carbon dioxide inerting: Part II, *Prog. Org. Coat.*, 48 (**2003**) 92-111.
- [10] : J.P. Mercier, E. Maréchal, Chimie des polymères: synthèses, réactions, dégradations, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, **1993**.
- [11] : R.A. Ortiz, D.P. Lopez, M.d.L.G. Cisneros, J.C.R. Valverde, J.V. Crivello, A kinetic study of the acceleration effect of substituted benzyl alcohols on the cationic photopolymerization rate of epoxidized natural oils, *Polymer*, 46 (**2005**) 1535-1541.
- [12] : Nicolas Susperregui, Thèse du doctorat « Étude théorique de la polymérisation d'esters par voie organométallique et organique », université de TOULOUSE, **2010**.
- [13] : Adriana MALDONADO BARRIOS, thèse de doctorat, Transesterification des acrylates par catalyse basique hétérogène, université Claude Bernard Lyon 1,**2013**.
- [14] : J. LIU, K. OZGA, X. LIU, Z. ZHEN, K.J. PLUCINSKI, M. SZOTA, I.V. KITYK, The relationship between the monomer chain length and the electro-optical properties of polymer dispersed liquid crystals. *Arch. Metall. Mater.*, Vol. 61 (**2016**), No 1, p. 457–460
- [15] : Yingying Dong, Thèse du doctorat, Vieillessement des cordes d'assurance utilisées dans les équipements de protection contre les chutes de hauteur Montréal, université du Québec, **2013**.
- [16]: W.L.Hawkins «Polymer degradation and stabilization», Ed Spring. Venlag, Belin, Heidelberg, **1984**.
- [17]: Jan F. Rabek, Polymer Photodegradation—Mechanisms and Experimental Methods. Chapman & Hall, New York, **1995**. 269-278

Références

- [18]:A. V. Shyichuk, J. R. White, I. H. Craig, I. D. Syrotynska, Comparison of UV-degradation depth-profiles in polyethylene, polypropylene and an ethylene-propylene copolymer. *Polymer degradation and stability*, **2005**. 415-419.
- [19] : NGUYEN Thanh Hoi, Thèse Doctorat, Vieillessement artificiel et vieillessement naturel en ambiance tropicale de composites modèles époxy/verre, Université du Sud Toulon Var ,**2013**.
- [20]: M. ZAUCHE CHOUAIEB. Mémoire de Magister. Etude comparative des diagrammes de phase de certains systèmes composites a base de cristaux liquides. Université Ziane Achour de Djelfa, **2015**.
- [21]: J.M.G.Cowie, *Polymers chemistry and physics of modern materials*, Ed Keithstead .MA.A.Phil, **1973**, 3-5, 180.
- [22] : D.Remi, F.Gard, «Introduction aux matériaux polymères-Chap 4 : Méthodes de caractérisation», Ed Techniques et Documentation-Lavoisier, **1997**. 197.
- [23] : P.Frajman, J.M.Urbain, *Chimie organique et polymères*, Ed Nathan, **2007**. 37,390-396
- [24] BOUADJLA. Selma. Thèse de doctorat, Insertion des nanoparticules dans les PDLC (polymer dispersed liquid cristal), université ABOU BAKR Belkaid ,**2018**.
- [25] <https://www.superprof.fr/ressources/physique-chimie/terminale-s/la-spectroscopie/spectrometrie-ultraviolet-visible.html> .

Résumé :

Ce travail est focalisé sur l'élaboration et caractérisation des polymères à base d'EGPEMA (L'éthylène glycol phényle éther méthacrylate) en présence d'agent réticulant. L'objectif de cette étude est d'établir les propriétés physico-chimiques des matériaux élaborés pour optimiser l'élaboration des matériaux composites PDLC (polymer dispersed liquid Crystal). On a opté pour l'élaboration par photo-polymérisation sous irradiation UV pour différentes composition du système. Le suivie cinétique par infrarouge de système EGPEMA /TPGDA (95/5) (w/w) à 2% en photoamorceur a montré une conversion totale de la fonction acrylique comparé aux systèmes EGPEMA /PPGDA (95/5) (w/w) et EGPEMA /PPGDA (96/4) (w/w). L'effet de vieillissement thermique sous rayonnement UV a été étudié tel que la dégradation thermique dans les systèmes a été très observable pour la composition à 4% en PPGDA, alors que la photodégradation n'est pas complète après un temps de 51 heures

Abstract:

This work focuses on the elaboration and characterization of polymers based on EGPEMA (ethylene glycol phenyl ether methacrylate) in the presence of crosslinking agent. The objective of this study is to establish the physicochemical properties of the materials developed to optimize the elaboration of PDLC (polymer dispersed liquid crystal) composites. We opted for the photopolymerization process under UV irradiation for different composition of the system. The infrared kinetic monitoring of the EGPEMA / TPGDA (95/5) (w / w) system with 2% photoinitiator showed a total conversion of the acrylic function compared to the EGPEMA / PPGDA (95/5) (w / w) and EGPEMA / PPGDA (96/4) (w / w) systems. The thermal aging effect under UV radiation has been studied such that the thermal degradation in the systems has been very observable for the 4% PPGDA composition, whereas the photodegradation is not complete after a time of 51 hours.

ملخص:

يرتكز هذا العمل على بلورة ووصف البوليمرات على أساس (إيثيلين جلايكول فينيل ميثاكريلات) في وجود عامل تشابك. الهدف من هذه الدراسة هو تحديد الخصائص الفيزيوكيميائية للمواد المطورة لتحسين عملية وضع مركبات البوليمر السليكون غير المكتمل (بي دي ال سي) ، وقد اخترنا عملية بلمرة الصورة تحت إشعاع الأشعة فوق البنفسجية بنسب مختلفة للمواد المكونة للنظام . أظهر النظام الحركي بالأشعة تحت الحمراء لنظام (إيثيلين جلايكول فينيل ميثاكريلات/ ثلاثي جلايكول البر وبيلين- دي- أكريليت) (5/95) (وزن/ وزن) تحويلاً كلياً لوظائف الأكريليك مقارنة مع (إيثيلين جلايكول فينيل ميثاكريلات/ بولي بروبيلين جلايكول-دي-أكريليت) (5/95) (وزن /وزن) (إيثيلين جلايكول فينيل ميثاكريلات/ بولي بروبيلين جلايكول-دي-أكريليت) (4/96) (وزن/ وزن). تمت دراسة تأثير الشيخوخة الحرارية وتحت إشعاع الأشعة فوق البنفسجية ، بحيث كان التدهور الحراري في الأنظمة ملحوظاً جداً في تركيبة (إيثيلين جلايكول فينيل ميثاكريلات/ بولي بروبيلين جلايكول-دي-أكريليت) (4/96) (وزن/ وزن) في حين لم يكتمل التحلل الضوئي بعد مرور 51 ساعة..