



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCCEN



Mémoire

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

Master en Chimie

Spécialité : chimie des matériaux

Par :

M^{me} BENAYAD Mouna

Née : BOUKHANA

Sur le thème

Elaboration et caractérisation de réseaux de polymères interpénétrés à base de monomères acryliques: HEMA et acide acrylique

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

M^{me} KARA SLIMANE S
Mr BOUCHAOUR T
Mr DALI YOUCEF B

Professeur
Professeur
Docteur

Université de Tlemcen
Université de Tlemcen
Université de Tlemcen

Président
Encadreur
Examinateur

Remerciements

A l'issue de ce travail, je veux d'abord remercier Allah de m'avoir guidé et me donner la force, le courage et la patience pour achever ce modeste travail.

Je tiens à exprimer mes profondes gratitudee et sincères remerciements à mon encadreur Mr. BOUCHAOUR Tewfik pour avoir accepté de diriger ce travail et pour son aide et ses orientations.

Je tiens à remercier vivement Mme KARA SLIMANE Sofia Professeur au département de Chimie qui m'a fait l'honneur de présider le jury ainsi que Mr DALI YUCEF Boumediène Maître de Conférences A au département de physique qui a accepté de juger mon travail en tant qu'examineur

Chaleureux remerciements vont à tous mes enseignants au cours de ma formation au fil des années.

Ce travail n'aurait pas été possible sans le soutien affectueux de plusieurs personnes, Je me trouve submergé en leur offrant tous mes remerciements à dédier ce travail pour eux,

Dédicaces

Je tiens à dédier ce modeste travail à la lumière de ma vie : mes chers parents pour leur plus grand amour, soutien, encouragement de la patience et de l'aide continue pendant mes années d'études.

A mes beaux parents : je ne pourrais jamais exprimer le respect que j'ai pour vous.

A mon cher mari pour Tout l'encouragement, le respect et l'amour qu'il m'a offert.

Ce travail est également dédié: À mes douces sœurs et Pour mon cher frère.

A mes beaux frères et sœurs : merci de m'avoir accueilli parmi vous.

Pour toute la famille BENAYAD et la famille BOUKHANA.

A tous mes amis en qui j'ai toujours trouvé le soutien et le réconfort.

Pour tous ces gens aimables je suis très reconnaissante.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
Introduction générale	2
CHAPITRE I Etude Bibliographique	4
I Rappels sur les polymères :	5
I.1 Définition d'un Polymère :	5
I.2 Type des Polymères :	5
I.2.1 Polymères naturels :	5
I.2.2 Polymères synthétiques :	5
I.3 Structure des polymères :	5
I.3.1 Linéaire :	6
I.3.2 Polymère ramifié :	6
I.3.3 Polymère Réticulé :	7
I.4 Préparation des polymères :	8
I.4.1 Polymérisation en chaîne :	8
I.4.2 Polycondensation :	10
II Réseaux de polymères-Gels-Réseaux Interpénétrés de Polymères :	11
II.1 Réseaux de polymères	11
II.2 Gels :	11
II.3 Réseau Interpénétré de Polymères :	12
II.3.1 Introduction :	12
II.3.2 Définition :	12
II.3.3 Méthodes de synthèse :	14
II.3.4 Applications :	14
III Notions sur les paramètres de solubilité et la Solubilité des Polymères	15
III.1 Paramètres de solubilité	15
III.1.1 Le paramètre de solubilité d'HILDEBRAND [28]	15

III.1.2	Le paramètre de solubilité d'HANSEN [33]	16
III.1.3	Le modèle de FEDORS	18
III.2	Solubilité :	18
CHAPITRE II	Elaboration des réseaux réticulés et réseaux interpénétré de polymères	21
I	Généralités :	22
II	Méthodologie de l'élaboration des réseaux de polymères et réseaux interpénétrés de polymères :	23
II.1	Matériel utilisé :	23
II.2	Produits utilisés :	24
II.3	Synthèse des réseaux :	25
II.3.1	Elaboration des réseaux de polymères PHEMA et PAA :	25
II.3.2	Elaboration des réseaux interpénétrés IPNs :	27
III	Suivi de la l'élaboration des réseaux de polymère par spectroscopie infrarouge (FTIR) :	28
III.1	Description de la technique :	28
III.2	Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR) :	29
III.2.1	Spectres des produits initiaux utilisés :	29
III.2.2	Spectres des réseaux polymères et des réseaux interpénétrés de polymères obtenus : ...	32
III.2.3	Suivi de la cinétique de polymérisation [16] :	34
CHAPITRE III	Caractérisations des réseaux réticulés et réseaux interpénétré de polymères.....	40
I	Introduction :	41
II	Étude du gonflement des réseaux dans des solvants isotropes :	41
II.1	Principe de l'étude :	41
II.2	Choix des solvants :	41
II.3	Méthodologie de gonflement :	42
II.4	Matériel utilisé	42
II.5	Résultats et discussions :	43
II.5.1	La mesure du taux de gonflement	43

II.5.2	Mesure des Paramètres de solubilité et de la Solubilité.....	47
III	Etude de dégonflement.....	53
III.1	Étude de dégonflement des IPNs dans l'eau :.....	54
III.2	Étude de dégonflement des IPNs dans propan-2ol :.....	55
IV	Caractérisation thermo-physique par analyse enthalpique différentielle	56
IV.1	Introduction :	56
IV.2	Principe de la DSC ou AED :.....	57
IV.3	Méthodologie et matériel utilisé :	57
V	Etude de vieillissement thermique	61
V.1	Introduction :	61
V.2	Principe de l'étude:	61
V.3	Méthodologie et matériel utilisé :	61
V.4	Résultats et discussion :	61
CONCLUSION GENERALE		66
RESUME.....		68

Liste de Figures

Figure I.1 : Différents types de polymère linéaire (a) : homopolymère (b): Copolymère à Blocs, (c): Copolymère Alterné, (d): Copolymère Statistique.....	5
Figure I.2 : Polymère ramifié: (a): Homopolymère greffé, (b): Copolymère greffé.....	6
Figure I.3 : Polymère réticulé.....	6
Figure I.4 : (a) polymère amorphe,(b) polymère semi cristallin.....	6
Figure I.5 : Formation d'un gel	10
Figure I.6: Formation d'un réseau interpénétré de polymère séquentiel	11
Figure I.7:Formation d'un réseau interpénétré de polymère Simultané	12
Figure II.1 : Banc de photo-polymérisation UV: (a) la chambre de polymérisation avec flux d'azote, (b) le boîtier en bois abritant la lumière ultra-violet (UV-Visible).....	23
Figure II.2 Les pastilles obtenues : (a) PHEMA réticulé, (b) PAA réticulé.....	25
Figure II.3: Elaboration de réseau interpénétré de polymère IPN1 (PHEMA/PAA).....	26
Figure II.4: Elaboration du réseau interpénétré de polymère IPN2 (PAA/ PHEM.....	27
Figure II.5: Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) à ATR	28
Figure II.6 : Spectre infrarouge de monomère (AA).....	29
Figure II.7: Spectre infrarouge de monomère (HEMA).....	29
Figure II.8: Spectre infrarouge de photo-amorceur (Darocur 1173).....	30
Figure II.9: Spectre infrarouge d'agent réticulant (HDDA).....	30
Figure II.10: Spectre infrarouge de PHEMA avant et après polymérisation.....	32
Figure II.11: Spectre infrarouge de PAA avant et après polymérisation.....	32
Figure II.12: Spectres infrarouge des IPNs (IPN1 et IPN2).....	33
Figure II.13: Spectre IR de la bande 815 cm^{-1} de la liaison C=C du mélange de PHEMA.....	34
Figure II.14 Spectre IR de la bande 1637 cm^{-1} de la liaison C=C du mélange de PHEMA.....	34
Figure II.15 : Taux de conversions des deux bandes de la liaison C=C (à 815 cm^{-1} et 1637 cm^{-1}) de HEMA en fonction du temps.....	35
Figure II.16 : Spectre IR de la bande 815 cm^{-1} de la liaison C=C du mélange de PAA.....	36
Figure II.17 : Spectre IR de la bande 1637 cm^{-1} de la liaison C=C du mélange de PAA.....	36
Figure II.18 :Taux de conversions	37
Figure III.1: structure chimique de molécule d'eau.....	40
Figure III.2: structure chimique de propan-2-ol.....	41
Figure III.3: Méthodologie de gonflement.....	41
Figure.III.4 : taux de gonflement en fonction du temps dans l'eau.....	42
Figure III.5: taux de gonflement en fonction du temps dans propan-2-ol.....	43
Figures III.6: Le taux de gonflement de PHEMA dans les deux solvants (eau et propan-2-ol).....	44
Figures III.7: Le taux de gonflement de PAA dans les deux solvants (eau et propan-2-ol).....	45
Figures III.8:Le taux de gonflement de PHEMA/PAA dans les deux solvants (eau et propan-2-ol).....	45
Figures III.9:Le taux de gonflement de PAA/ PHEMA dans les deux solvants(eau et propan-2-ol).....	46
Figure III.10: Les paramètres de solubilité des différents produits.....	50
Figure III.11: La solubilité des réseaux de polymères réticulés (PHEM et PAA) dans les deux solvants.....	51
Figure III.12: La solubilité des réseaux de polymères dans les deux solvants.....	52
Figure III.13: Le taux de gonflement et dégonflement de PHEMA/PAA dans l'eau.....	53

Figure III.14: Le taux de gonflement et dégonflement de PAA /PHEMA dans l'eau.....	54
Figure III.15: Le taux de gonflement et dégonflement de PHEMA/ PAA dans propan-2-ol.....	54
Figure III.16: Le taux de gonflement et dégonflement de PAA/PHEMA dans le propan-2-ol.....	55
Figure III.17: Transitions d'un polymère déterminées par DSC.....	56
Figure III.18: Dispositif de mesure pour l'analyse enthalpique différentielle.....	57
Figure III.19: Les thermogrammes des réseaux de polymères (PAA et PHEMA) et réseaux interpénétrés de polymère (IPN1 et IPN2).....	57
Figure III.20 : Les spectres infrarouges avant et après le vieillissement de réseaux de polymère (PHEMA).....	61
Figure III.21: Les spectres infrarouges avant et après le vieillissement de réseaux (PAA).....	61
Figure III.22: Les spectres infrarouges avant et après le vieillissement d'IPN1.....	62
Figure III.23: Les spectres infrarouges avant et après le vieillissement d'IP	62

Liste des Tableaux

Tableau II-1: les formules chimiques des produits utilisé.....	24
Tableau II-2: Principales bandes de vibration IR et attribution	31
Tableau III-1: Paramètres de solubilité des échantillons étudiés et solvants.....	50
Tableau III-2 : La solubilité des échantillons étudiés dans les deux solvants.....	51
Tableau III-3: les transitions vitreuses des réseaux étudiés.....	58

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Depuis la moitié du 20^{ème} siècle, le développement des matériaux polymériques s'est considérablement accru tant sur le marché industriel qu'au niveau de la recherche. Parmi ces matériaux, on cite l'intérêt récent et croissant pour les réseaux de polymères réticulés souvent appelés 'matériaux intelligents' : placés dans des solvants, ils peuvent répondre à des stimuli externes (pH, Température, nature du solvant) [1-10].

Ces nouveaux matériaux présentent des applications intéressantes dans divers domaines tels que la biotechnologie[11] et de la pharmacie, notamment dans l'élaboration des supports de médicaments à libération contrôlée[12]

L'élaboration de matériaux polymériques fonctionnels doit répondre à un cahier de charges bien déterminé en fonction de l'utilisation finale souhaitée. Les polymères les plus couramment commercialisés sont de loin les homopolymères, toutefois, en vue d'applications spécifiques, il faut combiner des propriétés de deux ou plusieurs homopolymères. Pour cela il est nécessaire dans l'élaboration d'un nouveau matériau d'associer des polymères différents. Dans ce cadre les réseaux interpénétrés de polymères représentent une nouvelle classe de mélanges de polymères. Ce sont des mélanges plus ou moins intimes de deux réseaux réticulés ou plus [13].

Ce travail proposé pour ce master concerne l'élaboration et la caractérisation de réseaux interpénétrés de polymères à base de deux monomères qui sont l'Hydroxy-éthyl-méthacrylate (HEMA) et l'Acide acrylique (AA). Il a été effectué au niveau du laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM) de Tlemcen, où on a élaboré les échantillons étudiés par la méthode de photopolymérisation UV et on les a caractérisés par les techniques : de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et l'analyse enthalpique différentielle (DSC) disponibles. On a étudié la cinétique de gonflement de nos échantillons dans des solvants isotropes.

Le travail présenté dans ce mémoire est constitué de trois chapitres :

-Le premier chapitre présente une étude bibliographique dans laquelle sont définis les polymères, les réseaux de polymère et les réseaux interpénétrés de polymères (RIP ou IPN en anglais) ainsi que les méthodes de leur synthèse et les moyens d'évaluer leurs miscibilités par les notions de paramètre de solubilité et de la solubilité.

-Le second chapitre est consacré à la méthodologie suivie pour élaborer les réseaux de polymères et les réseaux interpénétrés de polymères (IPN)

-La présentation des différentes techniques de caractérisation utilisées ainsi que les résultats et les discussions, font l'objet du troisième chapitre.

Références bibliographiques de l'introduction générale

- [1] Y. Hirokawa, T. Tanaka, J. Chem. Phys., 81 (1984) 6379.
- [2] A.R. Khare, N.A. Peppas, Biomaterials, 16 (1995) 559.
- [3] T. Tanaka, D. Fillmore, S.T. Sun, I. Nishio, G. Swislow, A.Shah, Phys. Rev. Lett., 45 (1980) 1636.
- [4] C.L. Bell, N.A. Peppas, Materials Research Society: Pittsburgh, PA, (1994), pp. 199-204.
- [5] A.S. Hoffman, J. Control. Release, 6 (1987) 297.
- [6] R. Kishi, H. Ichijo and O. Hirasa, J. Intell. Mater. Syst. Struct., 4 (1993) 533.
- [7] J. Kost (ed.), Pulsed and Self-Regulated Drug Delivery, CRC Press, Boca Raton, FL, (1990).
- [8] R. Yoshida, K. Sakai, T. Okano and Y. Sakurai, Adv. Drug Deliv. Rev., 11 (1993) 85.
- [9] T. Okano, Y.H. Bae, H. Jacobs and S.W. Kim, J. Control. Release, 11 (1990) 255.
- [10] R. Yoshida, Y. Kaneko. K. Sakai, T. Okano, Y. Sakurai, Y.H. Bae and S.W. Kim, J. Control. Release, 32 (1994) 97.
- [11] T. Okano, N. Yamada, H. Sakai, Y. Sakurai, J. Biomed. Mater. Res., 27 (1993) 1243.
- [12] Y.Y. Liu, X.D. Fan, B.R. Wei, Q.F. Si, W.X. Chen, L. Sun., Int. J. Pharm., 308 (2006) 205
- [13] j. M. Widmaier, J. K. Yeo et L. H. Sperling , *Colloid& PolymerSci.*260,678-684 (1982)

CHAPITRE I
Etude Bibliographique

Dans ce chapitre on présente des rappels et des définitions concernant les polymères, les réseaux de polymères et les réseaux interpénétrés de polymères et les méthodes de leur synthèse.

I Rappels sur les polymères :

I.1 Définition d'un Polymère :

Un polymère est une macromolécule, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif fondamental appelé monomère. Ce dernier est constitué de molécules simples, pouvant contenir plusieurs fonctions chimiques de base (OH, C=C, C=O, phényl ...) qui confèrent des propriétés spécifiques au polymère formé par la réaction entre ces monomères. Ils sont tous reliés entre eux par des liaisons dites « covalentes » [1-3]. La chaîne de polymère peut contenir jusqu'à des centaines de milliers d'atomes. Ces chaînes se forment par adjonction de petites unités (monomère) les unes aux autres, appelée « polymérisation ».

I.2 Type des Polymères :

Les polymères peuvent être d'origine naturelle ou synthétique.

I.2.1 Polymères naturels :

Les polymères naturels sont à la base de certains des premiers matériaux utilisés par l'homme: fibres de bois, végétaux, cuir, tendons d'animaux, laine, soie, coton, etc.

Les polymères et les biomolécules issus de la nature ou d'êtres vivants sont : les protéines, les acides nucléiques, les polysaccharides (tels que la cellulose et la chitine), le caoutchouc naturel ou le latex, la lignine, etc...

I.2.2 Polymères synthétiques :

Au milieu du 19^e siècle, les premiers polymères synthétiques obtenus à partir de la modification des polymères naturels ont commencé à apparaître afin d'améliorer leurs propriétés physiques pour pouvoir les utiliser. Ainsi, la bakélite est le premier polymère entièrement synthétique développé par le chimiste belge Leo Hendrik Baekeland en 1907[4]. C'est un matériau très durable issu de matériaux peu coûteux tels que le phénol et le formaldéhyde.

D'autres polymères importants ont été synthétisés auparavant, par exemple : le polystyrène, le polychlorure de vinyle (PVC).

L'industrie pétrochimique a donné un essor considérable au développement des polymères synthétiques et la diversification de leur application.

I.3 Structure des polymères :

Les polymères peuvent présenter des architectures extrêmement variables. Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés [5].

I.3.1 Linéaire :

C'est une structure monodimensionnelle, longue et flexible. Les polymères en chaîne linéaire sont exclusivement issus de monomères di-fonctionnels. Les propriétés physico-chimiques varient en fonction du type et de la nature chimique du monomère.

On distingue dans les structures des polymères linéaires les types suivants : [6]

- ✚ **Homopolymère** : Polymère formé par des chaînes moléculaires contenant un seul type de monomère (-M1-M1-M1-M1-).
- ✚ **Copolymère** : Polymère formé par des chaînes moléculaires contenant un arrangement de deux ou plusieurs types de monomères.
 - *Copolymère Alterné* : -M1-M2-M1-M2-M1-M2-
 - *Copolymère à Blocs* : -M1-M1-M1-M2-M2-M2-
 - *Copolymère Statistique* : -M1-M1-M2-M1-M2-M1-

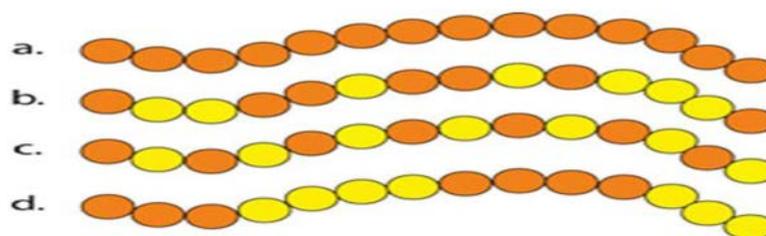


Figure I.1 : Différents types de polymère linéaire (a) : homopolymère
(b): Copolymère à Blocs, (c): Copolymère Alterné, (d): Copolymère Statistique

I.3.2 Polymère ramifié :

Dans la structure ramifiée (ou branchée), les chaînes des homopolymères ou des copolymères peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la réaction de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires. Le branchement de molécules est possible sur les monomères d'une chaîne de fonctionnalité supérieure à 2.

On distingue deux types pour cette structure :

- ✚ **Homopolymères greffés** : les chaînes moléculaires contiennent des chaînes ramifiées de même motif monomère.
- ✚ **Copolymères greffés** : Des branches formées par l'unité structurale B peuvent se greffer sur un tronc d'unités A alignées.

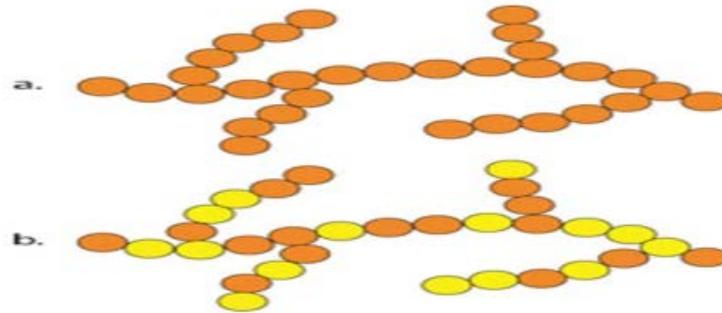


Figure I.2 : Polymère ramifié: (a): Homopolymère greffé, (b): Copolymère greffé

I.3.3 Polymère réticulé :

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours de la réaction de polymérisation et qui conduit à la formation d'un réseau de polymère réticulé.

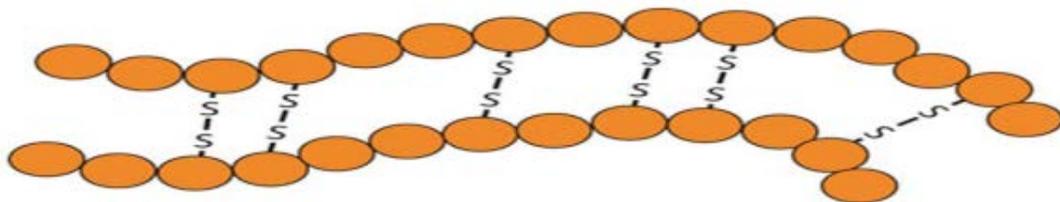


Figure I.3 : Polymère réticulé

Il existe plusieurs formes de polymère :

- ✚ **Les polymères cristallins** : ils sont formés uniquement de zones cristallines ; ils se présentent sous forme de solides ordonnés à grande distance.
- ✚ **Les polymères semi-cristallins** : ils comportent des zones cristallines organisées et des zones amorphes désordonnées. Les polymères orientés ou fibres font partie de cette famille.
- ✚ **Les polymères amorphes** : on obtient un polymère amorphe quand l'arrangement régulier des chaînes macromoléculaires n'est pas possible.

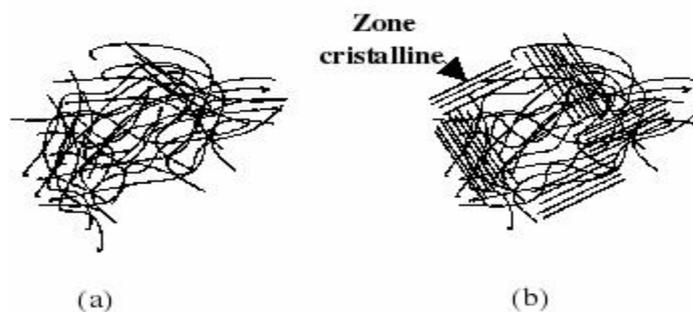


Figure I.4 : (a) polymère amorphe, (b) polymère semi cristallin

I.4 Préparation des polymères :

On distingue deux méthodes de préparation des polymères : la polymérisation en chaîne et la polycondensation :

La polymérisation en chaîne, pour produire par exemple le polyéthylène, le polystyrène, le polypropylène.

La polycondensation (polymérisation par étapes, pour produire par exemple le PET (Polyéthylène téréphtalate)) [7,8]

I.4.1 Polymérisation en chaîne :

Elle est utilisée pour produire par exemple le polyéthylène, le polystyrène, le polypropylène. C'est une réaction conduisant à la formation de polymères par additions successives de monomères sur une extrémité active de la chaîne macromoléculaire. On peut la schématiser par :



La « chaîne cinétique » commence par l'élaboration du centre actif (noté *) [9] qui constitue le site d'amorçage, capable de réagir avec 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 de réagir avec une nouvelle molécule de monomère, et ainsi de suite. La formation de la chaîne de polymère 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.

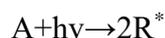
Le centre actif peut être un radical libre (Polymérisation radicalaire), un carbocation (Polymérisation cationique) ou un carbanion (Polymérisation anionique).

✚ La polymérisation radicalaire :

C'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 [10], la durée de réaction est très courte et la formation des polymères de haut poids moléculaire est aussi rapide.

- **L'amorçage** : (ou *initiation*) comprend deux réactions successives :

-La génération de radicaux (dits primaires) à l'aide d'un amorceur A.



- L'addition du radical primaire sur une première unité monomère M pour former le premier maillon de la chaîne polymère en croissance.



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 :

Il 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 [11].

L'amorçage thermique :

Il est utilisé spécifiquement dans un certain intervalle de température, en fonction de la cinétique de décomposition des amorceurs thermiques.

L'amorçage photochimique :

L'activation photochimique [12] 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 γ 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 ainsi la production de radicaux ou de carbocations, soit directement, soit indirectement par des processus de transfert d'énergie. Le problème majeur rencontré est l'effet inhibiteur de l'oxygène sur les polymérisations radicalaires qui peut être résolu par un milieu inerte (atmosphère d'azote gazeux).

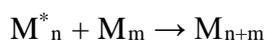
- ***La propagation :***

La propagation se fait par additions successives de monomères sur la partie active de la chaîne croissante. Cette réaction se fait en un temps très rapide et permet d'obtenir de macromolécule géante, avec un radical libre au bout de la chaîne. Une réaction de terminaison arrête le processus [13].



- ***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.



✚ La polymérisation cationique : [14]

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).

✚ La polymérisation anionique : [15]

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 Me^+ , chargé positivement et souvent métallique.

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

I.4.2 Polycondensation :

ou polymérisation par étapes, elle est utilisée pour produire par exemple le PET (Polyéthylène téréphtalate) [7,8].

Dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles (fonctionnalité ≥ 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.

Trois 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.

II Réseaux de polymères-Gels-Réseaux Interpénétrés de Polymères :

II.1 Réseaux de polymères

Les réseaux de polymères tridimensionnels présentent une bonne tenue thermique et ne commencent à se décomposer qu'à des températures supérieures à 400°C. Ils sont totalement insolubles dans les solvants organiques et présentent un faible taux de gonflement si leur degré de réticulation est élevé. Ils sont formés essentiellement par photo-polymérisation de monomères multifonctionnels où il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant dans le cas de monomère difonctionnel. Les propriétés de ces réseaux de polymères photo-réticulés dépendent de la structure chimique, de la fonctionnalité, de la masse moléculaire et de la concentration des divers constituants, ainsi que des conditions d'irradiation.

II.2 Gels :

Les gels sont des réseaux de polymères enchevêtrés (ou faiblement réticulés) gonflés avec un liquide. Ce sont des matériaux uniques à cause de leurs propriétés spécifiques tels que la souplesse, l'élasticité et la capacité d'absorber (et de résorber) un fluide [16].

Dans un état sec, le gel est un matériau solide. Cependant, il gonfle et atteint l'équilibre de gonflement quand un solvant est ajouté. Les molécules du solvant sont encapsulées dans le gel [17]. Les propriétés du gel sont définies par l'interaction entre le polymère et le liquide. Une des propriétés très importantes pour les gels, y compris leur équilibre et aspects dynamiques, est leur capacité de subir un changement brusque de volume [18] en réponse à des stimuli externes, d'où leur appellation de « matériaux intelligents ». Ils se rétrécissent ou gonflent jusqu'à 1000 fois leur volume original, c'est le cas par exemple des gels utilisés comme super absorbants.

Une autre application très importante des gels est la fabrication des muscles artificiels [19].

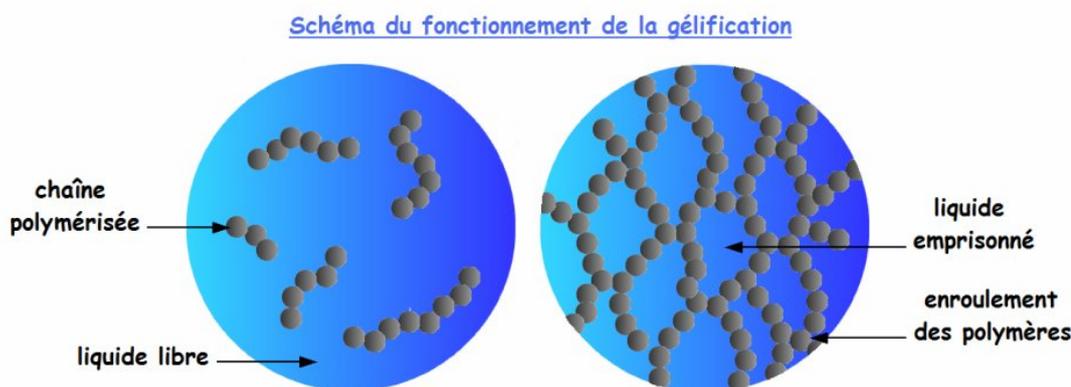


Figure I.5 : Formation d'un gel

II.3 Réseau Interpénétré de Polymères :

II.3.1 Introduction :

La combinaison de deux polymères de natures chimiques et de propriétés physiques différentes, permet d'avoir dans certains cas des matériaux d'intérêt pratique avec des performances supérieures aux produits de départ. Ces combinaisons chimiques peuvent être définies comme combinaison de deux types de polymères ou plus (ou monomères correspondant), généralement obtenus par l'intermédiaire de liaisons covalentes (copolymérisation).

Cette technique est employée durant les dernières décennies pour améliorer les propriétés physiques comme la résistance aux chocs, la flexibilité et la stabilité thermique. Les propriétés physiques des mélanges de polymères dépendent non seulement des propriétés des polymères constitutifs, mais également de la manière dont ils sont élaborés et mis ensemble.

Le mélange mécanique est la méthode la plus ancienne pour combiner physiquement deux polymères linéaires ou plus en mettant en présence les polymères dans un état liquide et en les mélangeant.

II.3.2 Définition :

Un Réseau Interpénétré de Polymères (RIP ou en anglais Interpenetration Polymer Network : IPN) est défini comme une combinaison intime de deux polymères ; tous les deux sont formés de réseaux, au moins l'un d'eux est synthétisé en présence immédiate de l'autre. [20]

On distingue plusieurs types d'IPN [21] :

✚ IPN séquentiels :

Le réseau de polymère I (constitué du monomère I) est synthétisé en premier, ensuite ce réseau de polymère I est gonflé dans une solution réactive permettant d'obtenir le réseau de polymère II (constituée du monomère II, d'un agent réticulant et d'un activateur) et il est polymérisé *in situ*.

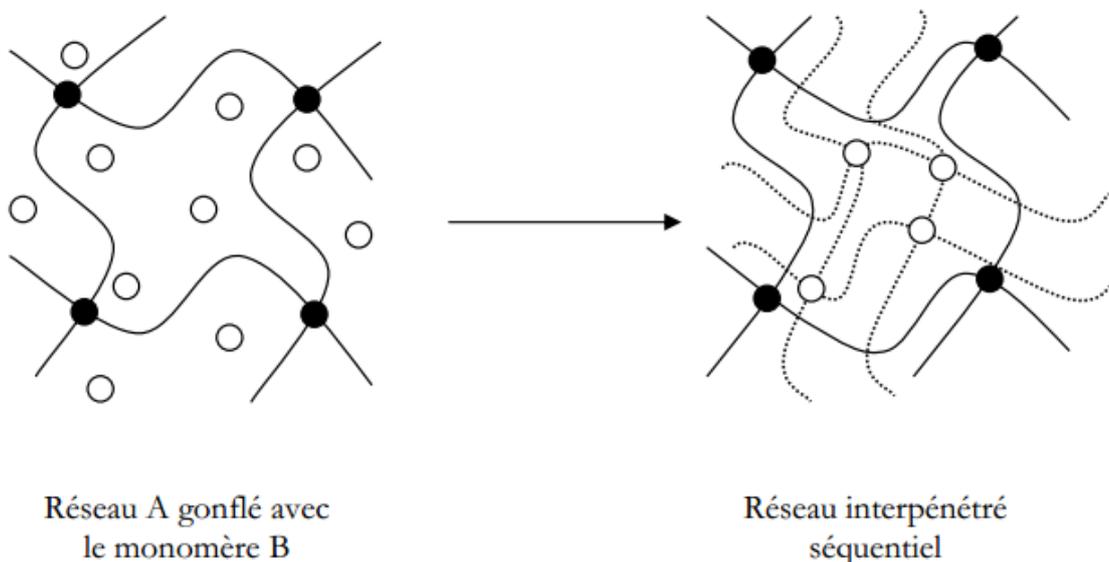


Figure I.6 : Formation d'un réseau interpénétré de polymère séquentiel

✚ Réseaux Interpénétrés Simultanés :

Les monomères (et/ou les pré-polymères), les agents réticulant et les activateurs sont mélangés ensemble. On procède alors à une polymérisation simultanée par l'intermédiaire de réactions non interférentes entre elles.

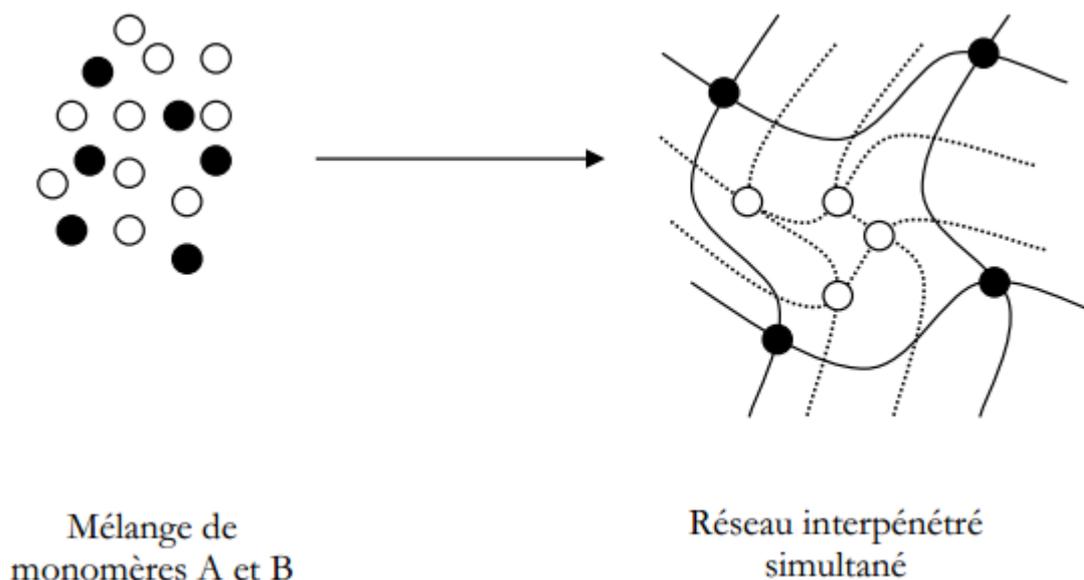


Figure I.7 : Formation d'un réseau interpénétré de polymère Simultané

✚ Latex IPN :

Une graine enchevêtrée de Latex du polymère I est synthétisée en premier. Puis le monomère II plus un agent réticulant et l'activateur sont ajoutés, généralement sans nouvel agent tensioactif. Si le mélange du monomère II est ajouté rapidement, le gonflement du polymère I par le monomère II est alors encouragé, avec une très grande interpénétration.

✚ Gradient IPN :

Dans ce cas-ci, la composition globale ou la densité de réticulation du matériel change d'un endroit à un autre au niveau macroscopique. La seule méthode de préparer ces matériaux implique le gonflement partiel du réseau I par le mélange du monomère II, suivi de polymérisation rapide avant que l'équilibre de diffusion ait lieu. Des films peuvent être faits avec le réseau I prédominant sur une face, et le réseau II sur l'autre face avec une composition en gradient existant dans tout l'intérieur.

-IPN thermoplastique : les matériaux peuvent couler à des températures élevées quand les réticulations physiques plutôt que les réticulations chimiques sont utilisées. Elles sont des hybrides entre les mélanges de polymère et d'IPNs. De telles réticulations impliquent généralement des blocs copolymères, des ionomères, et/ou la semi cristallinité.

✚ *Semi IPN (s-IPN) :*

Ce sont des compositions où un ou plusieurs polymères sont réticulés, et un ou plusieurs polymères sont linéaires ou branchés.

II.3.3 Méthodes de synthèse :

Les réseaux interpénétrés de polymères sont préparés en présence de deux réseaux coexistant et chimiquement différents, une simple structure peut être regardée comme étant de longues chaînes réticulées [19,22].

Deux techniques [20] de base sont utilisées pour la synthèse des IPNs :

- En premier, un polymère A réticulé est gonflé avec un second monomère de type B plus un agent réticulant, ceci est suivi par une polymérisation et enchevêtrement du polymère B *in situ*. L'IPN résultant est un IPN séquentiel.
- La seconde consiste à la combinaison des polymères linéaires, pré-polymères ou monomères de deux types de polymères respectivement avec leurs agents réticulant en forme de liquide, ceci est suivi par une polymérisation simultanée et l'enchevêtrement des deux polymères.

L'exception est pour les homo-IPNs, où les polymères sont identiques [23,24]. Cependant, ces polymères doivent être synthétisés par n'importe quelle méthode connue des méthodes de synthèse de polymères.

II.3.4 Applications :

Les mélanges de polymères de type RIP (ou IPN) sont des matériaux largement utilisés dans l'industrie moderne. Ils représentent, en effet, l'un des secteurs les plus en croissance dans la science des matériaux polymères. Le principal intérêt de ces systèmes réside dans la possibilité de combiner en un seul matériau les principales caractéristiques des deux réseaux précurseurs. Par exemple, en associant le caractère élastomère du poly (éther vinylique) et la rigidité du polyacrylate ou du poly époxyde [25], on obtient un matériau dur et flexible à la fois qui présente une bonne résistance aux chocs et aux rayures. Ainsi les homo-IPNs basés sur le styrène font d'excellents matériaux d'échange ionique pour des applications telles que la purification d'eau. Les homo-IPNs faits en PMMA sont employés en tant que dents artificielles. Des dents artificielles peuvent être faites de porcelaine ou polymères. Les polymères sont beaucoup plus durs que la porcelaine et résistent à l'ébrèchement. La finition du bois emploie la technologie de réseaux interpénétrés de polymère (IPN) pour fournir la transparence, la protection et une application beaucoup plus facile dans un enduit porté par l'eau. Cette formule est conçue pour assurer une protection maximale contre le soleil, l'eau, le temps, le jet de mer et les produits chimiques.

III Notions sur les paramètres de solubilité et la Solubilité des Polymères

III.1 Paramètres de solubilité

Les paramètres de solubilités ont trouvé leur plus grand usage dans les revêtements en industrie pour faciliter la sélection de solvants. Ils sont utilisés dans d'autres industries pour prédire la compatibilité des polymères, la résistance chimique, et le taux de pénétration d'additifs ; les liquides qui ont les mêmes paramètres de solubilités sont miscibles, et les polymères vont se dissoudre dans les solvants dont les paramètres de solubilités sont voisins [26]. Le paramètre de solubilité est utilisé depuis de nombreuses années en vue d'application industrielle mais il y'a un regain d'intérêt pour son calcul estimatif dans des études expérimentales. Le choix des solvants vis-à-vis des polymères et matériaux plastiques, peut être mieux fait suivant plusieurs critères liés au cahier de charges et au coût, à la suite d'une série d'améliorations du concept du paramètre de solubilité, et l'utilisation généralisée par des techniques informatiques (banques de données).

La plupart des fournisseurs commerciaux de solvants ont des programmes d'ordinateur pour aider à la sélection de solvants. On peut facilement prévoir la façon de dissoudre un polymère dans un mélange de deux solvants et ce qui peut dissoudre par le polymère lui-même. Les paramètres de solubilités sont parfois appelés les paramètres d'énergie de cohésion et sont issus de l'énergie nécessaire pour convertir un liquide à un gaz. L'énergie de vaporisation est une mesure directe de l'énergie totale des molécules du liquide (restées ensemble). Toutes les molécules des liquides sont brisées par évaporation [27].

III.1.1 Le paramètre de solubilité d'HILDEBRAND [28]

Le terme « paramètre de solubilité » a été utilisé pour la première fois par HILDEBRAND et SCOTT [29]. Le paramètre de solubilité d'HILDEBRAND est défini comme la racine carrée de la densité d'énergie cohésive suivant relation ci-dessous :

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{V}} \quad (I.1)$$

Où :

V : le volume molaire du solvant pur.

E : mesurée, c'est l'énergie de vaporisation donnée par la relation suivante :

$$E = \Delta E_v = \Delta H_v - RT \quad (I.2)$$

Avec

ΔH_v : c'est l'enthalpie de vaporisation.

Le changement d'énergie libre de la solution est donné par la relation :

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T \Delta S_M \quad (I.3)$$

Avec :

ΔG_M : l'énergie libre de mélange.

ΔH_M : c'est l'enthalpie de mélange

T : la température absolue.

ΔS_M : c'est le changement d'entropie dans le processus de mélange.

L'équation suivante donne l'enthalpie de mélange proposé par HILDEBRAND et SCOTT :

$$\Delta H_M = \varphi_1 \varphi_2 V_M (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (I.4)$$

φ_1 et φ_2 sont les fractions volumiques du solvant et du polymère respectivement.

V_M : le volume de mélange.

Cette équation a souvent été citée comme une lacune de cette théorie [30,31], l'équation la plus valable est donnée par :

$$\Delta G_{M \text{ noncomb}} = \varphi_1 \varphi_2 V_M (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (I.5)$$

La solubilité définie par le fait que l'énergie libre du mélange est égale à zéro. Donc le paramètre de solubilité pour les solvants des solutés combinés, est important dans la détermination de la solubilité du système [32].

$$\Delta G_{M \text{ noncomb}} = -T \Delta S_{M \text{ comb}} \quad (I.6)$$

III.1.2 Le paramètre de solubilité d'HANSEN [33]

Dans le modèle de Charles Hansen établi en 1966, la valeur du paramètre d'Hildebrand comporte trois termes : un terme représentant la contribution des forces de dispersion, un terme pour la contribution des forces de liaisons d'hydrogène et un troisième terme pour la contribution des forces polaires [34,35].

$$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_H^2 + \delta_P^2 \quad (I.7)$$

Où :

δ_T^2 : est le paramètre de solubilité d'Hildebrand

δ_D^2 , δ_H^2 , δ_P^2 : ce sont respectivement les forces de dispersion, de liaisons hydrogène et polaires.

Pour les liquides de faible masse molaire, le paramètre de solubilité δ , à une température T, peut être déterminé expérimentalement [36,37] à partir de l'enthalpie de vaporisation ΔH_v et du volume molaire V du composé :

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_v - RT}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta E_v}{V}} \quad (I.8)$$

Où

ΔE_v : la densité d'énergie cohésive.

R : constante des gaz parfaits.

La volatilité des composés macromoléculaires est très faible. Ceci rend la détermination du paramètre de solubilité par la mesure ΔH_v du polymère imprécise et difficile. D'autres méthodes expérimentales utilisant la viscosité intrinsèque [38,39], l'indice de réfraction et le gonflement du polymère réticulé par des solvants de δ connu [40,41] peuvent être utilisées mais demandent beaucoup de temps et des efforts importants, d'où la nécessité d'introduire une méthode indirecte.

M. Dunkel [42] fut le premier à estimer le paramètre de solubilité en se basant sur le principe que chaque atome ou groupement d'atomes i d'une molécule participent individuellement à son enthalpie de vaporisation. Ces contributions notées ΔH_i , déterminées à partir des enthalpies de vaporisation pour différents solvants connus, ont été répertoriées dans des tables de valeurs et permettant le calcul suivant :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta H_i - RT}{V}} \quad (I.9)$$

Le modèle appliqué aux molécules de haute masse molaire, de masse volumique ρ et dont la masse molaire de l'unité de répétition est M_r fournit l'expression :

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho \Delta h_{ri}}{M_r}} \quad (I.10)$$

Avec : Δh_{ir} : contribution de l'unité de répétition à l'enthalpie de vaporisation de manière identique.

III.1.3 Le modèle de FEDORS

C'est le modèle le plus utilisé car il nécessite uniquement la connaissance de la structure chimique de la molécule. En effet, dans les autres modèles, seules les contributions atomiques (Δh_i , Δf_i) au terme énergétique relatif à la vaporisation sont prises en compte. Dans le cas de Fedors, l'énergie de cohésion de l'édifice moléculaire est prise en compte (notée Δe_i). Le volume V du composé est considéré comme étant la somme des incréments volumiques molaires Δv_i , de chaque atome ou groupe d'atome d'où :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i}} \quad (\text{I.11})$$

Grâce à la richesse de la table de valeur des contributions du modèle de Fedors, il est possible de calculer la valeur du paramètre de solubilité pour de nombreuses molécules. Toutefois, il faut rappeler que pour les polymères dont la température de transition vitreuse T_g est supérieure à 25°C. Il est nécessaire d'ajouter une correction sur la valeur du volume molaire, qui est proportionnelle à la taille de segment équivalent au motif de répétition [43].

III.2 Solubilité :

La solubilité est approximée au carré de la différence entre le paramètre de solubilité du polymère et celui du solvant comme le montre l'équation (I.12).

$$\delta \approx (\delta_p - \delta_s)^2 \quad (\text{I.12})$$

Avec :

δ_p : est le paramètre de solubilité du polymère.

δ_s : est le paramètre de solubilité du solution.

Un polymère est par définition soluble ou miscible dans un solvant si la valeur de la solubilité est proche du zéro, autrement dit un polymère est soluble dans un solvant plus que dans un autre si la valeur de la solubilité dans un cas est plus petite que dans le deuxième cas [44].

Références bibliographiques de Chapitre I

- [1] W. Kurz, J. P. Mercier, G. Zambelli, *Traité des matériaux. Vol1 : Introduction à la science des matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).
- [2] A. Ram, *Fundamentals of polymer engineering*, Ed. Plenum Press, chapter 1,1-3,(1997).
- [3] A. Boudet, *Voyage au cœur de la matière plastique-Les microstructures des polymères*, CNRS Edition, 4 décembre (2003).
- [4] C. F. Kettering, *Leo Hendrik Baekeland 1863-1944*, National Academy of Sciences of USA, *Bibliography Memoirs*, Vol . XXIV, (1946).
- [5] P.Combette, I. Ernoult, *Physique des polymères, I. Structure, Fabrication, Emploi* , Hermann Editeurs, (2005).
- [6] K. E .Boudraa, *Magister en physique*, Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen,(2006)
- [7] "Polyaddition." Wikipédia, l'encyclopédie libre. (2006),<http://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Polyaddition&oldid=6434897>
- [8] "polymères" Microsoft Encarta 2006 [CD]. Microsoft Corporation (2005).
- [9] E. Maréchal; *Polycondensation et polyaddition*, *Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites ; A M 3 042*, (1998)
- [10] G. Odian, *Principle of polymerization*,Wiley Interscience (1991).
- [11] N. Mohammèdi, *Mémoire fin d'étude ingénieur physicien*, Option: *Physique des Matériaux*, département de physique, UABB Tlemcen, juin 2005.
- [12] C. Decker, *Polymérisation sous rayonnement UV*, *Techniques de l'ingénieur,traité Plastiques et composites ; A M 3 044*. (2000)
- [13] A. Ram; *Fundamentals of polymer engineering*; Ed. Plenum Press; Chapter 2; 14-28 (1997).
- [14] J.Verdu, *Polymérisation sous rayonnement principes*, *Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites*, A M 3 043, (2000)
- [15] A.Guyot ,*Polymérisation*, *Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés ; J 5 830*.
- [16] D. L. Brock, *Review of Artificial Muscle based on Contractile Polymers*,A.I.Memo No.1330 November (1991).
- [17] K. Dušek, *Responsive Gels: volume Transitions I*, Ed. Springer-V (1993).
- [18] M. Shibayma, T. Tanaka, *Volume phase transition and related phenomena of polymer gels*; Ed. Springer-Verlag (1993).
- [19] P. Keller, D. L. Thomsen, J. Naciri, B. Ratna, *Proceedings du 10ème colloque Francophone sur les Cristaux Liquides*, Toulouse 18 – 21 septembre (2001).
- [20] J. Zeng; J. R. Schulup, L. T. Fan; *J. of Appl. Polym. Sci.*, 78; 1224-1232 (2000).
- [21] L.H. Sperling; *Polymeric Materials Encyclopedia*; Vol 5; CRC Press: Boca Raton, FL, (1996).
- [22] I. Chikina; M. Daoud; *J. of Polym. Sci.: part B: Polymer Physics*; 36 1507-1512(1998).
- [23] J. R. Millar, *J. chem. Soc.*, 1311 (1960).

- [24] J. R. Millar, J. chem. Soc., 1789 (1962).
- [25] D. Chakrabarty, Polymer Gels and Networks, Vol 6; 191-204, (1998). 26. S. J. Kim, S. G. Yoon; S. I. Kim; Polym. Int., 54 149-152 (2005).
- [26] S. HAMRI, Doctorat de Physique des Polymères, Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen, (2013).
- [27] F.M. Allan, Handbook of solubility Parameters and Other Cohesion parameters. Boca Raton, Florida: CRC Press, Inc., (1983).
- [28] J. Hildebrand, R.L. Scott, The solubility of nonelectrolytes, 3rd Ed. Reinhold, New-York, (1950).
- [29] J. Hildebrand, R.L. Scott, Regular solutions, Prentice-Hall Englewood cliffs, NJ, (1962).
- [30] D. Patterson, G. Delmas, Dig. Fed. Soc. Paint Technol., 34 (1962) 677.
- [31] J. Biros, L. Zeman, and D. Patterson, Macromolecules, 4 (1971) 30
- [32] C. Hansen, solubility parameters, Handbook, CRC Press, Boca Raton, (1999).
- [33] Crowley et al., Journal of paint technology, 38 (1966) 496.
- [34] T.B. Nielsen, C.M. Hansen, Polymer Testing, 24 (2005) 1056.
- [35] T. Bouchaour, Thèse de doctorat d'état de l'Université de Tlemcen, (2003).
- [36] J.M. Prausnitz, Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria, PrenticeHall, Engle wood cliffs, NJ, 269, (1969).
- [37] C.J. Sheehan, A.L. Bisio, Rub. Chem. And tech., 39 (1966) 149.
- [38] U. Sieman, Eur. Polym. J., 28 (1992) 293.
- [39] D.M. Koenhen, C.A. Smolders, J. Appl. Polym. Sci., 19 (1975) 1163.
- [40] Y.H. Inomata, S. Saito, Macromolecules, 25 (1992) 2997.
- [41] M.S. Erogu, O. Guven, B. Baysal, Polymer, 38 (1997) 1945.
- [42] M. Dunkel, Z. Phys. Chem., A1, 38 (1928) 42.
- [43] R.F. Fedors, Polymer eng. Sci., 142 (1974) 147.
- [44] Y. Meghraoui, Mémoire de magister de l'Université de Tlemcen (2005).

CHAPITRE II

Elaboration des réseaux réticulés et réseaux interpénétrés de polymères

I Généralités :

Dans ce chapitre on présente la méthodologie suivie pour élaborer les échantillons de réseaux de polymères réticulés et interpénétrés et les moyens techniques utilisés pour confirmer l'obtention des matériaux attendus.

Le processus de polymérisation utilisé est la technique de photo-polymérisation par rayonnement Ultra Violet. Elle consiste en une polymérisation radicalaire (polymérisation en chaîne). Cette technique nécessite la préparation d'une solution réactive composée d'un monomère, d'un photo-amorceur (amorçage la réaction en chaîne) et d'un agent réticulant (pour avoir un réseau de polymère).

Pour suivre et confirmer l'obtention de nos produits étudiés (réseaux de polymères et réseaux interpénétrés), on fait appel à la technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) : on peut ainsi suivre la cinétique de réaction et déterminer le taux de conversion et voir la structure finale du produit final et le comparer aux spectres des produits initiaux (solution réactive initiale)

Au cours des dernières années, il y'a eu un grand intérêt pour l'étude des hydrogels, des réseaux de polymères et réseaux interpénétrés en raison de leurs applications dans divers domaines comme le domaine de la libération contrôlée de médicaments et dans la séparation moléculaire [1,2]

Dans ce travail, on a choisi d'élaborer des réseaux interpénétrés à base de monomère I, l'acide acrylique(AA) et de monomère II l'Hydroxy-éthyl-méthacrylate (HEMA). Le choix s'est porté sur ces deux monomères en raison de leurs propriétés respectives très intéressantes :

- **Acide acrylique (AA) :**

L'Acide acrylique est un composé organique de formule brute $C_3H_4O_2$ et de formule semi-développée $CH_2=CHCOOH$. C'est un acide carboxylique et un alcène vinylique, et se présente comme un liquide incolore à l'odeur âcre, utilisé pour la production du polymère poly (acide acrylique). La capacité de gonflement élevée du réseau de polyacide acrylique a permis d'utiliser ce polymère comme un matériau super-absorbant et sa fonction carboxylique lui confère de bonnes propriétés d'échange d'ions [3-5].

Ainsi il est utilisé dans la fabrication de ciments de polyalcénoate de verre (glass polyalkenoate cements : CPG) utilisés en dentisterie en raison d'une sélection d'avantages cliniques comme suit [6-11] :

- **Hydroxy-éthyl-méthacrylate (HEMA) :**

L'Hydroxy-éthyl-méthacrylate ou HEMA est un monomère acrylique hydrophile, sous forme de liquide incolore, utilisé pour la production du polymère poly-HEMA, utilisé dans l'élaboration des lentilles de contact et des supports de médicaments à libération contrôlée, en raison de leur bonne biocompatibilité. [12].

Des études récentes ont montré la possibilité d'utiliser des matériaux à base de poly (HEMA-AA) pour remplacer des tissus du cartilage [13].

II Méthodologie de l'élaboration des réseaux de polymères et réseaux interpénétrés de polymères :

II.1 Matériel utilisé :

Dispositif de Photo-polymérisation :

Le dispositif qu'on a utilisé pour la préparation des réseaux de polymères est constitué de deux éléments principaux :

- Le premier élément est la chambre de polymérisation (la chambre réactionnelle) : Cette chambre est constituée d'un boîtier en verre et de son couvercle (Figure II.1.a).

La polymérisation radicalaire étant sensible à la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel, il est nécessaire de faire circuler dans cette chambre un flux d'azote (milieu inerte). Deux tuyaux en téflon, permettent la circulation régulière du flux d'azote au sein de la chambre.

À l'intérieur de la chambre réactionnelle, un moule est placé dans lequel notre échantillon est mis. Le moule utilisé dans notre cas est cylindrique et permet l'obtention d'échantillons sous forme de pastilles de 9mm de diamètre et d'épaisseur de 2 mm.

- Le deuxième élément de notre dispositif (Figure II.1.b) est le boîtier en bois abritant la lumière ultra-violet (UV-Visible) : la source lumineuse UV est composée d'une lampe statique de type « Philips TL08 » de longueur d'onde caractéristique $\lambda=365$ nm et d'intensité $I_0=1.5$ mW/cm².

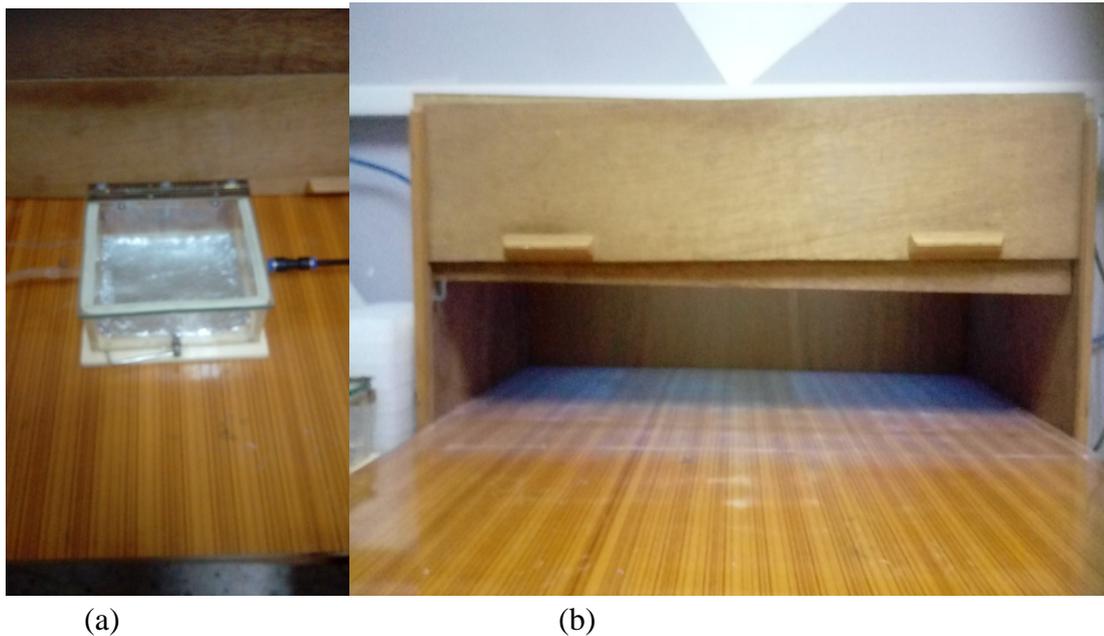


Figure II.1 : Banc de photo-polymérisation UV: (a) la chambre de polymérisation avec flux d'azote, (b) le boîtier en bois abritant la lumière ultra-violet (UV-Visible)

II.2 Produits utilisés :

En premier lieu on a préparé des solutions photo-réactives composées de trois éléments qui sont :

- Le monomère.
- L'agent réticulant.
- Le photo-amorceur.

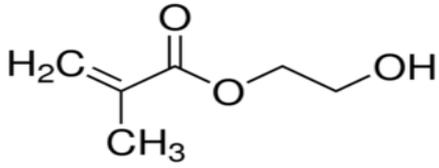
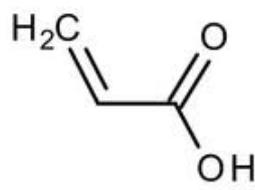
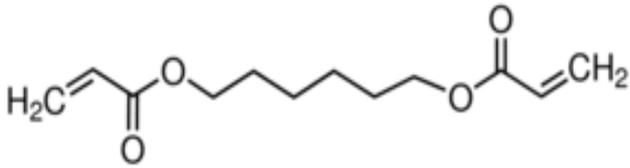
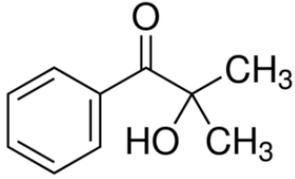
-Dans cette étude, on a choisi deux types de monomères différents l'acide acrylique(AA) et Hydroxy-éthyl-méthacrylate (HEMA)

-L'agent réticulant utilisé est le *1.6-Hexanediol diacrylate* (HDDA)

-Le photo-amorceur utilisé est le *2-hydroxy 2-méthylpropiophénone* (DAROCUR 1173).

N.B. : Tous les produits proviennent de chez Aldrich.

Tableau II-1: les formules chimiques des produits utilisés.

Nom	Formule chimique
Hydroxy-éthyl-méthacrylate (HEMA)	
l'acide acrylique(AA)	
1.6-Hexanediol diacrylate (HDDA)	
2-hydroxy 2-méthylpropiophénone (DAROCUR 1173)	

II.3 Synthèse des réseaux :

II.3.1 Elaboration des réseaux de polymères PHEMA et PAA :

Les produits initiaux utilisés sont tous liquides : on a réalisé cette synthèse en masse puisque tous les composés sont miscibles.

Les solutions initiales contiennent respectivement :

PAA :	{	-99,2% de monomère d'AA
		- 0.3% d'agent réticulant HDDA
		- 0.5% de photo-amorceur (DAROCUR 1173)
PHEMA :	{	-99,2% de monomère d'HEMA
		- 0.3% d'agent réticulant HDDA
		- 0.5% de photo-amorceur (DAROCUR 1173)

La pesée des trois constituants est faite dans une salle de très faible luminosité afin d'éviter tout risque de dégradation du photo-amorceur et des fonctions acryliques. Après une agitation de 24 heures (pour être sûr que les solutions sont homogènes), on verse une quantité de 0,1 grammes du mélange dans le moule, ce dernier est ensuite placé dans la chambre réactionnelle où circule un flux d'azote afin d'éviter l'inhibition du processus radicalaire provoqué par l'oxygène et par la suite on la met à l'intérieur du dispositif de photo-polymérisation pendant un temps nécessaire de polymérisation (30 minutes pour le réseau de PHEMA et environ 120 minutes pour le PAA).

L'échantillon obtenu est sous forme d'une pastille cylindrique transparente de dimensions : diamètre 9mm et d'épaisseur 2mm (Figure II.2).



(a)



(b)

Figure II.2 : Les pastilles obtenues :

(a) PHEMA réticulé, (b) PAA réticulé.

II.3.2 Elaboration des réseaux interpénétrés IPNs :

Après l'obtention des deux réseaux de polymères (PHEMA et PAA) on passe à la préparation des réseaux interpénétrés des polymères (IPNs) par la méthode séquentielle : c'est-à-dire on met le premier réseau réticulé obtenu (PHEMA et PAA) dans une solution réactive permettant d'obtenir le deuxième réseau (contenant le mélange du deuxième monomère, l'agent réticulant et le photo-amorceur). Le premier réseau va gonfler dans la solution réactive du deuxième réseau jusqu'à ce qu'il atteigne son équilibre de gonflement. On procède alors à la photo-polymérisation de cet échantillon qui nous permet d'obtenir le réseau de polymère interpénétré (IPN ou RIP) attendu.

Pour confirmer la formation de l'IPN, on utilise un colorant comme indicateur dans la deuxième solution réactive, sachant qu'il n'intervient pas dans la réaction (Figure II.3 et Figure II.4).

-On désigne par IPN1(PHEMA/PAA) : le réseau interpénétré constitué par le réseau de PHEMA qui est gonflé dans un bécher contenant un excès de la solution réactive utilisée pour l'obtention d'un réseau de poly acide acrylique (PAA) avec un colorant le phenyl-az B-naphtol (orange) comme indicateur (ou marqueur).



Figure II.3: Elaboration de réseau interpénétré de polymère IPN1 (PHEMA/PAA).

On voit bien que dans le produit final obtenu apparaît la couleur orange qui indique l'obtention d'un IPN : l'IPN1 dans ce cas.

On désigne par IPN 2 (PAA/PHEMA) : comme dans le cas précédent le réseau interpénétré constitué par le réseau de PAA qui est gonflé dans un bécher contenant un excès de la solution réactive utilisée pour l'obtention d'un réseau de l'Hydroxy-éthyl-méthacrylate (HEMA) avec un colorant le vert de malachite comme indicateur (ou marqueur).

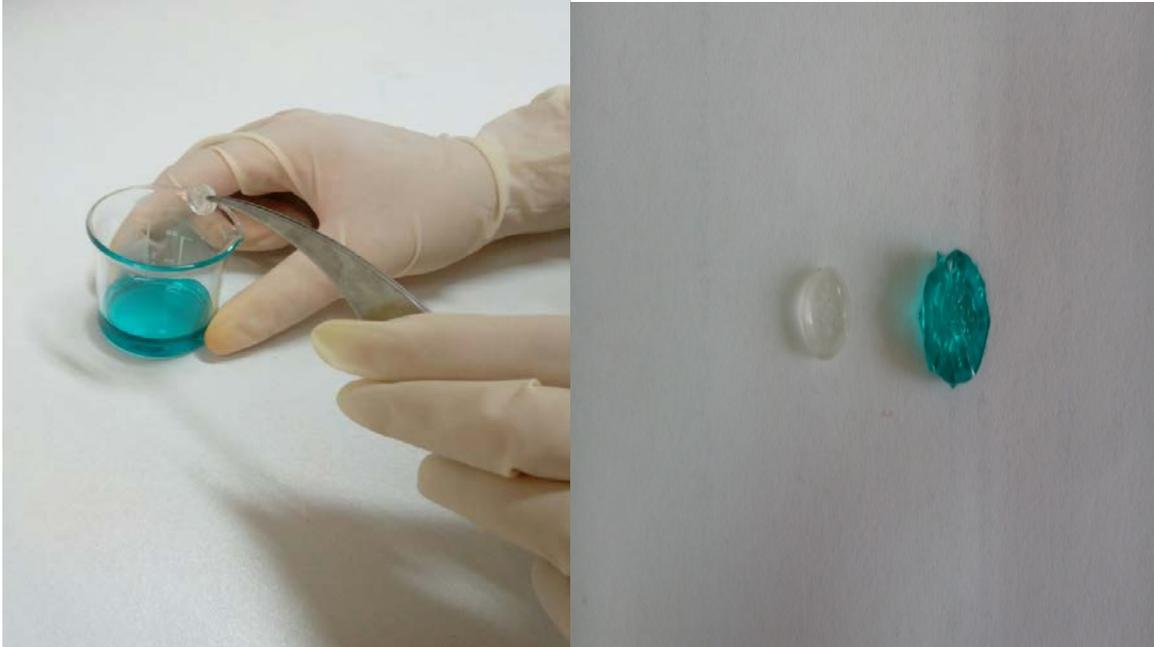


Figure II.4: Elaboration du réseau interpénétré de polymère IPN2 (PAA/ PHEMA).

On voit bien que dans le produit final obtenu apparait la couleur verte qui indique l'obtention d'un IPN : l'IPN2 dans ce cas

Après la photo-polymérisation finale on obtient des échantillons sous forme de pastilles assez épaisses et dures et de diamètres plus importants que celui d'un réseau simple.

III Suivi de la l'élaboration des réseaux de polymère par spectroscopie infrarouge (FTIR) :

III.1 Description de la technique :

La spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FTIR) est l'une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation des polymères, elle permet de :

- Suivre la cinétique pour déterminer le temps nécessaire de polymérisation,
- Mesurer le taux de conversion de polymérisation
- Identifier les modifications chimiques de polymère.

Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé, lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule : cette dernière va absorber le rayonnement dû à la variation du moment dipolaire lors de la vibration et on enregistre alors une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Par conséquent à un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau [14].

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (Agilent Cary 640 FTIR à ATR, cf Figure II.4) qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et qui mesure les longueurs d'ondes que le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Le domaine infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} (2.5 – 25 μm) correspond au domaine d'énergie de vibration moléculaire [15].



Figure II.5 : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) à ATR

III.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge (FTIR) :

III.2.1 Spectres des produits initiaux utilisés :

L'analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée pour les produits initiaux utilisés : (monomères : AA et HEMA, l'agent réticulant : HDDA et le photo-amorceur : DAROCUR1173)

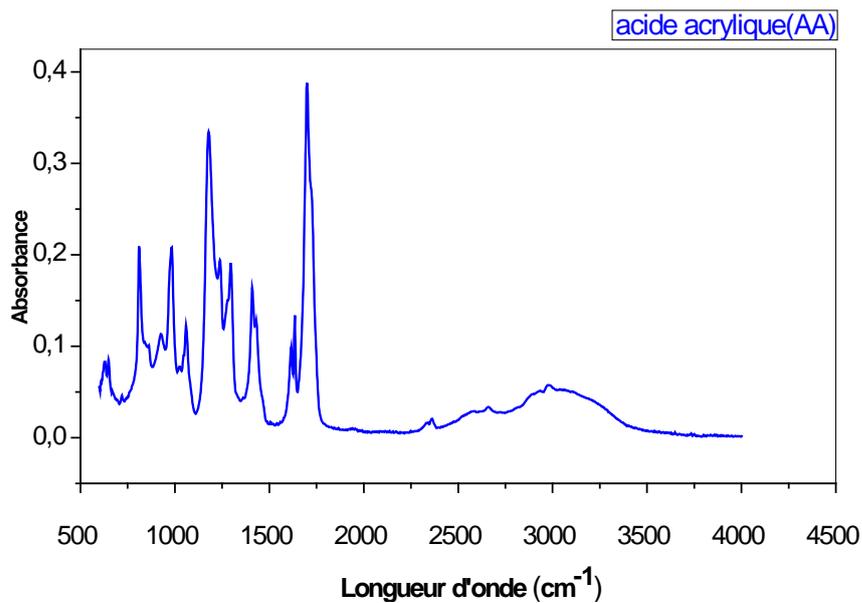


Figure II.6 : Spectre infrarouge de monomère (AA)

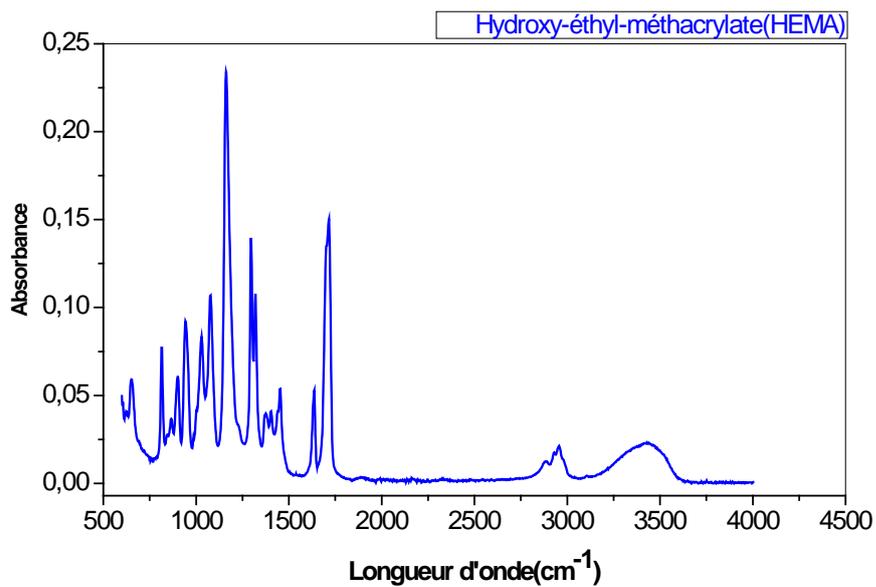


Figure II.7: Spectre infrarouge de monomère (HEMA)

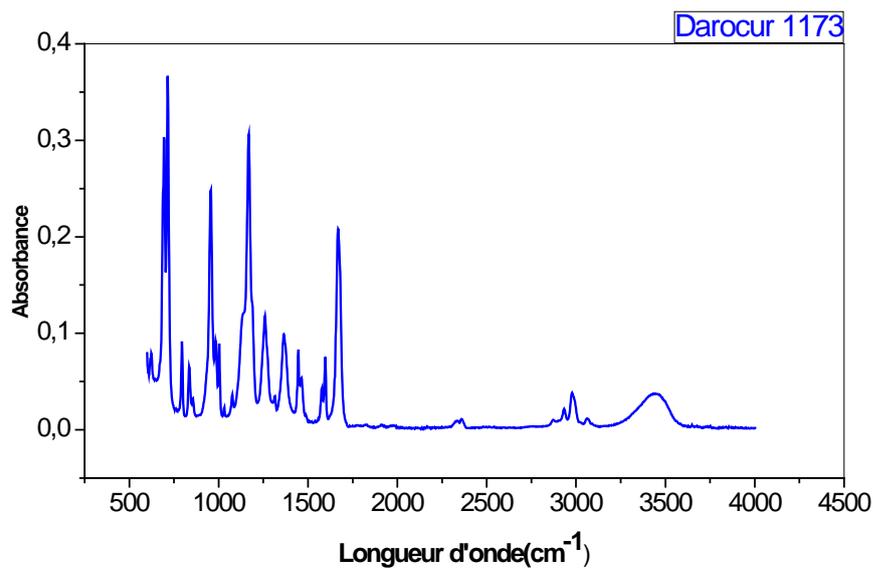


Figure II.8: Spectre infrarouge de photo-amorceur (Darocur 1173)

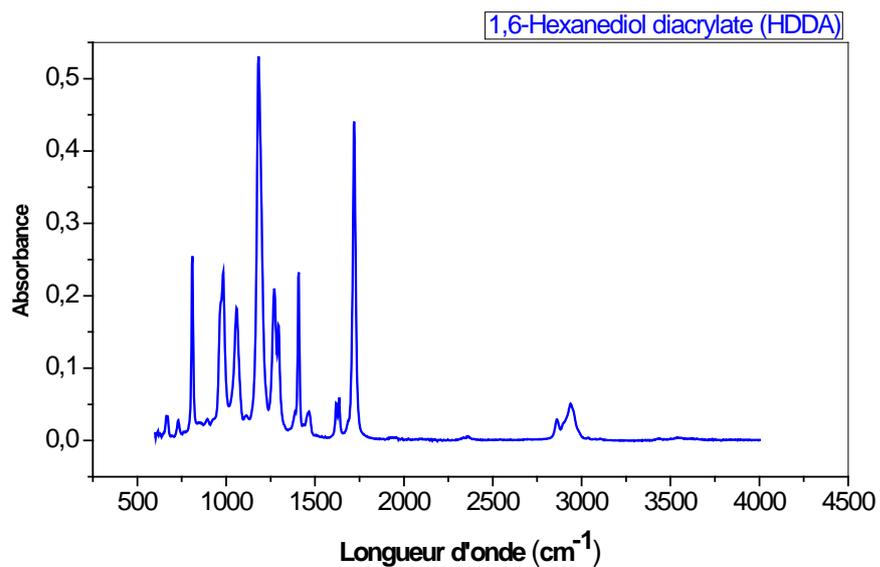


Figure II.9: Spectre infrarouge d'agent réticulant (HDDA)

Tableau II.2: Principales bandes de vibration IR et attribution [16]

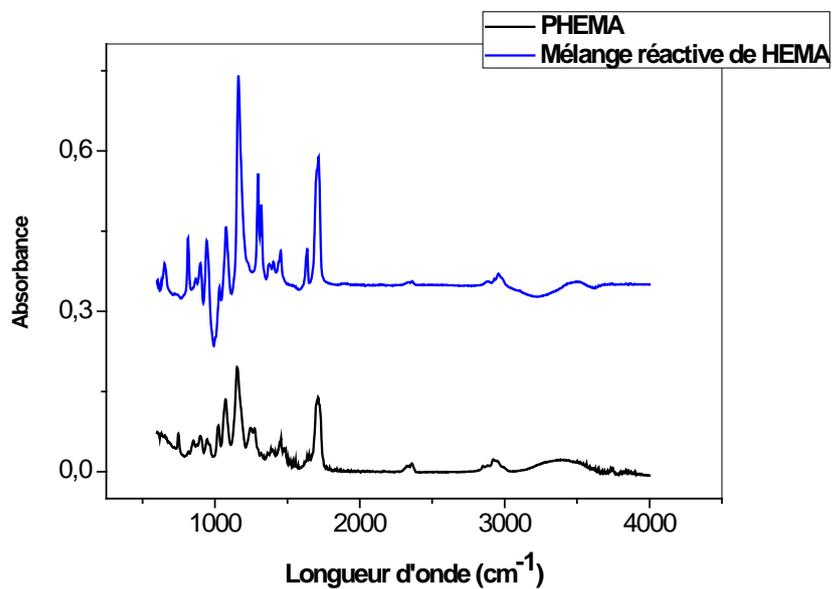
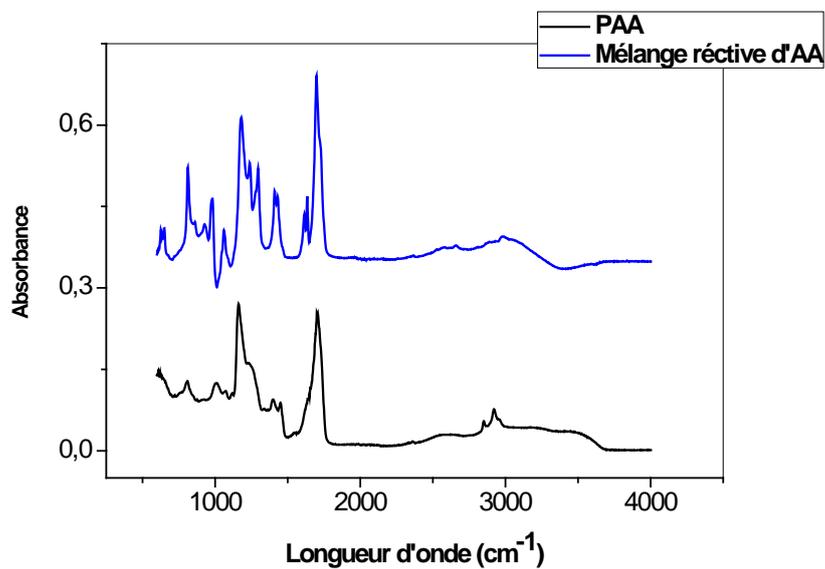
ν (cm^{-1})	description des vibrations
816	Elongation des acrylates
835	Noyaux aromatique porteurs 2H adjacents sur le noyaux aromatique
910-990	Déformation pour les alcènes
1000-1075	CH_2OH alcool primaire
1050	$=\text{C}-\text{O}-\text{C}$ Elongation symétrique
1250	Elongation $=\text{C}-\text{O}$ des acides acryliques
1300	Elongation $=\text{C}-\text{O}$
1450	Déformation (cisaillement) de $-\text{CH}_2$
1637	Elongation des acrylates
1723	Elongation $-\text{C}=\text{O}$
1735	$>\text{C}=\text{O}$ élongation des acides carboxylique
2955	Elongation symétrique et asymétrique des $\text{C}-\text{H}$ aliphatique
3431	Elongation $-\text{OH}$

Dans ce tableau on a regroupé les principales bandes de vibration IR et leurs attributions pour les spectres obtenus des produits initiaux. On note la présence de bandes caractéristiques communes correspondantes aux liaisons $\text{C}=\text{C}$ et $\text{C}=\text{O}$ qui apparaissent dans les quatre spectres et qui sont susceptibles d'intervenir dans la réaction de photo-polymérisation.

III.2.2 Spectres des réseaux polymères et des réseaux interpénétrés de polymères obtenus :

✚ Spectres des solutions réactives et réseaux de polymères obtenus :

Les Figures (II.10 et II.11) représentent les spectres infrarouges des solutions réactives et des réseaux de polymères obtenus de PHEMA et PAA respectivement.

-Spectre de solution réactive de HEMA et de PHEMA:**Figure II.10:** Spectre infrarouge de PHEMA avant et après polymérisation.*-Spectre de solution réactive de l'AA et de PAA :***Figure II.11:** Spectre infrarouge de PAA avant et après polymérisation

On observe clairement dans les figures (Figure II.10, Figure II.11) une disparition de quelques pics dans les spectres IR après la polymérisation dans les zones de (700cm^{-1} à 900cm^{-1}) et de (1500cm^{-1} à 1650cm^{-1}) ainsi qu'une diminution de l'intensité d'autres bandes dans les régions de (1200cm^{-1} à 1400cm^{-1}) et de (1700cm^{-1} à 1800cm^{-1}).

✚ Spectres infrarouge des IPNs obtenus (IPN1 et IPN2)

La Figure II.11 représente les spectres infrarouges obtenus des IPNs (IPN1 et IPN2)

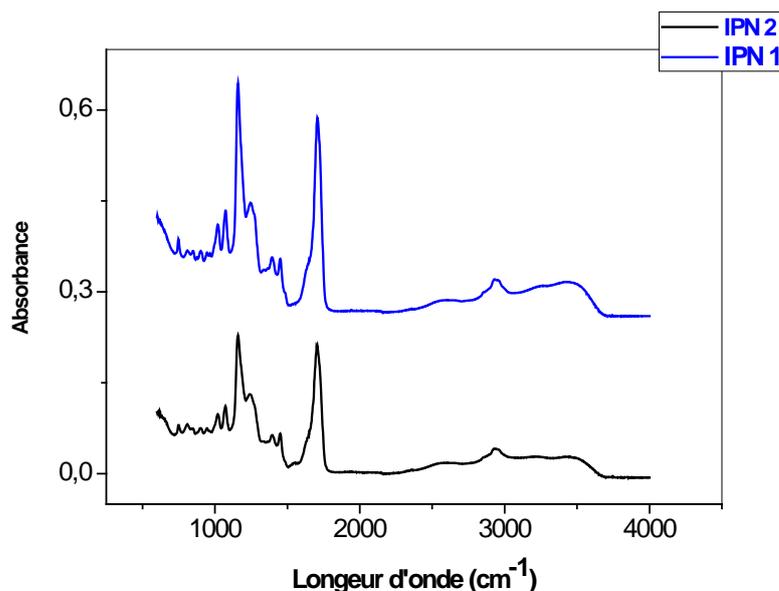


Figure II.12: Spectres infrarouge des IPNs (IPN1 et IPN2)

Dans le cas des deux IPNs obtenus on note la présence de mêmes bandes d'absorption IR observés dans les réseaux de PHEMA et PAA mais avec des intensités légèrement différentes en relation avec l'architecture de l'IPN considéré (IPN1 ou IPN2)

III.2.3 Suivi de la cinétique de polymérisation [16] :

En général, dans le cas des acrylates à chaîne carbonée, on utilise souvent deux bandes d'absorption des doubles liaisons acryliques $\text{C}=\text{C}$ à 810 et à 1637cm^{-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 ainsi défini

$$\tau(\%) = 100 \times \left[1 - \frac{(A_\lambda)_{(D)}}{(A_\lambda)_{(D=0)}} \right] \quad (\text{II.1})$$

✚ Le cas de PHEMA :

Pour mieux représenter les liaisons acryliques, nous effectuons un agrandissement des bandes à 810cm^{-1} (Voir Figure II-13) et à 1637cm^{-1} (Voir Figure II.14)

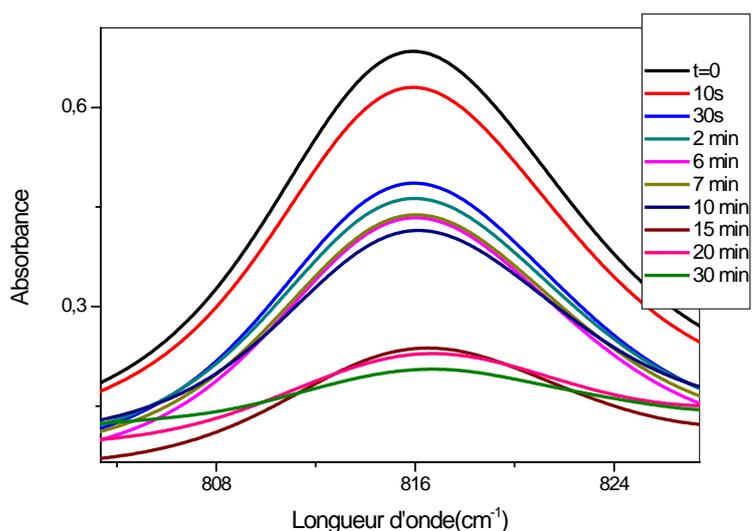


Figure II.13 : Spectre IR de la bande 815 cm⁻¹ de la liaison C=C du mélange de PHEMA

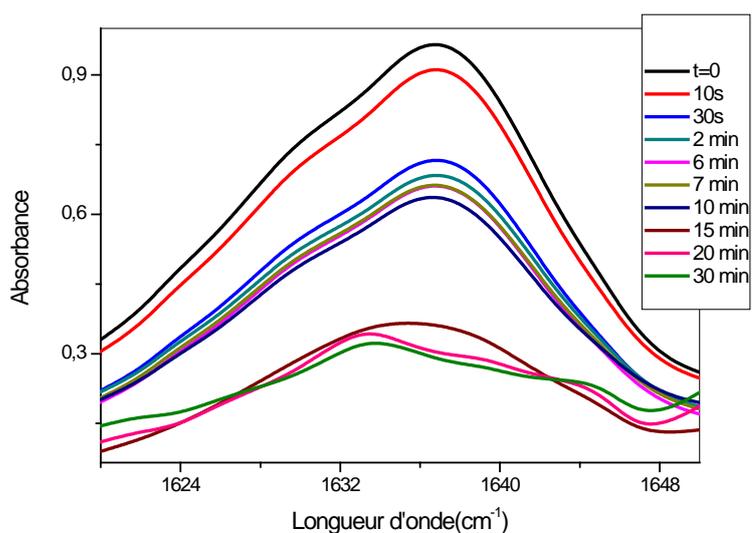


Figure II.14: Spectre IR de la bande 1637 cm⁻¹ de la liaison C=C du mélange de PHEMA

Il apparaît clairement que l'absorbance de la liaison C=C (à 815 cm⁻¹ et 1637 cm⁻¹) décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon au rayonnement UV, ce qui explique la progression de la réaction de polymérisation qui s'achève au bout de 20 minutes. La faible amplitude des pics observés après un temps de 20 min (voire jusqu'à 35 min), indique qu'il reste une quantité minimale de monomères et d'oligomères restant à l'état liquide.

La Figure II.15 illustre le taux de conversion du réseau de HEMA en fonction du temps.

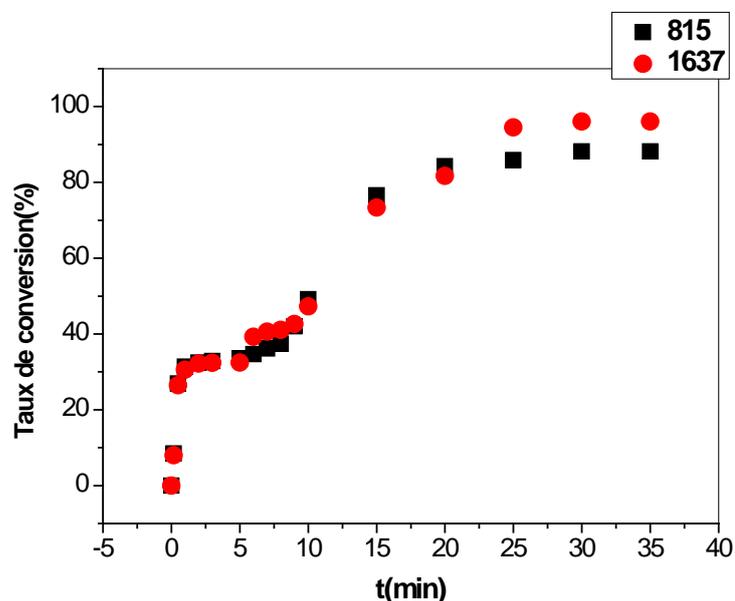


Figure II.15 : Taux de conversions des deux bandes de la liaison C=C (à 815 cm^{-1} et 1637 cm^{-1}) de HEMA en fonction du temps.

Au début de la polymérisation, on observe une diminution rapide des bandes de la liaison C=C (à 815 cm^{-1} et 1637 cm^{-1}) entre 0 et 5 secondes, suivie d'une étape plus lente, jusqu'à la disparition totale des bandes indiquant une conversion quasi-totale. Le minimum d'absorbance est atteint pour un taux de conversion de 96.08% pour un temps d'irradiation de 35 minutes. Ce phénomène s'explique du fait qu'au début de la polymérisation, le rayonnement UV atteint rapidement toute la surface du mélange précurseur, d'où une cinétique rapide. A mesure que la surface devient solide et le rayonnement met un certain temps pour irradier la partie inférieure, d'où une cinétique plus lente.

✚ Le cas de PAA :

Pour mieux représenter les liaisons acryliques, nous effectuons un agrandissement des bandes à 810 cm^{-1} (Voir Figure II-16) et à 1637 cm^{-1} (Voir Figure II.17).

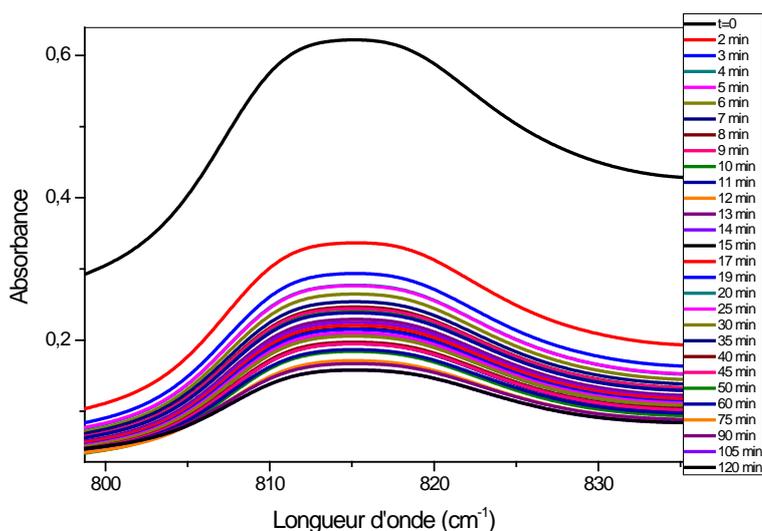


Figure II.16 : Spectre IR de la bande 815 cm^{-1} de la liaison C=C du mélange de PAA

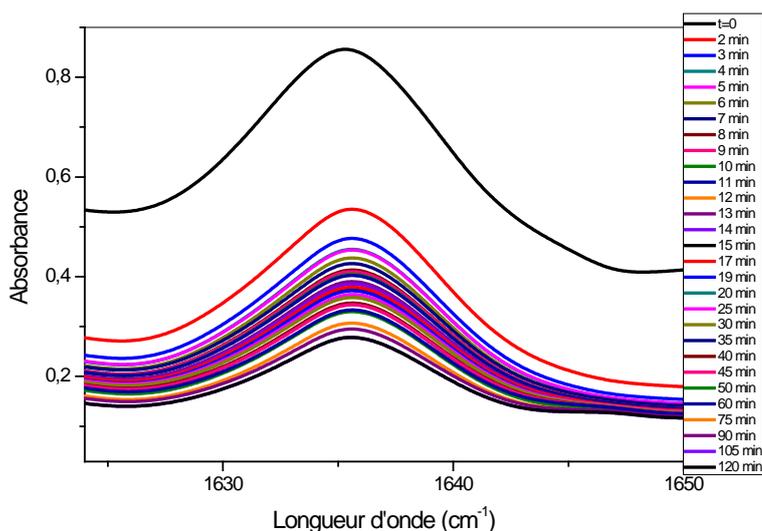


Figure II.17 : Spectre IR de la bande 1637 cm^{-1} de la liaison C=C du mélange de PAA

Dans ce cas l'absorbance des bandes de la liaison C=C (à 815 cm^{-1} et 1637 cm^{-1}) diminue plus lentement (que dans le cas de PHEMA) en fonction du temps d'exposition de l'échantillon au rayonnement UV, qui dure jusqu'à deux heures ; ceci peut être dû au fait que l'acide acrylique existe sous forme de dimère et cela empêche la progression rapide de la réaction d'où l'allure de l'évolution du taux de conversion (Figure II.14)[17]. On constate qu'au bout de deux heures (120 minutes) on a encore un pic, dû à la présence de doubles liaisons C=C, c-à-d la conversion n'est pas totale, ceci est dû à la structure particulière sous forme de dimère du monomère AA (acide acrylique).

Il y'a lieu de noter un effet de la température sur la photo-polymérisation de l'AA et du milieu de polymérisation cités dans certains travaux [17], dans notre cas on a travaillé à température ambiante 20°C.

La Figure II.18 illustre le taux de conversion du réseau de HEMA en fonction du temps.

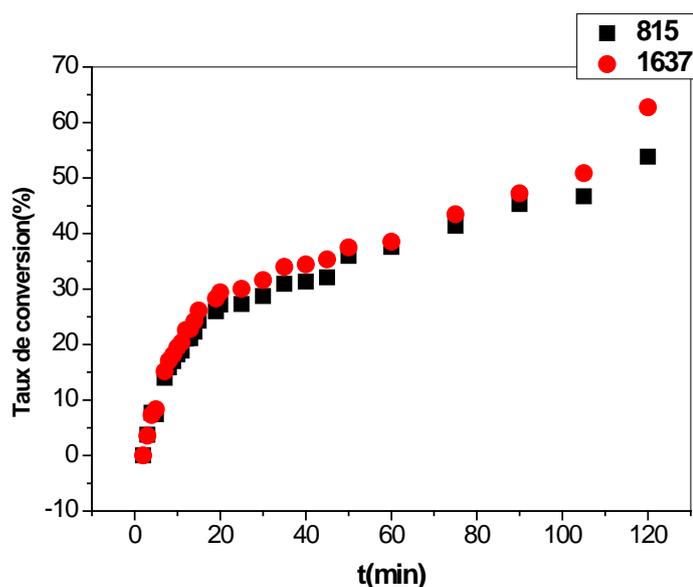


Figure II.18 : Taux de conversions des deux bandes de la liaison C=C (à 815 cm⁻¹ et 1637 cm⁻¹) de l'AA en fonction du temps

Le taux de conversion final pour les deux bandes de la liaison C=C (à 815 cm⁻¹ et 1637 cm⁻¹) est de l'ordre de 61.43%, indiquant que le phénomène de polymérisation n'a pas terminé son évolution. En fait, on peut continuer la cinétique de polymérisation, mais dans notre cas on s'est arrêté à t =120 min puisque la diminution des bandes devient très faible.

Références de chapitre II

- [1] M. Dekker , *Drug diffusion and transport processes in pharmaceutical systems*, Kim SW, Bae YH. In: Himmelstein K, Amidon GL, editors, 1993.
- [2] Vacik .I. Vacik, Kopecek J., *J. Appl Polym Sci*;19:3029,1975.
- [3] Buchholz F. In: Buchholz F, Peppas NA, editors. Superabsorbent polymers. Washington, DC: ACS, 1994:27.
- [4] Lee W-F, Wu R-J., *J. Appl. Polym. Sci.* 1996;62:1099.
- [5] Nemeč J, Bauer W. In: Mark HF, Bikales NM, Overberger CG, Menges G, Kroschwitz JI, editors. Encyclopedia of polymer science and engineering, vol. 1. New York Wiley, 1985:21 1-234.
- [6] Wilson A, Nicholson J. *Acid-Base Cements: Their Biomedical and Industrial Applications*, Cambridge University Press: Cambridge, 1993.
- [7] Kenny S, Buggy M. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* 2003, 14, 923–938.
- [8] Alhalawani A, Curran D, Pinguan-Murphy B, Boyd D, Towler M.J. *Funct. Biomater.* 2013, 4, 329–357.
- [9] Moshaverinia A, Roohpour N, Chee W, Schricker S. *J.Mater.Chem*, 2012, 22, 2824–2833.
- [10] Powis D, Follerås T, Merson S, Wilson A. *J. Dent. Res.* 1982, 61, 1416–1422.
- [11] Nicholson J, Braybrook J, Wasson E. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* 1991, 2, 277–285.
- [12] P.I. Lee, Novel approach to zero-order drug delivery via immobilized non-uniform drug distribution in glassy hydrogels, *J. Pharm. Sci.*, 73 (1984) 1344-1347.
- [13] L. Bostan¹, M.I. Popa, L .Verestiuc, F . Munteanu , *P(HEMA) – Application in the tissue engineering of the articular cartilage*, Scientific study Research , Vol. IX (4) , 2008 , ISSN 1582-540X
- [14] Chabanel , *liaison chimique et spectroscopie*, éditions Ellipses,1991.
- [15] K .Benhadji,*Master physique*,Université Abou Bakr Belkaid Tlemcen (2017)
- [16]F. Z. Elouali ,U .Maschke, *Macromol. Symp.* 303, 71–77, (2011)
- [17] M. Ansarian, A. Chapiro et Z. Mankowski, *Europ. Polymer Journal*, V o l 17, pp, 823 to 838, 1981

CHAPITRE III
Caractérisations des réseaux
réticulés et réseaux interpénétrés de
polymères

I Introduction :

Dans ce chapitre on présente les principes des différentes méthodes et techniques utilisées pour la caractérisation des échantillons étudiés, ainsi que les résultats expérimentaux et les commentaires.

Les méthodes qu'on a utilisé sont : la méthode de gonflement, l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et le vieillissement thermique.

II Étude du gonflement des réseaux dans des solvants isotropes :

II.1 Principe de l'étude :

On a choisi le gonflement comme une méthode simple pour identifier les caractéristiques élastiques des réseaux de polymères réticulés et interpénétrés.

L'étude du gonflement d'un réseau de polymère réticulé dans un solvant isotrope dépend de plusieurs paramètres tels que la nature chimique des produits, la compatibilité des constituants du mélange, l'architecture du réseau et la méthode de préparation.

La méthode consiste à mesurer la masse de la pastille du réseau étudié à sec, puis de mettre la pastille dans le solvant considéré et de suivre le comportement de l'échantillon en fonction du temps, en faisant des prélèvements contrôlés et des pesées de masses au cours de l'évolution du gonflement.

II.2 Choix des solvants :

Les solvants utilisés dans l'étude de gonflement sont les suivants :

➔ L'eau :

Dans les conditions normales, l'eau (H₂O) est un liquide incolore, et inodore. La température de solidification (glace) est de 0°C et il se volatilise à 100°C. Il est un constituant biologique important. Il est considéré comme un solvant polaire.



Figure III.1: Structure chimique de la molécule d'eau

➔ Le propan-2-ol

c'est un liquide incolore ; c'est un bon solvant des graisses, des huiles et de certaines matières plastiques. Il présente un point de fusion entre - 90 °C à - 88 °C , et un point d'évaporation entre 82 °C à 83 °C et il est moins dense que l'eau (0,785g/cm³)

Le propan-2-ol est un produit chimiquement stable. Il possède les propriétés générales des alcools secondaires.

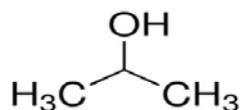


Figure III.2: structure chimique de propan-2-ol

II.3 Méthodologie de gonflement :

La méthode consiste à peser une pastille du réseau à sec, puis de l'immerger dans un bêcher contenant du solvant en excès à température ambiante (20°C), on déclenche alors un chronomètre au même instant pour suivre la cinétique de gonflement du réseau réticulé en fonction du temps. A un instant donné, on retire du bêcher la pastille gonflée et on procède à sa pesée sur une balance de précision. Ensuite l'échantillon est remis dans le bêcher et on continue ainsi de suite l'étude du phénomène de gonflement jusqu'à la saturation du réseau considéré.

II.4 Matériel utilisé

L'étude de gonflement est faite à l'aide d'une balance électronique et d'un bêcher rempli de solvant selon le schéma suivant (Figure III.3)

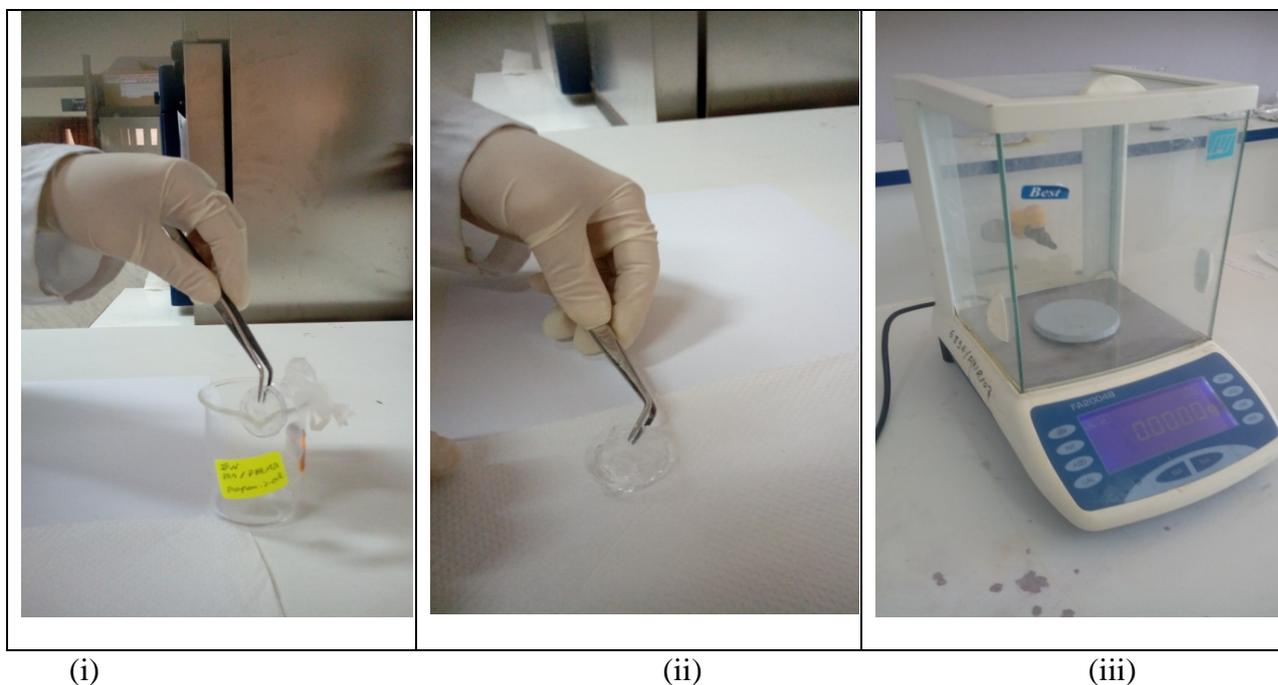


Figure III.3: Méthodologie de gonflement

- (i) À un instant t on prélève la pastille du solvant avec une pince.
- (ii) On essuie l'excès de solvant avec un papier absorbant.
- (iii) On place alors la pastille dans la balance pour la pesée.

II.5 Résultats et discussions :

II.5.1 La mesure du taux de gonflement

L'étude de gonflement et de comportement du réseau dans les deux solvants est déterminée par le paramètre τ exprimée par la relation suivante [1] :

$$\tau(\%) = \left[\frac{m_t - m_i}{m_i} \right] \times 100 \quad (\text{III.1})$$

Où m_t : est la masse de la pastille à l'état gonflé à l'instant t

m_i : est la masse initiale de la pastille (sèche) à $t=0$

➤ Etude de la cinétique de gonflement dans l'eau :

La figure (III.4) représente les courbes de la cinétique de gonflement des réseaux de polymères réticulés de poly (Hydroxyethyl métacrylate) (PHEMA), de poly (acide acrylique) (PAA), et des réseaux interpénétrés de polymères de poly (Hydroxyethyl métacrylate)/ poly(acide acrylique) (PHEMA/PAA: IPN1), de poly (acide acrylique) / poly(Hydroxyethyl métacrylate) (PAA/PHEMA: IPN2) dans l'eau.

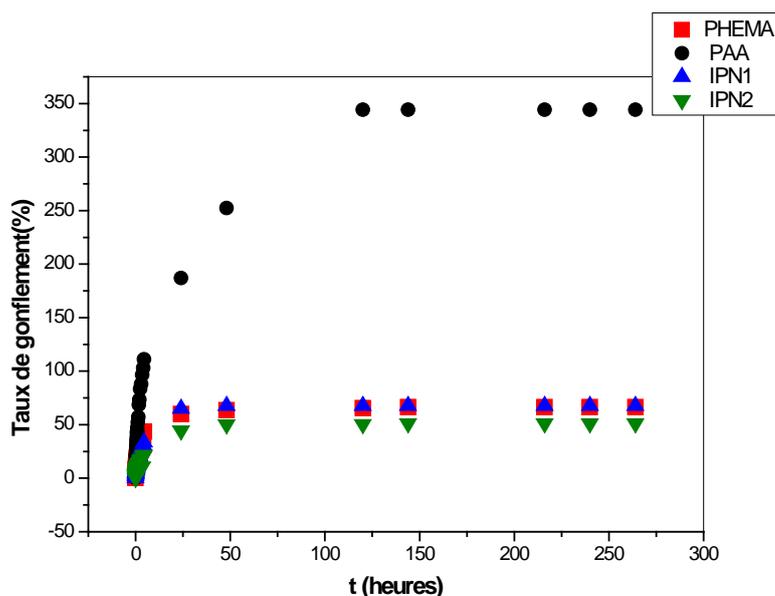


Figure.III.4 : taux de gonflement en fonction du temps dans l'eau

Une augmentation rapide du taux de gonflement est observée au début des courbes de cinétique ; elle est suivie par une stabilisation dans un plateau de valeur constante, indiquant une saturation du réseau qui ne peut plus absorber de solvant.

On peut donc déduire que le gonflement des réseaux de polymères présente deux étapes: dans la première étape la courbe de cinétique présente, au début, une augmentation rapide du taux de gonflement, provoquée par la diffusion rapide de l'eau distillée dans les réseaux de polymères (car il y'a un passage des chaînes de polymère d'un état enchevêtré à un état relaxé) ; la seconde étape est caractérisée par une valeur constante du taux de gonflement indiquant que le solvant ne peut plus se diffuser dans le réseau de polymère qui a atteint la saturation (les chaînes de polymères sont à l'état de relaxation maximale).

On observe clairement un gonflement important pour la courbe correspondant au réseau de PAA gonflé dans l'eau avec taux de valeur (344,23%). Ce résultat montre que le réseau de PAA réticulé à 0.3% HDDA présente une miscibilité importante avec les molécules de l'eau.

Les trois autres réseaux de PHEMA, IPN1 et IPN2 montrent un taux de gonflement nettement inférieur.

Le comportement du gonflement est identique pour le réseau de (PHEMA) et de l'IPN1 (PHEMA PAA) dans l'eau avec des taux (66,53%-67,72%) respectivement. L'ajout du (HEMA) au (AA) comme IPN séquentiel (IPN1 ou IPN2) n'apporte pas d'amélioration de gonflement dans l'eau par rapport au réseau de PHEMA

➤ Etude de la cinétique de gonflement dans le propan-2-ol :

La figure (III.5) représente la cinétique de gonflement des réseaux de PAA, PHEMA, et de IPN1 (PHEMA/PAA) et de IPN2 (PAA/PHEMA) dans le propan-2-ol

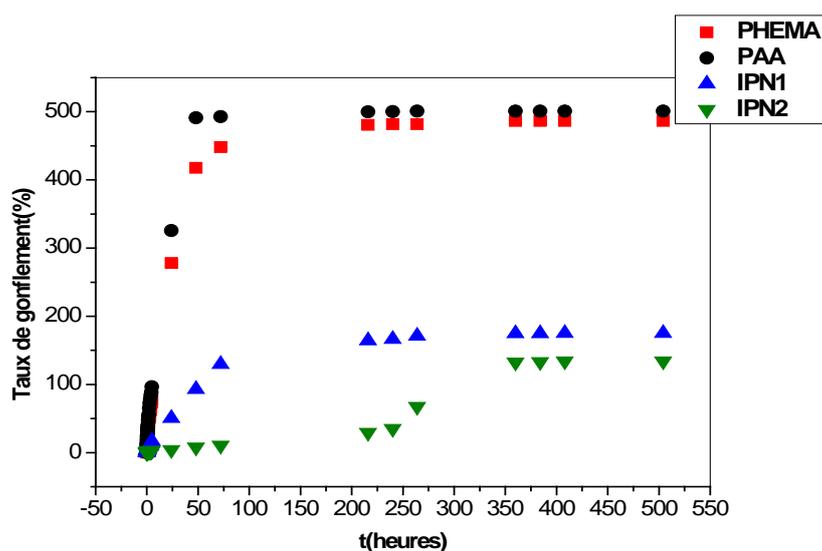


Figure. III.5: taux de gonflement en fonction du temps dans propan-2-ol

On a toujours comme dans le cas de l'eau une augmentation rapide du taux de gonflement observée au début de la courbe de cinétique pour les deux réseaux (PAA, PHEMA), suivie d'une valeur constante du taux de gonflement, indiquant une saturation des réseaux.

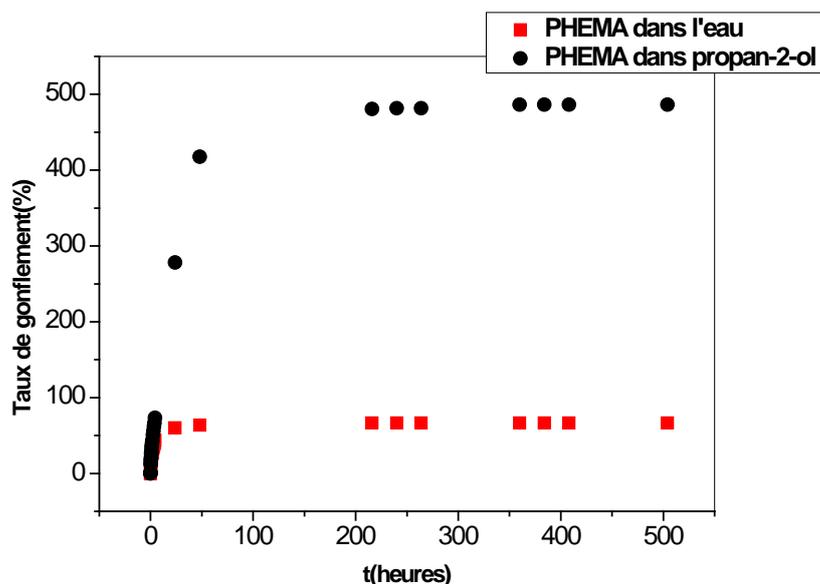
Le réseau PAA présente une valeur du plateau légèrement supérieure à celle du réseau de PHEMA (respectivement : 500,64% et 486,26%). Ce résultat montre que les réseaux réticulés (PHEMA et PAA) présentent une miscibilité importante avec les molécules de propan-2-ol.

Dans le cas des IPNs, les taux de gonflement sont beaucoup plus bas que les homopolymères avec des valeurs respectives de 174,92% pour l'IPN1 (PHEMA/PAA) et de 134,19% pour l'IPN2 (PAA /PHEMA), ceci indique que l'architecture due à l'interpénétration des réseaux de polymères limite la diffusion des molécules de propan-2-ol dans ces réseaux.

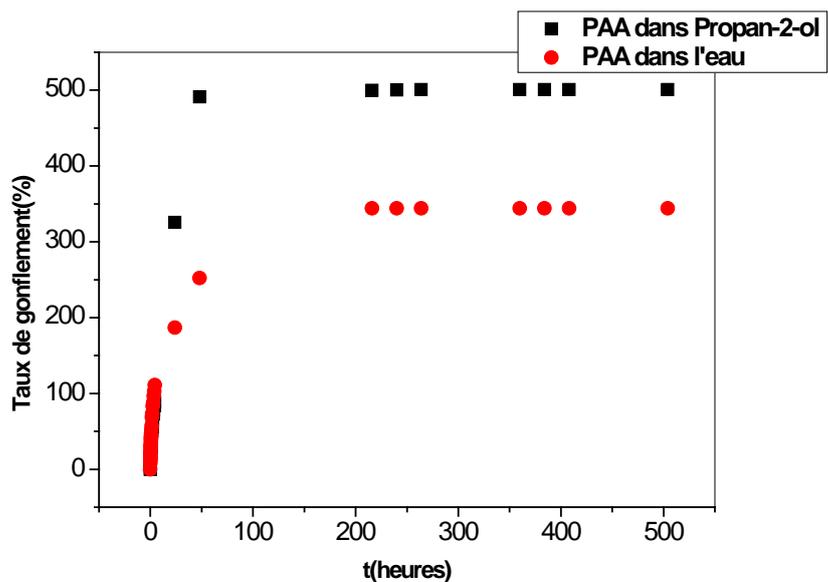
Dans le cas de l'IPN2 (PAA /PHEMA) le gonflement présente deux étapes, la première est excessivement lente, la pastille ne gonfle que de (3,3%) en 5 heures ; après 24 heures le taux de gonflement atteint (4,37%) la vitesse de gonflement croît légèrement, mais le gonflement limite n'est atteint qu'au bout de 11 jours (264 heures), il s'agit donc d'un phénomène plus complexe [2].

✚ Comparaison de comportement des réseaux interpénétrés de polymère dans les deux solvants isotropes

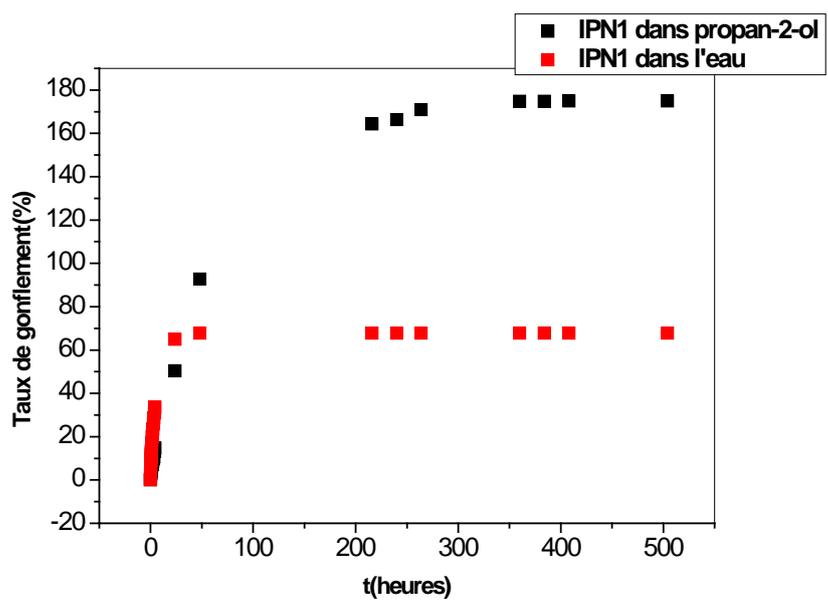
Les figures III.6 et III.7, III.8, III.9 représentent les courbes de gonflement des réseaux de polymères, PHEMA, PAA et IPN1 (PHEMA/PAA) et IPN2 (PAA/PHEMA) dans les deux solvants (l'eau et propan2ol) pour une période de 21 jours (504Heures). Ces courbes montrent le pourcentage de solvant absorbé par les différents réseaux de polymère dans les deux solvants étudiés.



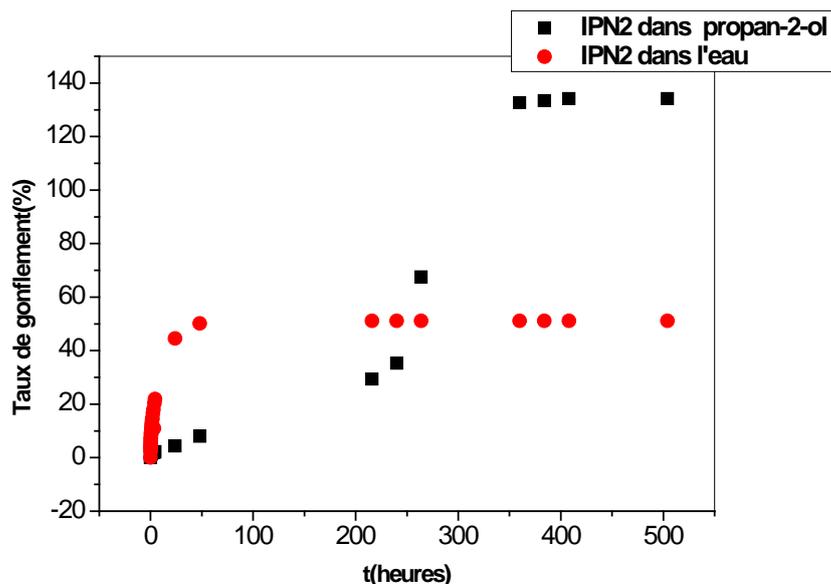
Figures III.6: Le taux de gonflement de PHEMA dans les deux solvants (eau et propan-2-ol)



Figures III.7: Le taux de gonflement de PAA dans les deux solvants (eau et propan-2-ol)



Figures III.8: Le taux de gonflement de PHEMA/PAA dans les deux solvants (eau et propan-2-ol)



Figures III.9: Le taux de gonflement de PAA/ PHEMA dans les deux solvants (eau et propan-2-ol)

On observe clairement un gonflement important pour tous les échantillons dans le propan-2-ol par rapport à l'eau. En conséquence, ce résultat montre que ces réseaux présentent une miscibilité importante avec les molécules de propa-2-nol.

II.5.2 Mesure des Paramètres de solubilité et de la Solubilité

✚ Paramètres de solubilité :

Les paramètres de solubilités ont trouvé leur plus grand usage dans les revêtements en industrie pour faciliter la sélection de solvants. Ils sont utilisés dans d'autres industries pour prédire la compatibilité des polymères, la résistance chimique, et le taux de pénétration d'additifs ; les liquides qui ont les mêmes paramètres de solubilités sont miscibles, et les polymères vont se dissoudre dans les solvants dont les paramètres de solubilités sont voisins [3]

- *Méthode de détermination de FEDORS* [4] :

Cette méthode est la plus utilisée car elle nécessite uniquement la connaissance de la structure chimique de la molécule. En effet, dans les autres modèles, seules les contributions atomiques (Δh_i , Δf_i) au terme énergétique relatif à la vaporisation sont prises en compte. Dans le cas de Fedors, en plus de ce type de contribution, ici à l'énergie de cohésion, notée Δe_i , le volume V du composé est considéré comme étant la somme des incréments volumiques molaires Δv_i de chaque atome ou groupe d'atomes d'où :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i}} \quad (\text{III.2})$$

Où : Δe_i est l'énergie de cohésion.
 Δv_i est le volume du composé.

- Calcul des paramètres de solubilité des composés initiaux

On présente en détail le calcul des paramètres de solubilité pour chaque composant des solutions réactives :

2-Hydroxyethyl métacrylate (HEMA) :

HEMA	Nombre de groupe	Δe_i (kJ/mol)	Δv_i (cm ³ /mol)
CH ₂	3	4.94	16.1
CH ₃	1	4.71	33.5
>C=	2	4.31	-5.5
-O-	1	3.35	3.8
-OH	1	0.0298	10
Somme	8	31.5298	84.6

$$\delta_{\text{HEMA}} = \sqrt{\frac{31529.8}{84.6}} = 19,30 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

Acide acrylique(AA) :

AA	Nombre de groupe	Δe_i (kJ/mol)	Δv_i (cm ³ /mol)
-COOH	1	27,6	28,5
=CH-	1	4,31	13,5
CH ₂	1	4,31	28,5
Somme	3	36,22	70,5

$$\delta_{\text{AA}} = \sqrt{\frac{36220}{70,5}} = 22,67 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

1,6-Hexanediol diacrylate (HDDA)

HDDA	Nombre de groupe	Δe_i (kJ/mol)	Δv_i (cm ³ /mol)
H ₂ C=	2	4.31	28.5
=C<H	2	4.31	13.5
O=C<O	2	18	18
-CH ₂ -	6	4.94	16.1
Somme	8	82.88	216.6

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

Darocur

Darocur	Nombre de groupe	Δe_i (kj/mol)	Δv_i (cm ³ /mol)
Phényl	1	31,9	71,4
>C=O	1	17,4	1,8
>C<	1	1,47	-19,2
-CH ₃	2	4,7	33,5
OH	1	29,8	10
Somme	6	89,99	140

$$\delta_{\text{Darocur}} = \sqrt{\frac{89990}{140}} = 25,35 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

- Calcul des paramètres de solubilité des réseaux réticulés de polymères

$$PHEMA : \begin{cases} \text{HEMA: } 99,2\% \\ \text{HDDA: } 0,3\% \\ \text{DAROCUR: } 0,5\% \end{cases}$$

$$\delta_{\text{PHEMA}} = \sqrt{\frac{(99,2\Delta_e\text{HEMA})+(0,3\Delta_e\text{HDDA})+(0,5\Delta_e\text{DAROCUR})}{(99,2\Delta_v\text{HEMA})+(0,3\Delta_v\text{HDDA})+(0,5\Delta_v\text{DAROCUR})}} = 19,36 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

$$PAA : \begin{cases} \text{AA : } 99,2\% \\ \text{HDDA : } 0,3\% \\ \text{DAROCUR: } 0,5\% \end{cases}$$

$$\delta_{\text{PAA}} = \sqrt{\frac{(99,2\Delta_e\text{AA})+(0,3\Delta_e\text{HDDA})+(0,5\Delta_e\text{DAROCUR})}{(99,2\Delta_v\text{AA})+(0,3\Delta_v\text{HDDA})+(0,5\Delta_v\text{DAROCUR})}} = 22,67 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

- Calcul des paramètres de solubilité des IPNs :

On calcul le paramètre de solubilité du réseau interpénétré constitué de PHEMA et PAA ; avec un petit calcul des masses (la première masse de réseau et la masse de IPN obtenu on trouve les proportions de chaque réseau dans IPN).

➔ *IPN 1(PHEMA /PAA) :*

{ 25% de PHEMA (99,2% HEMA+0,3% HDDA+0,5% DAROCUR)
75% de PAA (99,2% AA+0,3% HDDA+0,5% DAROCUR)

$$\delta_{IPN 1} = \frac{\sqrt{((99,2\Delta_e HEMA)+(0,3\Delta_e HDDA)+(0,5\Delta_e DAROCUR))\cdot 0,25 + ((99,2\Delta_e AA)+(0,3\Delta_e HDDA)+(0,5\Delta_e DAROCUR))\cdot 0,75}}{\sqrt{((99,2\Delta_v HEMA)+(0,3\Delta_v HDDA)+(0,5\Delta_v DAROCUR))\cdot 0,25 + ((99,2\Delta_v AA)+(0,3\Delta_v HDDA)+(0,5\Delta_v DAROCUR))\cdot 0,75}}$$

$$= 21,73 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

➔ *IPN 2(PAA /PHEMA) :*

{ 87,5% de PHEMA (99,2% HEMA+0,3% HDDA+0,5% DAROCUR)
12,5% de PAA (99,2% AA+0,3% HDDA+0,5% DAROCUR)

$$\delta_{IPN 2} = \frac{\sqrt{((99,2\Delta_e HEMA)+(0,3\Delta_e HDDA)+(0,5\Delta_e DAROCUR))\cdot 0,25 + ((99,2\Delta_e AA)+(0,3\Delta_e HDDA)+(0,5\Delta_e DAROCUR))\cdot 0,75}}{\sqrt{((99,2\Delta_v HEMA)+(0,3\Delta_v HDDA)+(0,5\Delta_v DAROCUR))\cdot 0,25 + ((99,2\Delta_v AA)+(0,3\Delta_v HDDA)+(0,5\Delta_v DAROCUR))\cdot 0,75}}$$

$$= 19,57 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

- Paramètres de solubilité des solvants :

La valeur de paramètre de solubilité de l'eau est prise de la littérature

$$\delta_{H_2O} = 47,9 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

Et on présente les détails de calcul des paramètres de solubilité pour le deuxième solvant (propan-2-ol):

Propan-2-ol	Nombre de groupe	Δe_i (kJ/mol)	Δv_i (cm ³ /mol)
-CH ₃	2	4,7	33,5
>CH-	1	3,4	-1
-OH	1	29,8	10
Somme	3	42,6	76

$$\delta_{\text{Propan-2-ol}} = \sqrt{\frac{42600}{75,6}} = 23,68 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

Les résultats sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III-1 : Paramètres de solubilité des échantillons étudiés et solvants

Produits	PHEMA	PAA	PHEMA PAA	PAA PHEMA	EAU	PROPAN2OL
δ (J ^{1/2} cm ^{-3/2})	19,36	22,67	21,73	19,57	47,9	23,68

Les valeurs des paramètres de solubilité du tableau III.1 sont représentées dans la figure III.10 sous forme d'histogrammes.

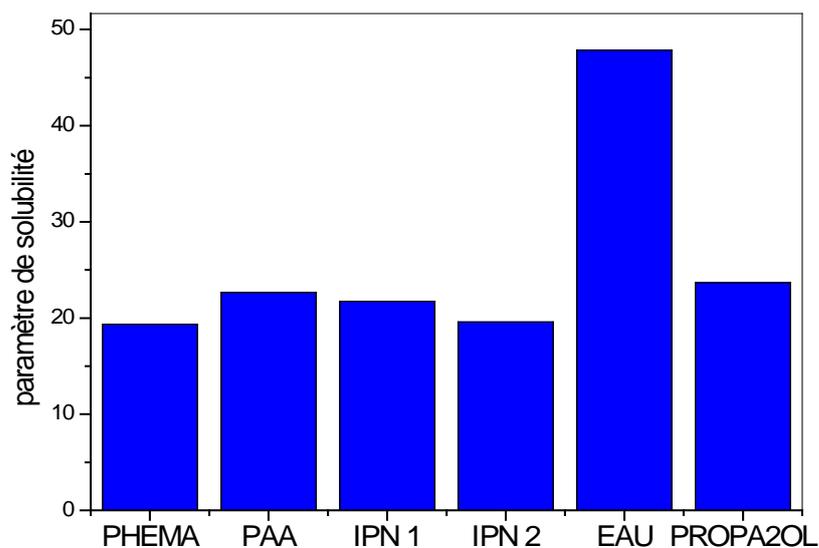


Figure III.10: Les paramètres de solubilité des différents produits

✚ Solubilité

La solubilité est approximée au carré de la différence entre le paramètre de solubilité du polymère et celui du solvant comme le montre l'équation (III. 3).

$$\delta \approx (\delta_p - \delta_s)^2 \quad (\text{III.3})$$

Avec :

δ_p : est le paramètre de solubilité du polymère.

δ_s : est le paramètre de solubilité du solvant.

Un polymère est par définition soluble ou miscible dans un solvant si la valeur de la solubilité est très faible (proche du zéro), autrement dit un polymère est soluble dans un solvant plus que dans un autre si la valeur de la solubilité dans un cas est plus petite que dans le deuxième cas [5-11]. En utilisant l'équation (III. 3) pour le calcul de la Solubilité des réseaux étudiés, on a les valeurs données dans le tableau suivant :

Tableau III-2 : La solubilité des échantillons étudiés dans les deux solvants

Solvants	S(PHEMA)	S(PAA)	S(PHEMA PAA)	S(PAA PHEMA)
Eau	811,1104	633,5289	681,7321	799,1929
Propan-2-ol	18,6624	1,0201	3,8025	16,8921

Ce tableau peut être complété par les courbes suivantes définissant la Solubilité en fonction du solvant étudié pour le cas des réseaux réticulés (Figure III.11) et le cas des IPNs (Figure III.12).

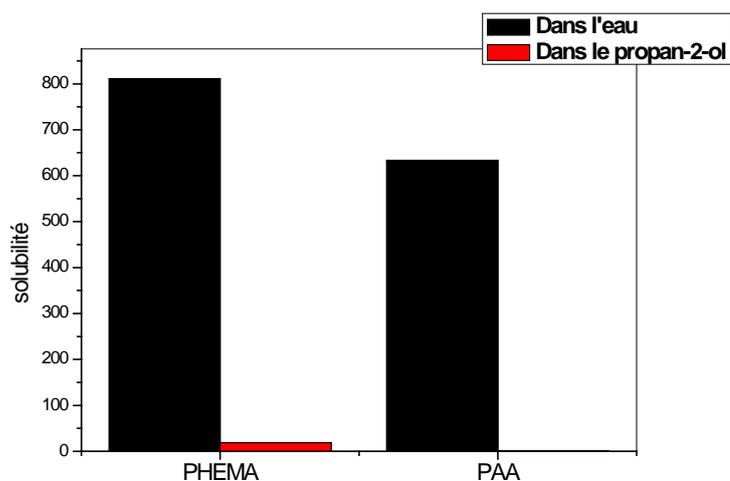


Figure III.11: La solubilité des réseaux de polymères réticulés (PHEM et PAA) dans les deux solvants.

Dans le cas des deux réseaux réticulés de polymères (PAA et PHEMA) et pour les deux solvants (l'eau et propan-2-ol), on constate que les valeurs de solubilité de PAA dans les deux solvants sont beaucoup plus faibles que celles de PHEMA ; ce qui signifie que le PAA est plus absorbant que le PHEMA.

D'autre part si on compare les valeurs de solubilité de deux solvants avec les réseaux de polymère réticulés on trouve que les valeurs correspondantes à la solubilité dans l'eau sont plus importantes que les valeurs de la Solubilité dans le propan-2-ol ; on conclut que le propan-2-ol est un meilleur solvant par rapport l'eau.

Ces valeurs de Solubilité confirment les résultats expérimentaux décrits précédemment (dans les courbes de gonflement)

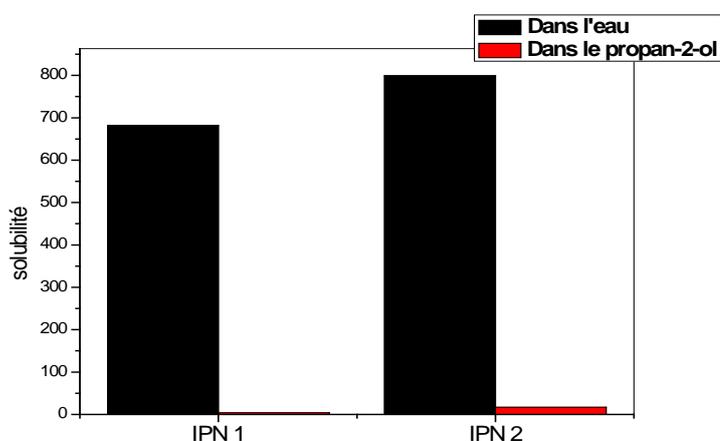


Figure III.12: La solubilité des réseaux de polymères dans les deux solvants.

Dans le cas des réseaux interpénétrés de polymère on a toujours comme dans le cas précédent la différence entre les paramètres de solubilité (La solubilité) de chaque réseau de polymère interpénétré (IPN1 ou IPN2) de polymère et celle de l'eau est plus grande que pour le propan-2-ol ; donc le propan-2-ol est le meilleur solvant.

On constate d'autre part que la compatibilité (solubilité minimale) de l'IPN1 avec les deux solvants est meilleure que l'IPN2.

III Etude de dégonflement

Afin de voir le comportement inverse des réseaux de polymères interpénétrés, ont étudié le phénomène de dégonflement. On utilise le même dispositif que pour le gonflement.

La méthode consiste à peser une pastille du réseau gonflé (à l'état de saturation), à température ambiante ; on déclenche alors un chronomètre au même instant pour suivre le comportement de la cinétique de dégonflement de ce réseau en fonction du temps jusqu'à ce qu'il atteigne l'état sec.

$$\tau_D(\%) = \left[\frac{m_t - m_i}{m_i} \right] \times 100 \quad (\text{III.4})$$

Où m_t : est la masse de la pastille à l'état gonflé à l'instant $t=0$

m_i : est la masse initiale de la pastille (sèche) à t

III.1 Étude de dégonflement des IPNs dans l'eau :

◆ *IPN1 : PHEMA/ PAA*

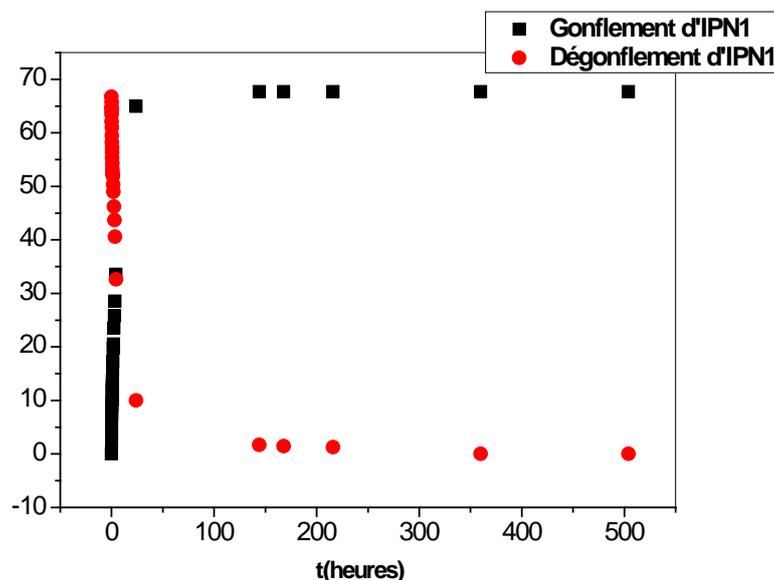


Figure III.13: Le taux de gonflement et dégonflement de PHEMA/PAA dans l'eau

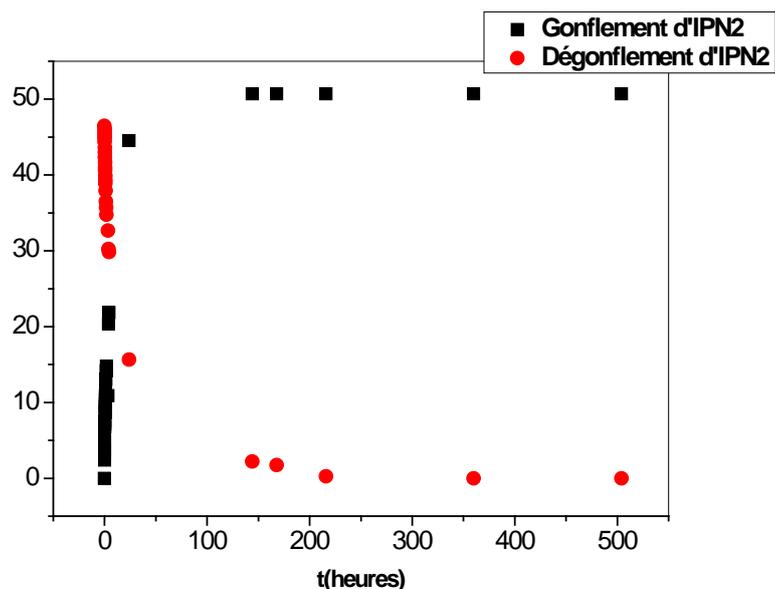


Figure III.14: Le taux de gonflement et dégonflement de PAA /PHEMA dans l'eau

Dans le cas de dégonflement dans l'eau on observe que les IPNs libèrent le solvant avec la même vitesse et le même comportement que lors du phénomène inverse de gonflement : on peut conclure que les phénomènes de gonflement et de dégonflement sont réversibles.

III.2 Étude de dégonflement des IPNs dans propan-2-ol :

➔ IPN1 : PHEMA/PAA

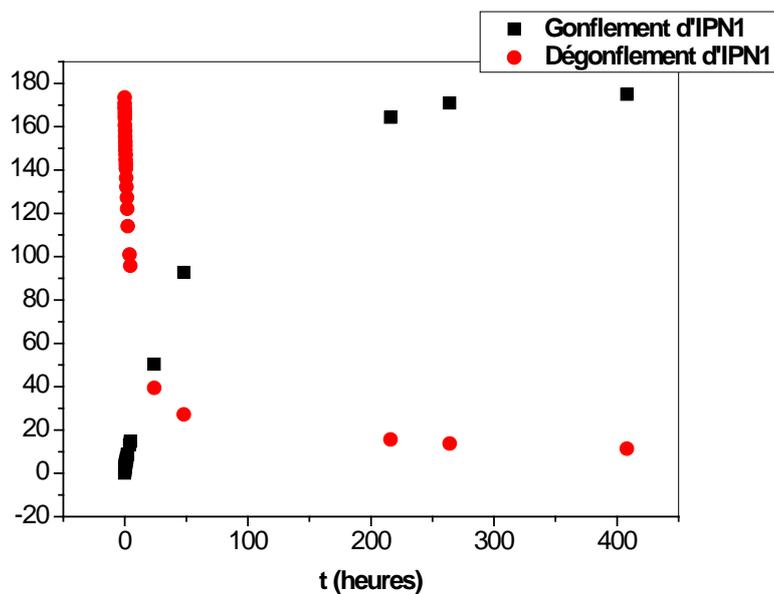


Figure III.15: Le taux de gonflement et dégonflement d'IPN 1 dans propan-2-ol

➤ **IPN2 : PAA/PHEMA**

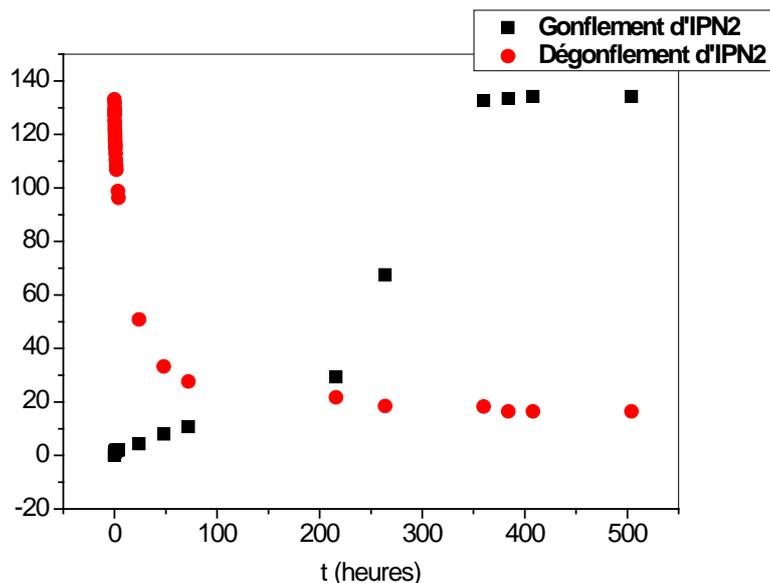


Figure III.16: Le taux de gonflement et dégonflement de d'IPN 2 dans le propan-2-ol

Dans ce cas, la vitesse de dégonflement est plus rapide que la vitesse de gonflement peut être à cause de la volatilité du solvant.

IV Caractérisation thermo-physique par analyse enthalpique différentielle

IV.1 Introduction :

L'Analyse enthalpique différentielle (AED) ou La DSC (Differential Scanning Calorimetry) est une technique employée pour mesurer les transitions thermiques d'un polymère. Elle traduit le changement du flux de chaleur entre un creuset de référence vide et un creuset contenant x mg de polymère lors d'un chauffage à vitesse constante. La DSC permet de détecter les processus exothermique (cristallisation d'un polymère) ou endothermique (fusion) subis par l'échantillon ; elle permet également de déterminer les changements de chaleur spécifique, comme la transition vitreuse dans le cas des polymères [12]. L'ensemble de ces phénomènes est décrit sur la Figure III.17.

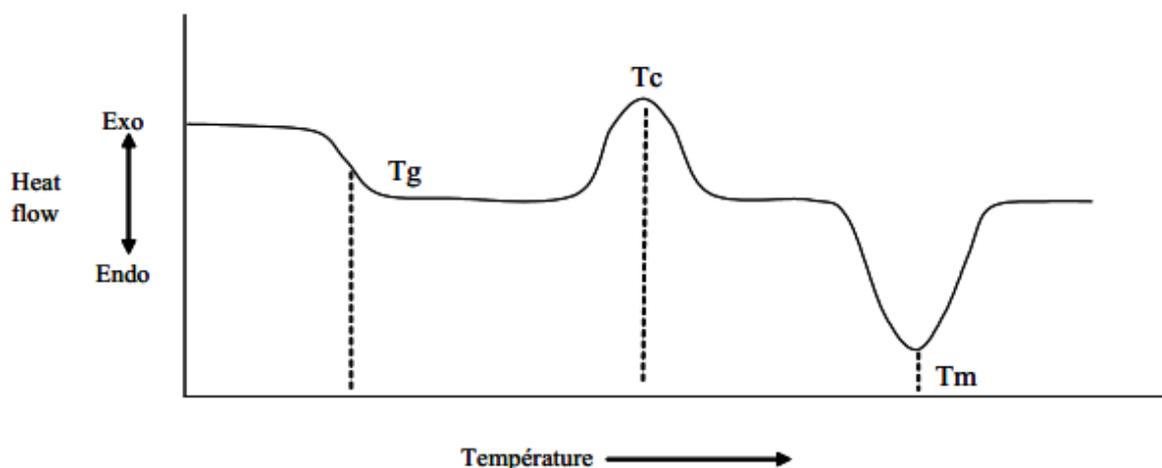


Figure III.17: Transitions d'un polymère déterminées par DSC.

Tg transition vitreuse, Tm : fusion, Tc : cristallisation.

IV.2 Principe de la DSC ou AED :

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 de référence inerte appelé témoin, en imposant un programme de température contrôlée. Cette technique est particulièrement utilisée pour les polymères, puisque tout changement de phase se traduit par des changements énergétiques [13]. Un calorimètre classique est constitué d'un four à l'intérieur duquel se trouvent deux cellules qui transmettent et mesurent le flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. Il est en général piloté par un ordinateur et équipé d'un système de refroidissement à l'azote gazeux.

IV.3 Méthodologie et matériel utilisé :

Pour l'étude thermophysique par DSC, une quantité de 8 à 10 mg de l'échantillon est mise dans une cuve en aluminium et placée ensuite dans le four du dispositif DSC ; on applique une vitesse de chauffe de 10°C/min sous un flux d'azote gazeux.

Les mesures d'enthalpie différentielle sont faites avec le calorimètre TA instrument, DSC Q2000 équipé d'un générateur de refroidissement d'azote F DGSi « Alliance ». (Figure III.18)



Figure III.18: Dispositif de mesure pour l'analyse enthalpique différentielle.

Les résultats obtenus pour les différents échantillons sont présentés dans la figure III.19

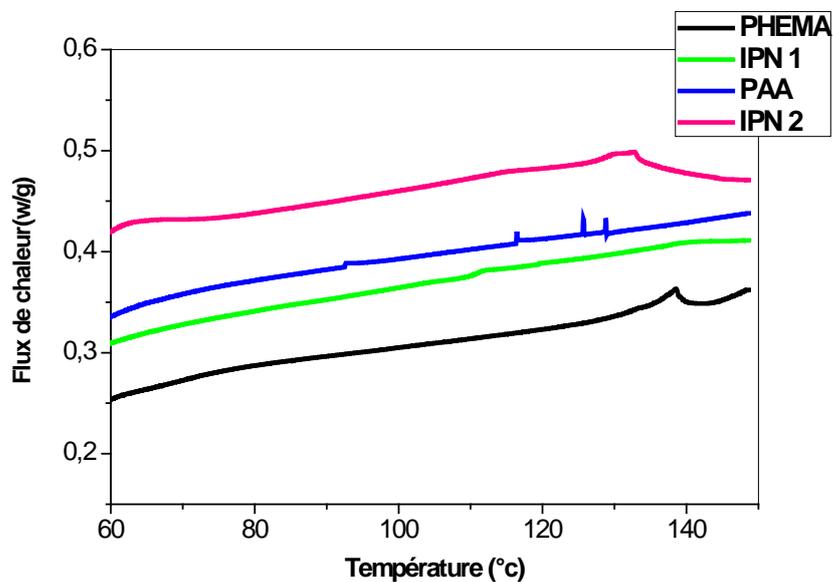
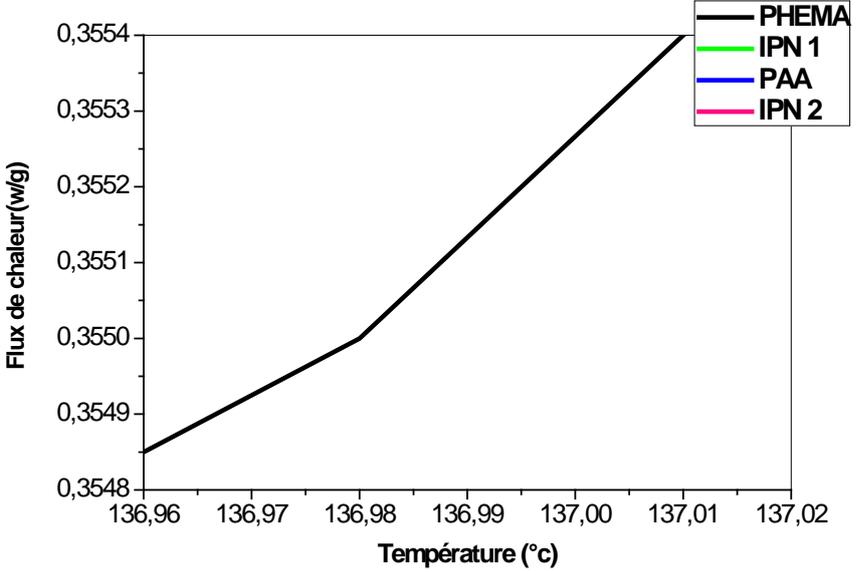
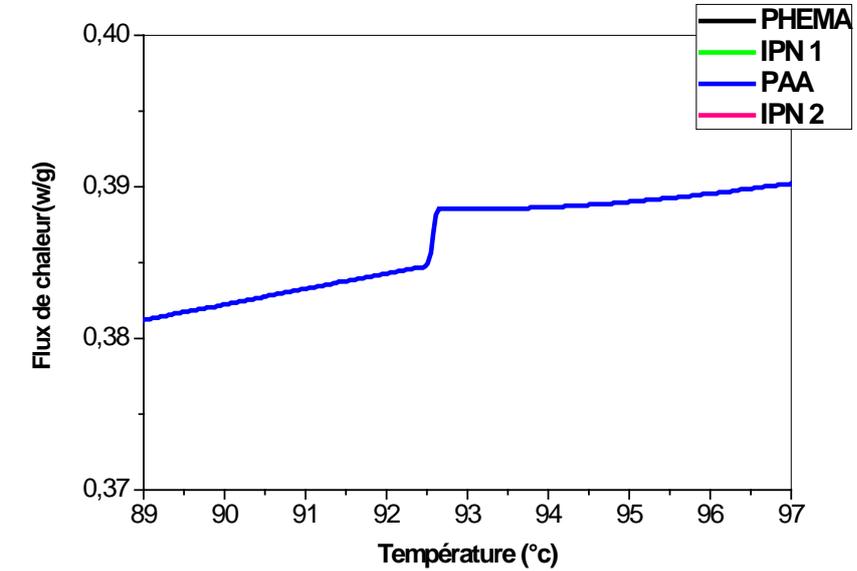
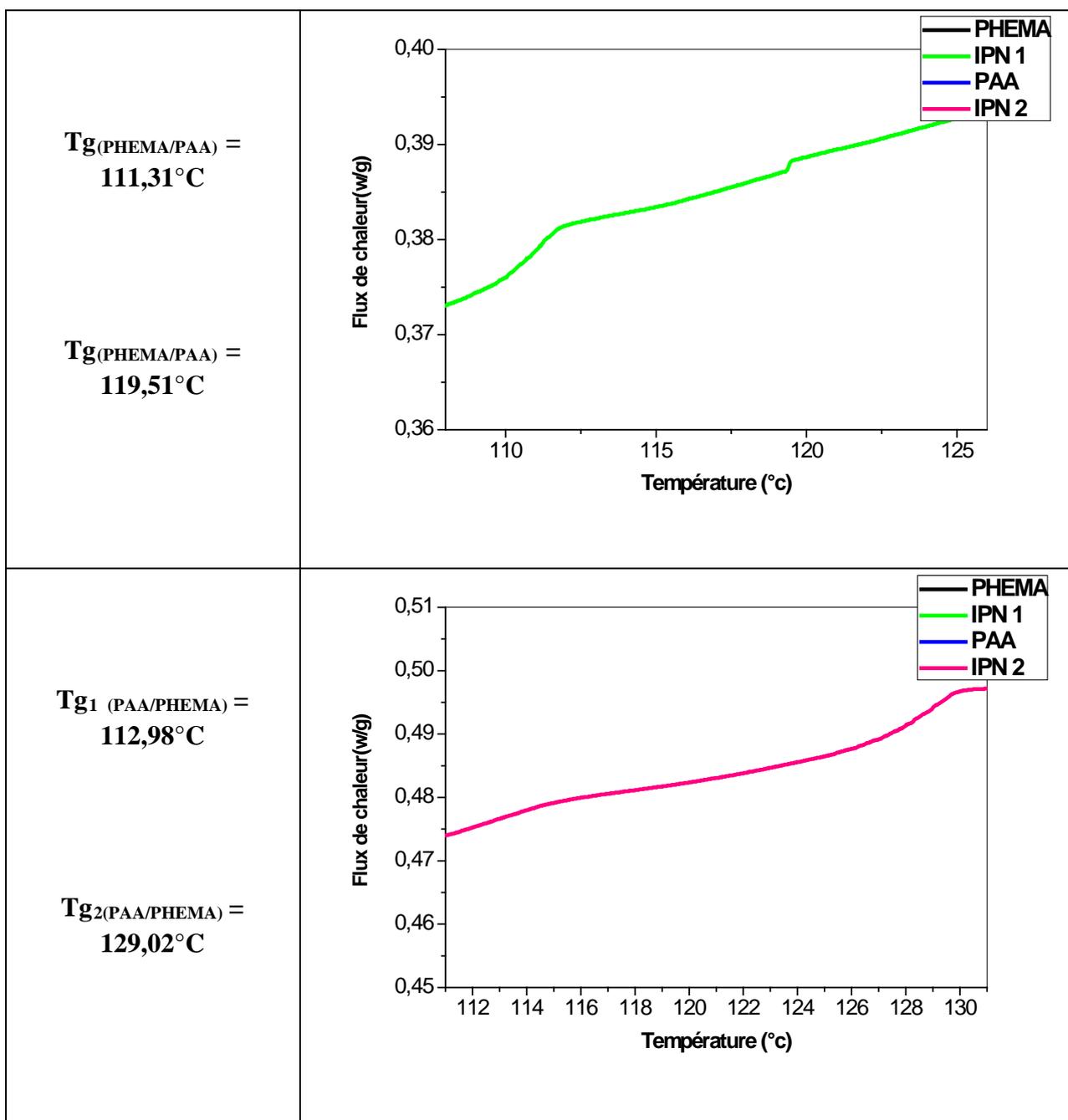


Figure III.19: Les thermogrammes des réseaux de polymères (PAA et PHEMA) et réseaux interpénétrés de polymère (IPN1 et IPN2)

Le tableau donne les valeurs de transition vitreuse pour les différents échantillons après avoir effectué des agrandissements (zoom) dans les zones de transition

Tableau III-3: les transitions vitreuses des réseaux étudiés.

Température vitreuse	Transition vitreuse
<p>$T_{g(PHEMA)} = 136,93^{\circ}\text{C}$</p>	 <p>The graph displays the heat flux (w/g) as a function of temperature (°C) for PHEMA. The y-axis ranges from 0,3548 to 0,3554 w/g, and the x-axis ranges from 136,96 to 137,02 °C. A sharp increase in heat flux is observed at approximately 136,93 °C, indicating the glass transition. The legend identifies the curves for PHEMA (black), IPN 1 (green), PAA (blue), and IPN 2 (magenta).</p>
<p>$T_{g(PAA)} = 92,46^{\circ}\text{C}$</p>	 <p>The graph displays the heat flux (w/g) as a function of temperature (°C) for PAA. The y-axis ranges from 0,37 to 0,40 w/g, and the x-axis ranges from 89 to 97 °C. A sharp increase in heat flux is observed at approximately 92,46 °C, indicating the glass transition. The legend identifies the curves for PHEMA (black), IPN 1 (green), PAA (blue), and IPN 2 (magenta).</p>



La figure présente les thermo grammes des réseaux de polymères (PAA et PHEMA) et réseaux interpénétrés de polymère (IPN1 et IPN2), on distingue une transition vitreuse à 136,93°C pour le réseau PHEMA et à 92,46°C pour le réseau PAA.

Dans le cas des IPNs on observe bien deux transitions vitreuses : l'existence de deux transitions bien distinctes constitué un critère positif d'incompatibilité [14]. Dans notre cas on a formation d'un IPN séquentiel à partir de deux réseaux distincts.

Pour l'IPN1 on distingue une transition vitreuse à 111,31°C et une deuxième à 119,51°C : ces températures sont confinées entre la $T_{g(\text{PHEMA})}$ et $T_{g(\text{PAA})}$, mais ils sont proches de $T_{g(\text{PAA})}$ car le PAA présente la plus grande proportion du réseau interpénétré (75%).

Pour l'IPN2 comme dans le cas précédent, on distingue une transition vitreuse à 112,98°C et une deuxième à 129,02°C : ces températures sont confinées entre la $T_{g(\text{PHEMA})}$ et $T_{g(\text{PAA})}$, mais ils sont proches de $T_{g(\text{PHEMA})}$ car le PHEMA présente la plus grande proportion du réseau interpénétré (87,5%).

V Etude de vieillissement thermique

V.1 Introduction :

Dans les conditions d'utilisation, les matériaux polymères subissent différents types d'agressions, au premier rang desquelles on peut citer l'action de la température qui provoque généralement leur dégradation.

V.2 Principe de l'étude:

L'étude du vieillissement thermique est effectuée par l'exposition de l'échantillon à une température élevée dans une étuve. La température est maintenue constante pendant un temps déterminé. La configuration structurale des molécules subit une lente et irréversible évolution en fonction de la température. Elle peut résulter de la superposition de mécanismes provenant du vieillissement physique et de réactions chimiques. Si la température est très élevée il y'a décomposition des macromolécules par scission des liaisons primaires [15].

V.3 Méthodologie et matériel utilisé :

L'étude de vieillissement consiste à placer les échantillons étudiés dans une étuve à une température constante de 100°C pendant une durée d'une (1) heure et on analyse les modifications structurales à l'aide de la spectroscopie infrarouge (FTIR).

V.4 Résultats et discussion :

Les figures III.20, III.21, III.22 et III.23 représentent les spectres infrarouge avant et après le vieillissement des réseaux de polymères (PHEMA et PAA) et des réseaux interpénétrés de polymère IPN1 et IPN2 pour une période de une heure.

- *PHEMA*

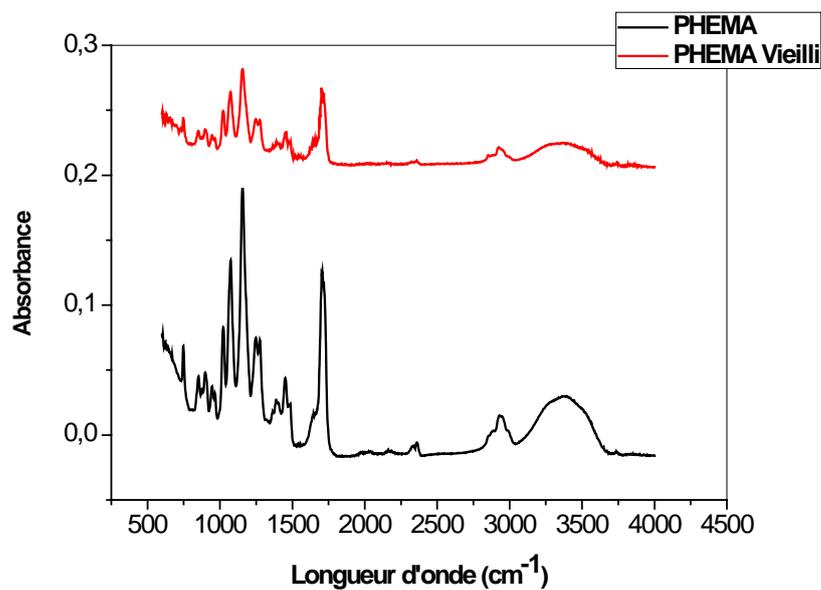


Figure III.20 : Les spectres infrarouges avant et après le vieillissement de réseaux de polymère (PHEMA)

- *PAA*

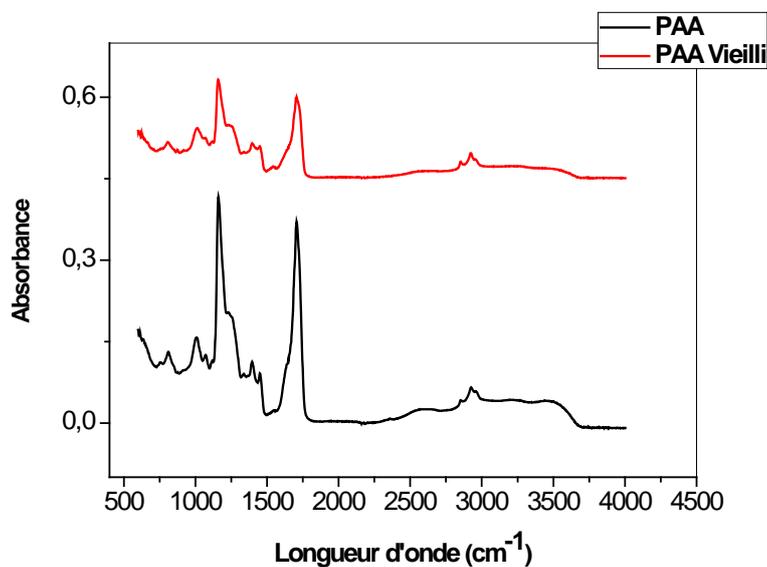


Figure III.21: Les spectres infrarouges avant et après le vieillissement de réseaux de polymère (PAA)

- *IPN1 : PHEMA/PAA*

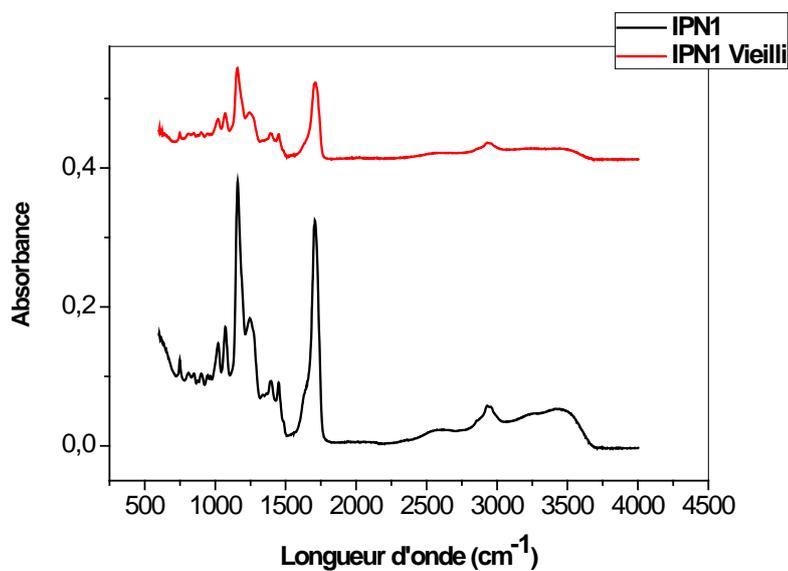


Figure III.22: Les spectres infrarouges avant et après le vieillissement d'IPN1

- *IPN2: PAA/PHEMA*

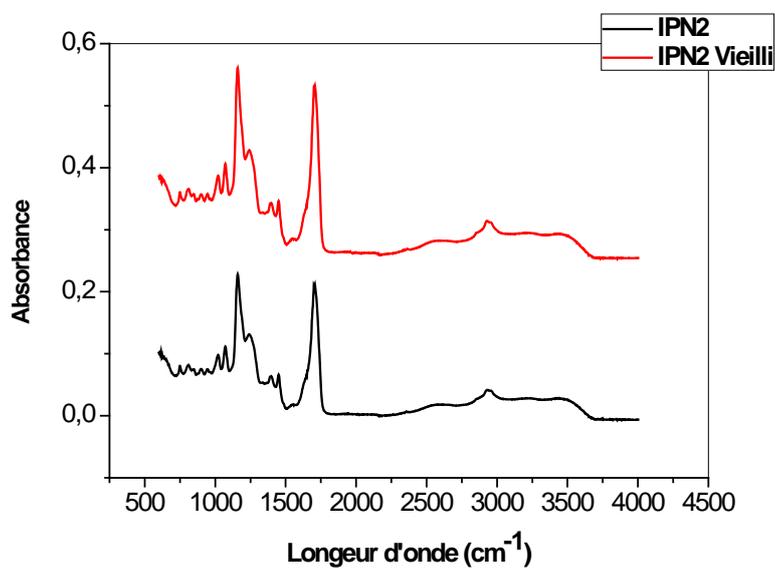


Figure III.23: Les spectres infrarouges avant et après le vieillissement d'IPN2

En spectroscopie d'absorption Infrarouge la liaison O-H de l'eau (H₂O) se manifeste par une bande d'absorption forte et large de 3200cm⁻¹ à 3400cm⁻¹ [16]. Cette bande est bien visible dans notre cas. Après l'échauffement dans l'étuve pendant une heure sous une température de 100 °C, on remarque une diminution de ce pic mais des autres bandes (1000 cm⁻¹ et 1700cm⁻¹). On peut expliquer ça par le fait que les échantillons obtenus contiennent de l'eau provenant du lavage : il reste piégé dans le réseau du polymère en lui donnant une certaine flexibilité. Donc après

L'échauffement le réseau devient plus rigide et les bandes de vibrations montrent une diminution de leur intensité puisque les molécules d'eau se sont évaporées.

Références de Chapitre III

- [1] F. Z. Elouali , U .Maschke, *Macromol. Symp.* 303, 71–77, (2011)
- [2]] M. Ansarian, A. Chapiro et Z. Mankowski, *Europ. Polymer Journal*, V o l 17, pp, 823 to 838, 1981
- [3] C. Monir, *Rapport Final du studienarbeit*, Laboratoire de Transformation et de vieillissement des polymères, ENSAM, Paris, (2000).
- [4] R.F. Fedors, *Polymer Engineering and Science*, 14 2,147-154 (1974).
- [5] Y. Meghraoui, *Mémoire de magister* de l'Université de Tlemcen (2005).
- [6] K. Boudraa, *Mémoire de magister* de l'Université de Tlemcen (2006).
- [7] D.W. Van Krevelen, *Properties of polymers*, Ed. Elsevier, New-York 412 (1990).
- [8] A.R. Berens, *Polymer*, 18 (1977) 697.
- [9] K. E .Boudraa , Magister en physique, Université Abou Bakr Belkaid de Tlemcen,(2006)
- [10] S. Hamri, *Mémoire de magister* de l'Université de Tlemcen (2009).
- [11] Y. H. Bendahma, *Mémoire de magister* de l'Université de Tlemcen (2010).
- [12] C. Tanford, *Physical Chemistry of Macromolecules*, John Wiley, London, 1961, Chapitre 4.
- [13] S. D. Heavin, B. M. Fung, *SPIE*, 13, 35, (1991).
- [14] J.L.Harary ,L.Monnerie, Chapitre II, *Initiation à chimie et à la physico-chimie macromoléculaires*,volume 6, Mélange de polymères,Ed : Gfp ,1985
- [15] P. Combette, I. Ernoult, *physique des polymères*, structure, fabrication, emploi ,press internationales polytechnique, (2005).
- [16] T. Richard, *Thèse de doctorat* de l'Université de Paris-Sud XI(2000).

CONCLUSION GENERALE

Conclusion Générale

Dans ce travail nous avons élaboré de nouveaux matériaux de type RIP (réseaux interpénétrés de polymère ou IPN en anglais) constitué de deux réseaux à base de deux monomères (HEMA et AA). Nous avons décrit les étapes de l'élaboration par la technique de photo-polymérisation UV.

La caractérisation de ces matériaux a été faite par :

-la technique de spectroscopie IR qui permet de suivre la réaction de polymérisation de deux réseaux réticulés PHEMA et PAA, en déterminant le taux de conversion de chaque réseau réticulé ; nous avons aussi comparé les spectres IR de IPNs obtenus par rapports aux réseaux réticulés simples.

-La DSC qui permet de déterminer les différentes températures vitreuses (Tg).

-Le comportement de ces matériaux dans les deux solvants (propan-2ol, l'eau) a été étudié par le suivi de la cinétique du gonflement pour les réseaux réticulés simples (PHEMA et PAA), et les IPNs formés (PHEMA/PAA),(PAA/PHEMA); les résultats expérimentaux de gonflement montrent une bonne corrélation avec la méthode de prédictive de la solubilité de Fedors.

Le résultat le plus remarquable est que le réseau à base (PAA) ainsi que l'IPN à base (PHEMA/PAA) où le PAA est majoritaire montre le taux de gonflement le plus important.

En perspective on peut développer cette étude en choisissant d'autres solvants et faire varier des paramètres tels le pH, la température,etc ...

Les applications de ce type de matériau sont prometteuses à cause de leur biocompatibilité.

RESUME

Des réseaux réticulés et des réseaux interpénétrés de polymères à base des monomères : 2-Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate (HEMA) et Acide acrylique(AA) ont été élaborés par photopolymérisation par rayonnement UV en présence de le 1.6-Hexanediol diacrylate (HDDA) en tant qu'agent de réticulation et le 2-hydroxy 2-méthylpropiophénone (DAROCUR 1173) comme photo-initiateur. Les données des structures chimiques des échantillons obtenus et leur cinétique de réaction de photo-polymérisation sont déterminés par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Les propriétés thermo-physiques des réseaux sont analysés par calorimétrie différentielle. Le comportement de gonflement des réseaux dans deux solvants isotropes (l'eau et propan-2-ol) est étudié en fonction temps.

Mots-clés : photo-polymérisation, réseaux réticulés, réseaux interpénétrés de polymères, cinétique, gonflement.

ABSTRACT

Crosslinked networks and interpenetrating networks of polymers based on the monomers: 2-hydroxy-ethyl-methyl-acrylate (HEMA) and acrylic acid (AA) were prepared by UV photopolymerization in the presence of 1,6-hexanediol diacrylate (HDDA) as a crosslinking agent and 2-hydroxy-2-methylpropiophenone (DAROCUR 1173) as a photoinitiator. The data of the chemical structures of the samples obtained and their kinetics of photo-polymerization reaction are determined by Fourier transform infrared spectroscopy. The thermo-physical properties of the networks are analyzed by differential calorimetry. The swelling behavior of the networks in two isotropic solvents (water and propan-2-ol) is studied as a function of time.

Keywords: photopolymerization, cross-linked networks, interpenetrating polymer networks, kinetics, swelling

ملخص

الشبكات المتشابكة والشبكات المتداخلة للبوليمرات القائمة على المونومرات: هيدروكسي اتيل ميتاكريلات وحمض الأكريليك بواسطة بلمرة ضوئية للأشعة فوق البنفسجية في وجود هيكسان ديول ديتركريلات كعامل مشابك و 2-هيدروكسي-2-ميثيل بروبيوفينون كمؤشر ضوئي. يتم تحديد بيانات التركيب الكيميائي للعينات المتحصل عليها وحركية تفاعل البلمرة الضوئية عن طريق التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء من فورييه. يتم تحليل الخصائص الفيزيائية الحرارية للشبكات عن طريق الكالوري التفاضلي. يتم دراسة سلوك التورم في الشبكات في اثنين من المذيبات المتناحية (الماء والبروبان 2-أول) بدلالة الوقت.

الكلمات المفتاحية: البلمرة الضوئية، والشبكات المتقاطعة، والشبكات البوليمرية المتداخلة، والحركية، والتورم