



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



UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique des Polymères

Par :

Melle KEFIF Yousra

Sur le thème

Etude de l'influence de la masse macromoléculaire du polyéthylène-glycol sur les propriétés thermo-mécaniques de poly- Hydroxyl- Ethyle-Méthacrylate

Soutenu publiquement le 05 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr HAMRI Salah

Melle BOURICHE Amina

Mme HADJOU BELAID Zakia

MRA

MCB

MCA

C.R.A.P.C

Université de Tlemcen

Université de Tlemcen

Président

Examinatrice

Encadrante

Année Universitaire : 2022 ~ 2023

REMERCIEMENT

Je tiens tout d'abord à remercier Allah tout puissant et miséricordieux, de m'avoir donné la volonté et la force pour terminer ce projet de fin d'études.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM à la faculté des sciences de l'université Abou bakr Belkaid Tlemcen, sous la direction de Madame **HADJOU BELAID ZAKIA**, Maitre de conférences classe A à l'université de Tlemcen, je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements pour ses précieux conseils, encouragements, sa disponibilité, et son aide tout au long de la réalisation de ce travail.

J'exprime toute ma reconnaissance envers Monsieur **HAMRI SALAH**, maitre de recherche classe (PTAPC Tlemcen) A Plateau Technique du centre d'analyse Physico- Chimiques (C.R.A.P.C) d'avoir accepté de présider ce jury de mémoire et d'avoir pris le temps de lire ce travail.

Mes remerciements aux membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie vivement Mademoiselle **BOURICHE AMINA**, maitre de conférence classe B à l'université de Tlemcen, pour avoir acceptée de participer à ce jury de soutenance et de donner son précieux temps pour examiner ce travail.

Mes remerciements à mes enseignants qui ont contribué à notre formation et au personnel de notre département.

Je remercie également Monsieur **BENABDELLAH SID AHMED**, Ingénieur de Laboratoire LRM pour son soutien et son aide précieux.

Enfin, un merci particulier à tous ce qui m'ont soutenu de près ou de loin par leurs soutiens et encouragements.

Merci

DEDICACES

Ce modeste travail est dédié à:

Mes chers parents qui m'ont soutenu tout au long de mon parcours et dont tous les sacrifices justifient à eux seuls ma ténacité à achever ce projet et à avoir travaillé avec autant d'acharnement.

A tous les enseignants qui m'ont transmis des connaissances depuis ma première année de Licence jusqu'à la deuxième année de Master.

A mes sœurs Selma, Faiza et Malak pour leur Amour sans lequel aucun projet n'eut pu aboutir.

A tous mes amis et mes collègues sans exception.

A toute la promotion physique des Polymères 2022/2023 que je leurs souhaite un bon avenir.

Et à toute personne qui ne cesse de se battre pour réaliser ses buts.

Sommaire

Remerciement**Dédicaces****Liste des figures****Liste des tableaux****Liste des abréviations****Introduction Générale**

Références bibliographiques.....	4
----------------------------------	---

Chapitre I : Etude Bibliographique

I. Généralités sur les matériaux composites à base de polymères.....	6
--	---

I.1. Historique sur les matériaux composites.....	6
---	---

I.2. Définition des matériaux composites.....	6
---	---

I.3. Constituants des matériaux composites.....	7
---	---

I.3.1. Le renfort.....	7
------------------------	---

I.3.2. La matrice.....	9
------------------------	---

I.3.3. Les charges.....	10
-------------------------	----

I.3.4. Les additifs.....	11
--------------------------	----

I.4. Procédés d'élaboration.....	11
----------------------------------	----

I.4.1. Moulage au contact.....	11
--------------------------------	----

I.4.2. Moulage par projection simultanée.....	12
---	----

I.4.3. Moulage sous vide.....	12
-------------------------------	----

I.4.4. Moulage par projection de résine.....	13
--	----

I.4.5. Moulage par centrifugation.....	13
--	----

II. Matériaux composites à base de pHEMA et leurs applications.....	13
---	----

II.1. Historique.....	13
-----------------------	----

II.2. Définition de HEMA (Hydroxy-Ethyl-MethAcrylate).....	14
--	----

II.3. Applications.....	15
-------------------------	----

II.3.1. Domaine médicale.....	15
-------------------------------	----

II.3.2. Domaine pharmaceutique.....	15
-------------------------------------	----

II.3.3. Domaine industrielle.....	16
-----------------------------------	----

III. Généralités sur les hydrogels	17
--	----

III.1. Définition	17
-------------------------	----

III.2. Formation des hydrogels.....	18
-------------------------------------	----

III.3. Propriétés des hydrogels	18
---------------------------------------	----

III.4. Facteurs influençant les propriétés physico-chimiques des hydrogels.....	19
---	----

III.5. Applications	19
---------------------------	----

Références bibliographiques.....	21
----------------------------------	----

Chapitre II : Matériaux et techniques de caractérisation

I. Matériaux utilisés	25
-----------------------------	----

I.1. Monomère	25
---------------------	----

I.2. Additif	25
--------------------	----

I.3. Photo-amorceur	26
---------------------------	----

I.4. L'Agent réticulant	27
-------------------------------	----

II. Elaboration des matériaux utilisés	27
--	----

II.1. Préparation des mélanges.....	27
-------------------------------------	----

II.2. La Photo-polymérisation.....	29
II.2.1. Appareillage.....	29
II.2.2 Principe de la réaction de photo-polymérisation.....	30
II.3. Etude de gonflement des composites.....	31
II.3.1. Dispositif utilisé.....	31
II.3.2. Technique de gonflement utilisée.....	31
II.3.3. Mesure du taux de gonflement.....	31
III. Techniques d'analyses	31
III.1. Analyse spectroscopique à transformée de Fourier (FTIR)	31
III.1.1. Introduction	31
III.1.2. Principe	32
III.2. L'analyse Calorimétrique Différentielle (DSC).....	33
III.2.1. Définition.....	33
III.2.2. Principe	34
III.2.3. Programme d'analyse DSC.....	35
III.3. Analyse Dynamique Mécanique DMA.....	35
III.3.1. Définition.....	35
III.3.2. Principe.....	36
III.3.3. Programme d'analyse DMA	37
III.4. Analyse par Rhéologie	37
III.4.1. Définition.....	37
III.4.2. Principe	38
Références bibliographiques.....	40
Chapitre III : Résultats et Discussions	
I. Caractérisation par Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	43
I.1. Caractérisation des produits purs.....	43
I.1.1. Caractérisation du HEMA	43
I.1.2. Caractérisation des additifs PEG-400 et PEG-6000	44
I.2. Caractérisation des mélanges HEMA/PEG avant et après polymérisation.....	46
I.2.1. Caractérisation des mélanges HEMA/PEG400.....	46
I.2.2. Caractérisation des mélanges HEMA/PEG6000.....	50
II. Caractérisation par Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC) des mélanges HEMA/PEG-6000.....	53
III. Caractérisation par Analyse Dynamique Mécanique DMA.....	54
V. Etude de gonflements des matériaux composite à base de HEMA et de PEG-6000.....	61
VI. Etude rhéologique des hydrogels à base de (HEMA/PEG-6000).....	65
Conclusion Générale	70

Liste des Figures

Figure I.1 : Matériau composite	7
Figure I.2 : Types de renfort	8
Figure I.3 : Différentes familles de matrice.....	10
Figure I.4 : Principe du moulage au contact.....	11
Figure I.5 : Principe du moulage par projection simultanée.....	12
Figure I.6 : Moulage sous vide.	12
Figure I.7 : Principe de moulage par injection de résine.....	13
Figure I.8 : Principe de moulage par centrifugation.....	13
Figure I.9 : Des pansements pour brûlures.....	15
Figure I.10 : Les lentilles de contact.....	15
Figure I.11 : Supports de médicaments à libération contrôlée.....	16
Figure I.12 : Les plastiques.....	17
Figure I.13 : Matériau adhésif.....	17
Figure I.14 : Les hydrogels.....	18
Figure I.15 : Pansement.....	20
Figure I.16 : Muscles artificiels.....	20
Figure II.1 : Structure chimique du L'Hydroxy-éthyl-méthacrylate (HEMA).....	25
Figure II.2 : Structure chimique du Polyéthylène glycol (PEG).....	26
Figure II.3 : Structure chimique du 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one.....	27
Figure II.4 : Structure chimique de l'agent réticulant HDDA.....	27
Figure II.5 : Balance analytique.....	27
Figure II.6 : Agitateur mécanique.....	29
Figure II.7 : -a- Dispositif de photo-polymérisation UV -b - Moule en téflon.....	29
Figure II.8 : Pastilles obtenues après 30 minutes de polymérisation.....	30
Figure II.9 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....	32
Figure II.10 : Photographie de la machine DSC Q2000.....	33
Figure II.11 : Schéma de principe de fonctionnement de la DSC.....	34
Figure II.12 : Le cycle thermique pour l'étude par DSC.....	35
Figure II.13 : DMA Q800 TA instrument.....	37
Figure II.14 : Rhéomètre Discovery Hybrid DHR2.....	39
Figure III.1 : Spectre FTIR de la matrice HEMA à l'état initial et l'état final.....	44
Figure III.2 : Spectre FTIR de PEG-400 et PEG-6000 pur.....	45
Figure III.3 : Spectre FTIR de la matrice HEMA/ PEG400 (99.5/0.5Wt.%) avant et après polymérisation.....	47
Figure III.4 : Spectre FTIR de la matrice HEMA/ PEG400 (99/1Wt.%) avant et après polymérisation.....	47
Figure III.5 : Spectre FTIR de la matrice HEMA/ PEG400 (95/5Wt.%) avant et après polymérisation.....	48
Figure III.6 : Spectre FTIR de la matrice HEMA/ PEG400 (90/10Wt.%) avant et après polymérisation.....	48
Figure III.7 : Spectre FTIR des composites HEMA/PEG après polymérisation pour des	

concentrations variables en PEG-400 avec un zoom de la bande d'absorption 1637 cm^{-1}	49
Figure III.8 : Spectre FTIR de la matrice HEMA/PEG6000 (99/1Wt.%) avant et après polymérisation.....	50
Figure III.9 : Spectre FTIR de la matrice HEMA/ PEG6000 (95/5Wt.%) avant et après polymérisation.....	51
Figure III.10 : Spectre FTIR de la matrice HEMA/ PEG6000 (90/10Wt. %) avant et après polymérisation.....	51
Figure III.11 : Spectre FTIR des composites HEMA/PEG-6000 après polymérisation pour des concentrations variable en PEG-6000 avec un zoom de la bande d'absorption 1637 cm^{-1}	52
Figure III.12 : Thermogramme DSC du composite pHEMA/PEG-6000.....	54
Figure III.13 : Module de conservation E' en fonction de la température du composite HEMA/PEG-400.....	56
Figure III.14 : Module de conservation E' en fonction de la température du composite HEMA/PEG-6000.....	56
Figure III.15 : Module de perte E'' en fonction de la température du composite HEMA/PEG-400.....	58
Figure III.16 : Module de perte E'' en fonction de la température du composite HEMA/PEG-6000.....	58
Figure III.17 : $\text{Tan}\delta$ en fonction de la température du composite HEMA/PEG-400.....	60
Figure III.18 : $\text{Tan}\delta$ en fonction de la température du composite HEMA/PEG-6000.....	60
Figure III.19 : Etude de gonflement par la masse normalisée du réseau de poly (HEMA/PEG-6000) en fonction du temps.....	62
Figure III.20 : Comportement du taux gonflement du réseau de poly (HEMA/PEG-6000) en fonction du temps	63
Figure III.21 : Comportement du dégonflement du réseau de poly (HEMA/PEG-6000) en fonction du temps, -a- avec calcul de la masse normalisée et -b- avec calcul du taux de dégonflement.....	64
Figure III.22 : Cinétique de gonflement et de dégonflement du réseau de HEMA/PEG6000 (99/1 Wt.%) à température ambiante 22°C	65
Figure III.23 : Module élastique G' en fonction de la fréquence angulaire du composite HEMA/PEG-6000 à l'état hydrogel.....	66
Figure III.24 : Module visqueux G'' en fonction de la fréquence angulaire du composite HEMA/PEG-6000 à l'état hydrogel.....	68
Figure III.25 : La viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire du composite HEMA/PEG-6000 à l'état hydrogel.....	69

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Les caractéristiques moyennes des fibres et renforts.....	9
Tableau I.2 : Propriétés mécaniques des résines.....	10
Tableau I.3 : Les propriétés du HEMA.....	15
Tableau II.1 : Les propriétés caractéristiques de hydroxy-éthyl-méthacrylate HEMA..	25
Tableau II.2 : Les propriétés caractéristiques de polyéthylène glycol PEG.....	26
Tableau II.3 : Mélanges préparés avec le PEG-400 et le PEG-6000.....	28
Tableau III.1 : Table d'attribution du HEMA.....	43
Tableau III.2 : Table d'attribution du PEG.....	46
Tableau III.3 : Taux de conversion des composites HEMA/PEG-400.....	49
Tableau III.4 : Taux de conversion des composites HEMA/PEG-6000.....	52
Tableau III.5 : La température de transition vitreuse Tg et la capacité calorifique des composites HEMA/PEG-6000 en fonction de la masse en PEG.....	53
Tableau III.6 : La température de transition vitreuse des composites HEMA/PEG-400 trouvée par la DMA.....	61
Tableau III.7 : La température de transition vitreuse des composites HEMA/PEG-6000 trouvée par la DMA.....	61

Liste des abréviations

PAN : Poly AcétoNitrile

HR : Haut Résistance

HM : Haut Module

RTM : Résine Transfert Molding

HEMA : Hydroxy-Ethyl-MethAcrylate

pHEMA : poly-Hydroxy-Ethyl-MethAcrylate

ATRP : Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome

PEG : Polyéthylène Glycol

Darocur : 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propane-1-one

HDDA : 1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate

FTIR : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

DSC : Analyse Différentielle Calorimétrique

DMA : Analyse Dynamique Mécanique

T_g : Température de transition vitreuse

M_w : Masse moléculaire moyenne en poids

M_n : Masse moléculaire moyenne en nombre

M_t : La masse du réseau gonflé à l'instant t

M₀ : La masse du réseau à l'état initial

A : absorbance

I₀ : Intensité incidente

I_t : Intensité transmise par l'échantillon

Introduction générale

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 [1]. Parmi ces matériaux, on cite l'intérêt de polymère hydroxyl-éthyle-méthacrylate (HEMA). Ce monomère est très utilisé dans l'industrie des polymères pour la fabrication des divers polymères, copolymères et composites [2]. Il présente plusieurs avantages intéressants tels que sa capacité à se polymériser rapidement, à former des polymères avec une bonne stabilité chimique et thermique, et à se dissoudre facilement dans une variété de solvants organiques [3].

En particulier, les polymères à base de l'HEMA sont souvent utilisés dans les applications biomédicales en raison de leur biocompatibilité et de leur capacité à être facilement modifiés pour répondre aux besoins spécifiques de plusieurs applications [4].

Le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA) est un monomère fonctionnel important qui est largement utilisé dans la fabrication des lentilles de contact souples et d'autres applications en médecine, matériaux dentaires et dans le domaine pharmaceutique [5,6]. Ce monomère présente une certaine rigidité qui empêche l'utilisation de ce produit dans ces applications à l'état visqueux ou hydrogel. Pour cette raison le HEMA se trouve généralement comme matrice dans plusieurs types de composites où il est nécessaire d'ajouter un plastifiant [7,8].

Dans notre travail nous avons utilisé le polyéthylène glycol (PEG) comme plastifiant de la matrice pHEMA en raison de sa biocompatibilité et de ses propriétés mécaniques supérieures. Le PEG est un polymère couramment utilisé dans diverses applications industrielles et biomédicales [8,9]. Il est connu pour ses propriétés hydrophiles et sa capacité à former des complexes avec des biomolécules [10].

L'objectif de cette étude est d'optimiser l'influence de la masse moléculaire moyenne en poids du polyéthylène glycol (PEG) ainsi son pourcentage massique sur les propriétés thermomécaniques d'un composite à base d'HEMA. L'ajout de PEG à la matrice HEMA peut améliorer les propriétés physiques et mécaniques du matériau résultant [11].

Plusieurs techniques ont été utilisées pour décrire les propriétés caractéristiques des composites élaborés : la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), l'Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC), l'Analyse Dynamique Mécanique (DMA) et le rhéomètre.

Introduction générale

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

- Le premier chapitre est consacré à une recherche bibliographique dans laquelle on présente premièrement des généralités sur les matériaux composites à base de polymères (leur historique, leur définition, leur structure, leurs composants et leurs procédés d'élaboration). En deuxième lieu, on présente des généralités sur les matériaux composites à base pHEMA (leur historique, leur définition et leurs applications). Ensuite, on va présenter des généralités sur les hydrogels (leur définition, leur formation, leurs propriétés et leurs applications).
- Dans le second chapitre, on présente les différents matériaux utilisés pour préparer nos composites de type HEMA/PEG, sa méthode d'élaboration ainsi que les différentes techniques d'analyses utilisées.
- Le troisième chapitre concerne la présentation et la discussion des résultats expérimentaux trouvés par diverses méthodes d'analyse effectuées sur nos matériaux composites HEMA/PEG.

Finalement, le manuscrit se conclut avec une synthèse générale de nos résultats et des perspectives.

Références bibliographiques

- [1] Palacios, A., Navarro, M. E., Barreneche, C., & Ding, Y. (2020). Hybrid 3 in 1 thermal energy storage system—Outlook for a novel storage strategy. *Applied Energy*, 274, 115024.
- [2] Srivastava, S. (2009). Co-polymerization of acrylates. *Designed monomers and polymers*, 12(1), 1-18.
- [3] Ghazinezhad, M., Bozorgian, A., & Gholami Dastnaei, P. (2022). A Review of Frontal Polymerization in the Chemical Industry. *International Journal of New Chemistry*, 9(4), 623-646.
- [4] Ullah, F., Othman, M. B. H., Javed, F., Ahmad, Z., & Akil, H. M. (2015). Classification, processing and application of hydrogels: A review. *Materials Science and Engineering: C*, 57, 414-433.
- [5] Robinson, K. L., Khan, M. A., de Paz Banez, M. V., Wang, X. S., & Armes, S. P. (2001). Controlled polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate by ATRP at ambient temperature. *Macromolecules*, 34(10), 3155-3158.
- [6] Rusu, L. C., Ardelean, L. C., Jitariu, A. A., Miu, C. A., & Streian, C. G. (2020). An insight into the structural diversity and clinical applicability of polyurethanes in biomedicine. *Polymers*, 12(5), 1197.
- [7] Nicholson, J. W., & Czarnecka, B. (2008). The biocompatibility of resin-modified glass-ionomer cements for dentistry. *Dental materials*, 24(12), 1702-1708.
- [8] Jin, L., Wang, T., Feng, Z. Q., Leach, M. K., Wu, J., Mo, S., & Jiang, Q. (2013). A facile approach for the fabrication of core-shell PEDOT nanofiber mats with superior mechanical properties and biocompatibility. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(13), 1818-1825.
- [9] Sarosi, C., Moldovan, M., Soanca, A., Roman, A., Gherman, T., Trifoi, A., ... & Chisnoiu, R. M. (2021). Effects of monomer composition of urethane methacrylate based resins on the C=C degree of conversion, residual monomer content and mechanical properties. *Polymers*, 13(24), 4415.
- [10] Harris, JM. (1992). Introduction to Biotechnical and Biomedical Application of Poly(Ethylene Glycol). *Poly(ethylene glycol) Chemistry Biotechnical and Biomedical Applications. Applied Biochemistry and Biotechnology*, 1-14.
- [11] Lin, C. C., & Anseth, K. S. (2009). PEG hydrogels for the controlled release of biomolecules in regenerative medicine. *Pharmaceutical research*, 26, 631-643.

Chapitre I

Etude Bibliographique

I. Généralité sur les matériaux composites à base de polymères

I.1. Historique sur les matériaux composites

Le plastique seul ne peut pas assurer la durabilité des applications structurelles. Le renforcement est nécessaire pour fournir la force et la rigidité [2]. En 1935, Owens Corning a introduit la première fibre de verre, lorsqu'elle est combinée avec des polymères plastiques, crée une structure extrêmement solide.

Ce fut le début des polymères renforcés de fibres tels que nous les connaissons aujourd'hui [1]. En 1945, plus de 7 millions de livres de fibres de verre étaient utilisées pour divers produits, les avantages des composites en particulier sa résistance à la corrosion, sont devenus connus du secteur public. La première coque de bateau commercial composite a été en 1946 [2]. Dans les années 1970, le marché de l'automobile a dépassé le marché maritime en tant que premier marché [36]. Les composites ont été utilisés pour la première fois dans des applications d'infrastructure en Asie et pour la première passerelle tout-composites a été installée à Aberfeldy, Ecosse, dans les années 1990, et le premier tablier de pont tout composite Véhicules a été intégré à Russell, au Kansas [20]. Les composites continuent de trouver des applications aujourd'hui, les nanomatériaux sont incorporés dans les fibres améliorées et les résines utilisées dans les nouveaux composites. La nanotechnologie a commencé à être utilisée dans la publicité au début des années 2000 [2]. Les matériaux composites offrent de nombreux avantages notables par rapport aux matériaux traditionnels grâce à leurs caractéristiques [3].

I.2. Définition des matériaux composites

Les matériaux complémentaires se combinent pour créer un matériau homogène supérieur et plus avancé que les composants individuels. C'est ce qu'on appelle un matériau composite. Un matériau composite est un mélange de deux matériaux (ou plus) de base, distincts à l'échelle macroscopique, ayant des propriétés physiques et mécaniques différentes. Ce mélange est effectué de manière à avoir des propriétés optimales, différentes et en général supérieures à celles de chacun des constituants. Un composite est constitué au moins d'une matrice et d'un renfort [35].

Les constituants sélectionnés (certains sont multifonctions) peuvent améliorer les propriétés suivantes : rigidité, résistance thermomécanique, tenue à la fatigue, résistance à la corrosion, étanchéité, tenue aux chocs, au feu, isolations thermique et électrique, allègement des

structures, maintenance réduite, conception de formes complexes et faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur et de la corrosion (sauf le carbone) [3].

I.3. Constituants des matériaux composites

En général les constituants principaux d'un matériau composite sont, le renfort, la matrice, les charges et les additifs. [5]

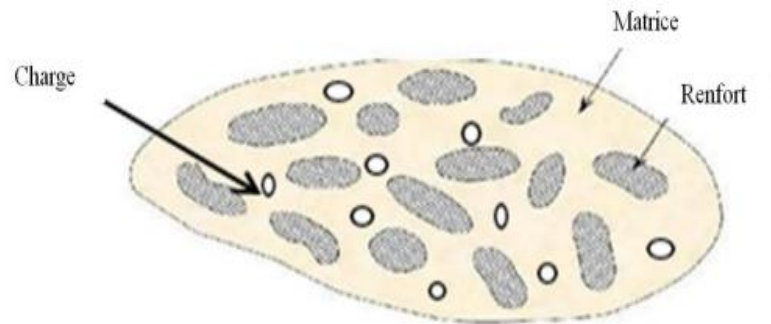


Figure I.1 : Matériau composite

I.3.1. Le renfort

Le renfort est le constituant qui confère au composite ses caractéristiques mécaniques : la rigidité, la résistance à la rupture, la dureté. Les caractéristiques recherchées pour les renforts sont de propriétés mécaniques élevées, une masse volumique faible, une bonne compatibilité avec les résines, une facilité de mise en œuvre, un faible coût [25].

a. Différents types de renfort

Les fibres trouvées dans les matériaux composites peuvent être achetées auprès des fabricants, ainsi que sur le marché à un prix abordable. Ces matériaux ont de bonnes propriétés mécaniques grâce à des renforts supplémentaires en métal et autres matériaux [21]. Certains d'entre eux sont disponibles sous différentes formes :

- ❖ Linéique (fils, mèches)
- ❖ Tissus surfaciques (tissus, mats)
- ❖ Multidirectionnelle (tresse, tissus complexes, tissage tri directionnel ou plus).

La figure I.2 répertorie les variétés de renforcement reconnues dans l'ordre dans lequel elles apparaissent [4].

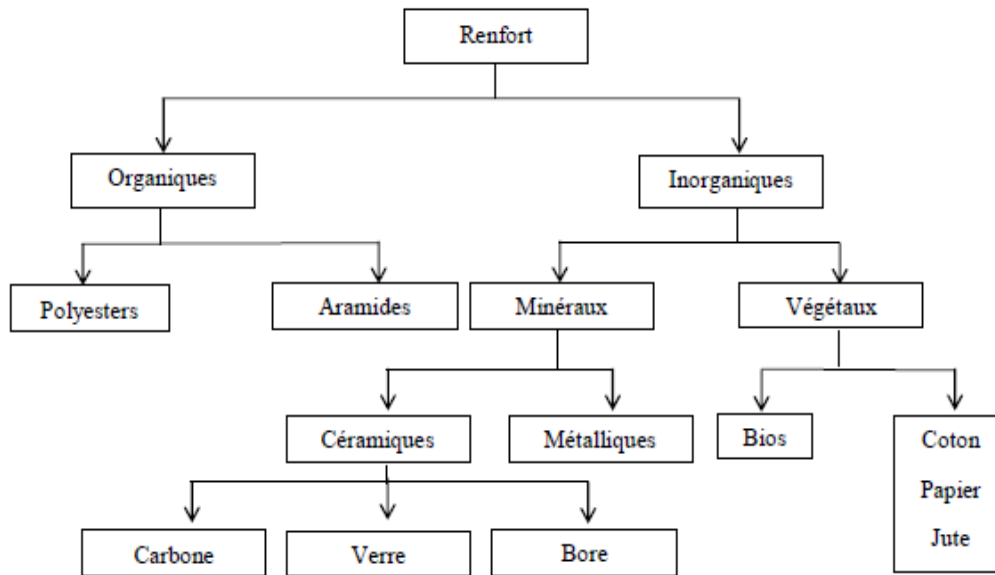


Figure I.2 : Types de renfort

b. Différentes natures de renfort

On distingue plusieurs natures de fibre :

✓ Fibre de carbone

Les fibres de carbone ont de très fortes propriétés mécaniques et elles sont fabriquées à partir d'un polymère de base appelé précurseur. Il est carbonisé à partir de fibre PAN (poly acétonitrile), c'est la fibre la plus utilisée dans les applications hautes performances [26]. Selon la température de combustion, il existe deux types de fibres :

- Fibres à haute résistance (HR) : pour une combustion de 1000 à 1500°C.
- Fibres à haut module (HM) : pour une combustion de 1800 à 2000°C.

✓ Fibre de verre

La fibre de verre est obtenue à partir de sable (silice) et d'additifs (alumine, carbonate de chaux, magnésie, bore...). Les fibres sont divisées en trois types [4] :

- E : pour les composites de grande diffusion et les applications courantes.
- R : pour les composites de hautes performances.
- D : pour la fabrication des circuits imprimés (propriétés diélectriques).

✓ Fibre d'aramide

Les fibres d'aramide, communément appelées KEVLAR®, sont issues de la composition chimique des aramides. Deux fibres aramides peuvent être trouvées avec des rigidités différentes [4] :

- Fibres bas module : pour câbles et gilets pare-balles.
- Fibres à haut module : utilisées pour renforcer les composites de hautes performances.
- ✓ **Fibre de bore**

Les fibres à haut module sont insensibles à l'oxydation à haute température et elles sont obtenues par dépôt en phase vapeur sur un substrat de tungstène.

c. Principales caractéristiques mécaniques des fibres de base

Les principales caractéristiques mécaniques des fibres de base sont résumées sur le tableau suivant [4] :

Renforts	Diamètre du filament (μm)	Masse volumique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Module d'élasticité longitudinal (Mpa)	Module de cisaillement (Mpa)	Coefficient de Poisson	Contrainte de rupture (traction) MPa	Allongement à rupture %	Coefficient de dilatation thermique $^{\circ}\text{C}^{-1}$
	d	?	E	G	?	s_r	A	a
Verre E	16	2 600	74 000	30 000	0,25	2 500	3,5	$0,5 \cdot 10^{-5}$
Verre R	10	2 500	86 000		0,2	3 200	4	$0,3 \cdot 10^{-5}$
Carbone HM	6,5	1 800	390 000	20 000	0,35	2 500	0,6	$0,08 \cdot 10^{-5}$
Carbone HR	7	1 750	230 000	50 000	0,3	3 200	1,3	$0,02 \cdot 10^{-5}$
Kevlar 49	12	1 450	130 000	12 000	0,4	2 900	2,3	$-0,2 \cdot 10^{-5}$
Bore	100	2 600	400 000			3 400	0,8	$0,4 \cdot 10^{-5}$
Silicate d'alumine	10	2 600	200 000			3 000	1,5	
Polyéthylène		960	100 000			3 000		

Tableau I.1 : Les caractéristiques moyennes des fibres et renforts.

I.3.2. La matrice

La matrice est un élément associatif et maintenable. Elle a pour principal but de transmettre les efforts mécaniques au renfort. Elle assure aussi la protection du renfort vis-à-vis des diverses conditions environnementales. Elle permet en outre de donner la forme voulue au produit réalisé.

a. Différentes natures de la matrice

Il existe plusieurs natures de la matrice dans un matériau composite, la figure I.3 présente les principales :

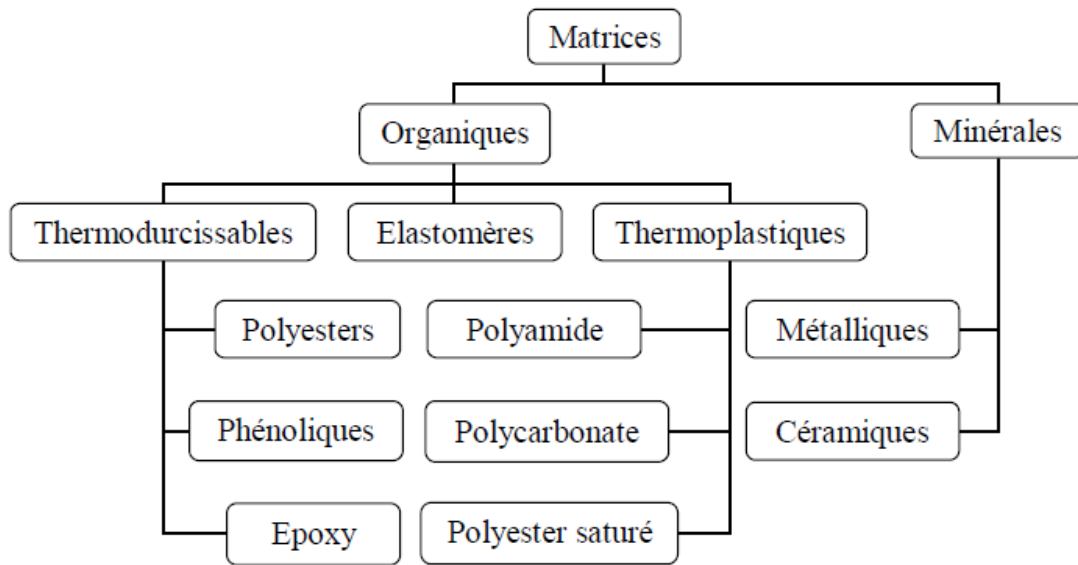


Figure I.3 : Différentes familles de matrice.

Comme on distingue deux types de résines [3] :

- Résines thermodurcissables : polymérisées selon la forme vouloir. Transformation irréversible.
- Résines thermoplastiques : thermoformage, durcissement en cours refroidir. Cette transformation est réversible.

b. Principales caractéristiques mécaniques des résines

Sur le tableau I.2 on a quelques propriétés mécaniques de quelques résines usuelles [3].

	Polyester	Epoxyde	Phénolique	Polyamide	Aluminium
ϵ_r en traction (%)	2 - 5	2 - 5	2.5	-	-
ρ (Kg/m ³)	1200	1100-1500	1200	1130	2630
σ_r en traction (MPa)	50 - 80	60 - 80	40	70	358
E en traction (GPa)	2.8 - 3.5	3 - 5	-	3	69

Tableau I.2 : Propriétés mécaniques des résines.

I.3.3. Les charges

On distingue deux types :

❖ Charges renforçantes

L'objet de l'incorporation de charges renforçantes est d'améliorer les caractéristiques mécaniques de la résine [5].

❖ Charges non renforçantes

Les charges non renforçantes ont pour rôle soit de diminuer le coût des résines en conservant les performances des résines, soit d'améliorer certaines propriétés des résines [5].

I.3.4. Les additifs

Les additifs se trouvent en faible quantité (quelques %) et interviennent comme [24] :

- Lubrifiants et agents de démoulage
- Pigments et colorants
- Agents anti-retrait
- Agents anti-ultraviolets
- Plastifiant

I.4. Procédés d'élaboration

I.4.1. Moulage au contact

Pour la fabrication manuelle de pièces en plastique thermodurcissable, à température ambiante et sans pression, les agents de renforcement sont déposés sur le moule et imprégnés d'une résine liquide, qui est accélérée et catalysée. Une fois le plastique durci, la pièce est retirée du moule avec des contours [4].

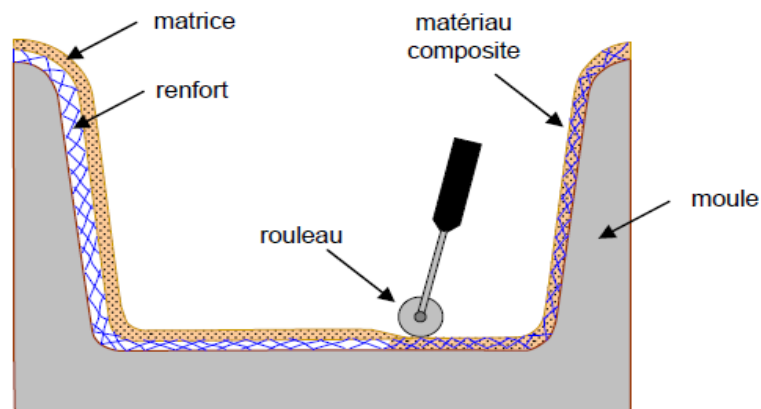


Figure I.4 : Principe du moulage au contact.

I.4.2. Moulage par projection simultanée

Le moulage est réalisé en projetant simultanément des fibres coupées et de la résine catalysée sur un moule. L'équipement à projeter se compose de machines pour couper les stratifiés et de pistolets pour projeter la résine et couper les fibres, l'ensemble de l'opération est actionné par de l'air comprimé. La couche de fibres imprégnées de résine est ensuite compactée et retirée gobelet rainuré à bulles [5].

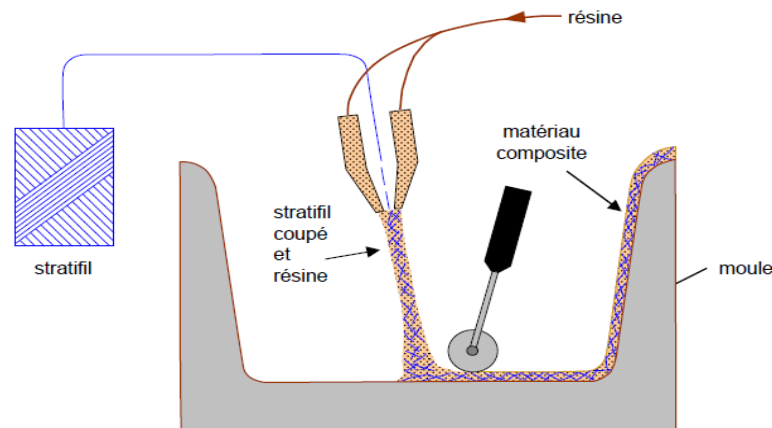


Figure I.5 : Principe du moulage par projection simultanée.

I.4.3. Moulage sous vide [5]

Le renfort est placé à l'intérieur du moule, puis on coule la matrice. Le contre-moule, recouvert d'une membrane assurant l'étanchéité (feuille de caoutchouc, nylon, etc.), est ensuite emboîté. Une pompe à vide crée une dépression à travers le moule et le contre-moule poreux, qui étalée débulle la résine. Ce procédé de moulage permet d'obtenir de bonnes qualités mécaniques, grâce à une proportion de résine uniforme et à une diminution des inclusions d'air.

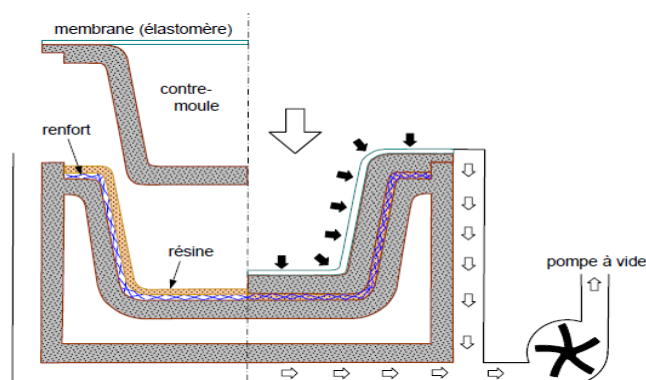


Figure I.6 : Moulage sous vide.

I.4.4. Moulage par projection de résine

Le moulage par projection de résine autrement dit moulage par injection de résine RTM (Résine Transfert Molding) est constitué par : Une nappe de fibre (tissus, mats) déposée dans un moule fermé étanche et la résine est injectée à basse pression [4].

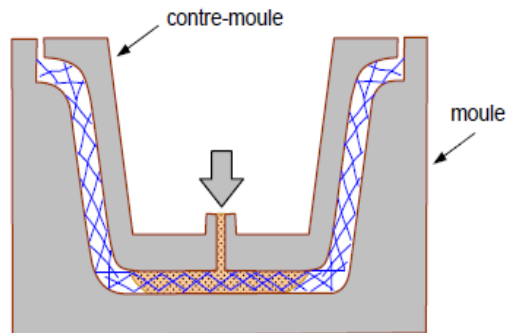


Figure I.7 : Principe de moulage par injection de résine.

I.4.5. Moulage par centrifugation

C'est un procédé de moulage limité aux enveloppes cylindriques. Le renfort et la résine sont déposés dans un cylindre chauffé tournant à grande vitesse. Ce processus d'élaboration nécessite un matériel de grande précision et un très bon équilibrage du moule [5].

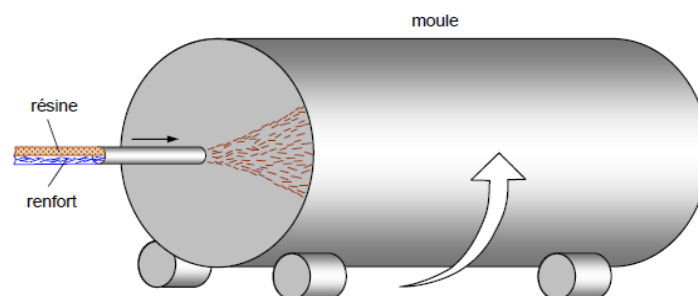


Figure I.8 : Principe de moulage par centrifugation.

II. Matériaux composites à base de pHEMA et leurs applications

II.1. Historique

La première synthèse de monomère HEMA a été réalisée vers 1925. Les résultats obtenus ont été appliqués avec grande réussite dans la fabrication des lentilles de contact souple [7].

La polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) a été découverte en 1995 [27]. Il s'agit d'une méthode polyvalente et utile pour la polymérisation contrôlée de nombreux monomères, notamment les acrylates comme l'HEMA. Cependant, nous avons récemment signalé que l'ATRP peut être utilisé pour polymériser efficacement l'HEMA dans des milieux protiques à température ambiante. Il en résulte de petits homopolymères uniformes quasi-mono dispersés avec un rapport Mw/Mn de 1,20 [10].

En 1999, le volume de production de HEMA était 15000 t/an au Japon et de 42000 t/an mondial. HEMA est utilisé industriellement comme monomère pour la synthèse de polymères [15].

II.2. Définition de HEMA (Hydroxy-Ethyl-MethAcrylate)

Le méthacrylate d'hydroxy éthyle (HEMA) désigne une substance chimique utilisée pour désensibiliser les structures dentinaires et fabriquer des polymères. Il s'agit d'un liquide clair et incolore avec une odeur caractéristique. Il gonfle facilement dans l'eau, doux, biologiquement compatible, suffisamment fort, stable, perméable au gaz, pas cher, et facile à produire [6]. Ces polymères soit hydrophile et ait un haut degré d'hydratation ; il n'est pas soluble dans l'eau (jusqu'à à 42% d'eau peut être absorbé par unité de masse de gel à base de HEMA légèrement réticulé) il est généralement ionique considéré comme gonflant uniquement dans l'eau, plutôt que soluble dans l'eau. Cependant, cette observation pourrait bien être liée à la présence de faibles niveaux de di méthacrylate [10]. Plusieurs rapports ont été publiés sur la synthèse de copolymères blocs à base de HEMA à structure contrôlée via la chimie de la polymérisation anionique, mais cette approche nécessite la protection de la fonctionnalité alcool [9].

Quelques propriétés clés du HEMA sont données sur le tableau I.3 [8] :

Nom complet	Méthacrylate de 2-Hydroxyéthyle
Formule moléculaire	$C_6H_{10}O_3$
Numéro CAS	868-77-9
Poids moléculaire	130,14
Apparence	Liquide incolore
Spectre infrarouge	Confirme la structure

Tableau I.3 : Les propriétés du HEMA

II.3. Applications

On peut trouver des applications du HEMA dans plusieurs domaines, on donne les plus intéressantes :

II.3.1. Domaine médicale

Le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA) a récemment reçu une grande attention en tant que polymère biocompatible pour synthétiser des matériaux biomédicaux tels que des implants artificiels, des pansements pour brûlures, des lentilles de contact, en raison de ses excellentes propriétés optiques. Le pHEMA a été principalement utilisé dans des applications ophtalmiques sous les noms génériques Etafilcon A et Vidicon A [8]. En outre, il a été examiné pour la libération contrôlée de protéines et de médicaments ingénierie du tissu cardiaque, régénération axonale dans les lésions de la moelle épinière, et remplacement des disques intervertébraux [28].

Il est aussi utilisé dans la pratique histologique (c'est-à-dire l'étude des tissus et cellules vivantes au niveau microscopique) [8].



Figure I.9 : des pansements pour brûlures. **Figure I.10** : les lentilles de contact.

II.3.2. Domaine pharmaceutique

Le HEMA permet une absorption rapide du principe actif, ce qui réduit le temps d'action d'un médicament [31]. Les compléments libèrent leurs principes actifs via des comprimés dispersibles, orodispersibles ou effervescents [32]. Certains médicaments utilisent l'absorption intestinale pour libérer leurs ingrédients actifs plus tard, ce qui entraîne alors un temps d'action plus long [12]. Après avoir traversé le système digestif, les comprimés ou les granu-

lés peuvent être décomposés par les lipases intestinales en un composé de type lipidique insoluble dans un acide. De plus, ils sont recouverts d'un film polymère imperméable à l'eau mais perméable aux solutions alcalines. Cela leur permet de libérer leur principe actif à un intervalle de temps précis, favorisent l'étalement de la libération du principe actif dans le temps afin de maintenir une concentration plasmatique efficace [12].



Figure I.11 : Supports de médicaments à libération contrôlée.

II.3.3. Domaine industrielle

- **Secteur de la construction**

Le polymère HEMA se trouve dans la fabrication des : colles, les vernis, les peintures des murs et des plafonds, les revêtements du sol, les portes, les conduites d'eau et l'assainissement. Il est également utilisé dans le coulis géotechnique dans les travaux de construction etc... [11].

- **Industrie de l'emballage**

On peut trouver des applications de HEMA dans la production des bouteilles, gainage de fils électrique, emballage ménager et boîtes à usage domestique etc [11].

- **Industrie électronique**

Il est utilisé comme déshydratant pour les microscopes électroniques [8].

- **Industrie textile**

Il se trouve aussi dans les : Vêtement, sacs, similicuir, fibres textiles naturelles et synthétiques, ski, non tissés [29].

- **Industrie chimique**

Dans l'industrie des revêtements, il peut être utilisé pour produire des revêtements à deux composants avec des résines époxy, des d'isocyanates et des résines de mélano formaldéhyde. Également utilisé dans l'industrie des tuyaux et des réservoirs [30].

- **Matériel de maison**

Il est utilisé pour : Meuble, vaisselle, accessoires et en industrie pour maintenir le matériel d'une violente collision [11].

- **Industrie pétrolière**

Dans l'industrie pétrolière, il peut être utilisé comme additif pour nettoyer les lubrifiants [8].



Figure I.12 : Les plastiques.



Figure I.13 : Matériau adhésif.

III. Généralités sur les hydrogels

III.1. Définition

Les hydrogels sont des réseaux tridimensionnels de polymères hydrophiles ayant la capacité d'absorber de très grande quantité d'eau ou de fluide biologique, sans se dissoudre et sans perdre leur structure [11]. Ils ont produit en reliant les chaînes polymères entre elles par des liaisons croisées, qui peuvent être des liaisons covalentes, des liaisons hydrogène ou des liaisons ioniques. Lorsque d'autres monomères sont mélangés avec le solvant utilisé pour lier les chaînes polymères, un hydrogel se forme [34]. A l'état final, les hydrogels peuvent absorber jusqu'à 80% de leur poids en eau. Ce sont des polymères insolubles dans l'eau et qui peuvent former des gels. Les gels aqueux respectueux de l'environnement et adaptables sont appelés gels aqueux "intelligents" ou "flexibles" [17]. Ils ont un degré élevé de flexibilité et peuvent être utilisés avec de nombreux autres produits.

Au cours de la dernière décennie, différentes méthodes ont été appliquées pour obtenir des hydrogels formant in situ. Ces méthodes peuvent être classées en deux catégories : la réticulation chimique telle que la photo réticulation les réactions de type Michael, les réactions de formation de bases de Schiff, et la réticulation physique comme les interactions ioniques [19].



Figure I.14 : Les hydrogels [11]

III.2. Formation des hydrogels

Les groupes hydrophiles rendent les chaînes polymères solubles dans l'eau et les relient par des nœuds pour former un réseau. La présence de groupes hydrophiles tels que $-OH$, $-CONH$, $-CONH_2$ et $-SO_3H$ crée des domaines hydrophiles dans le polymère et mouille la matrice. Dans l'eau, ce réseau forme un système hétérogène de deux phases (solution et gel gonflé). Les hydrogels sont hydratés (peut-être à plus de 90% en poids) selon la nature du milieu aqueux et la composition du polymère. La préparation des hydrogels s'effectue dans des conditions très douces : généralement, la gélification s'effectue à température ambiante et pression atmosphérique et le recours aux solvants organiques est rarement requis [22].

III.3. Propriétés des hydrogels

La résistance mécanique et l'élasticité des hydrogels sont remarquables. Ils présentent également une biocompatibilité, une rigidité et un degré de flexibilité similaires à ceux des tissus naturels. Leurs propriétés remarquables proviennent de la teneur en eau des hydrogels [11]. La structure réticulée du polymère lui permet de résister à la dissolution dans les solvants. Même lorsque le polymère gonfle au-delà de sa taille normale, sa structure reste intacte.

Leur volume à l'équilibre, parce que les hydrogels contiennent de l'eau, ils connaissent naturellement un état d'équilibre. Cela est dû à la façon dont l'eau interagit avec les chaînes lâches des matériaux, leur fournissant à la fois des forces de cohésion et des forces de dispersion qui maintiennent le matériau intact. En même temps, l'eau peut s'écouler à travers les hydrogels grâce à leur structure tridimensionnelle ouverte [16].

Les Hydrogels non poreux, typiquement composés de chaînes polymères réticulées de manière covalente ou ionique, avec une distance entre deux nœuds réticulés d'ordre $10\mu\text{m}$

[33]. La propriété la plus importante des hydrogels est leur capacité à absorber les liquides et par extension toute sorte de solutions, la biocompatibilité et dégradabilité [16].

III.4. Facteurs influençant les propriétés physico-chimiques des hydrogels

Tous les hydrogels gonflent suivant une sensibilité au pH. Les hydrogels ionisés présentent souvent un degré de gonflement important. La dissociation des groupes acides ou basiques dans le gel et la diffusion des ions de signes opposés du milieu augmente la concentration des ions à l'intérieur du gel. Cette augmentation de la concentration ionique donne naissance à un flux d'eau dans le gel par phénomène d'osmose, l'hydrogel gonfle jusqu'au point d'équilibre décrit par Donnan [38].

Les principaux facteurs qui déterminent le gonflement du gel de polyélectrolyte sont le pKa du monomère ionisable, le degré d'ionisation, la concentration du monomère ionisable, l'hydrophilie et l'hydrophobilité du tronc du polymère, la force ionique et le pH, ainsi qu'un co-ion et un ion de charge opposée ion.

On peut résumer les effets des facteurs influençant les propriétés des hydrogels comme suit [37] :

- ✓ Des niveaux de pH élevés dans un milieu acide augmentent le taux d'ionisation.
- ✓ Une ionisation élevée provoque un gonflement important.
- ✓ Des concentrations élevées entraînent un gonflement accru lorsque le fluide est dans un état fortement ionisé.
- ✓ Une densité de réticulation élevée provoque un gonflement inférieur à la moyenne.
- ✓ Une hydrabilité élevée entraîne une taille accrue.

III.5. Applications

Les hydrogels peuvent absorber et retenir de grandes quantités d'eau [11]. Cette propriété lui permet d'être utilisé dans une variété d'applications dans des domaines tels que les additifs alimentaires, les produits pharmaceutiques et la biomédecine. Les hydrogels présentent une bonne compatibilité avec le sang et les autres fluides corporels. Ils sont donc utilisés comme matériaux pour les lentilles de contact [11], les pansements (Appliquer sur plaies sèches, nécrotiques ou fibreuses). Nettoie les plaies en éliminant les tissus morts, la fibrine et le sang coagulé pour favoriser une cicatrisation saine, la réparation des tissus, l'adhésion cellulaire et

les capteurs portables [18]. Ils sont également utilisés pour fabriquer des implants mammaires.

Une autre utilisation très importante des gels est la création de muscles artificiels. Il peut également être utilisé dans des dispositifs de diagnostic tels que des cathéters. En médecine, il est utilisé dans des traitements tels que les médicaments à libération contrôlée [11]. Certaines autres utilisations médicales des hydrogels comprennent la fabrication de pommades, ainsi que des produits cicatrisants pour traiter à la fois les plaies superficielles et les brûlures mineures [13,14].



Figure I.15 : Pansement.



Figure I.16 : Muscles artificiels.

Références bibliographiques

- [1] Nagavally, R. R. (2017). Composite materials-history, types, fabrication techniques, advantages, and applications. *Int. J. Mech. Prod. Eng*, 5(9), 82-87.
- [2] Ngo, T.D. Introduction to composites materials. *Composite and Nanocomposite Materials—From Knowledge to Industrial Applications*. Edited by Tri-Dung Ngo. (2020).
- [3] Djebbloun, Y. (2004). *Etude de la rupture en mode I d'ouverture des matériaux composites* (Doctoral dissertation, Université Mohamed Khider Biskra).
- [4] Metrane, N. (2018). Contribution à l'étude du comportement d'un matériau composite à base de fibres de carbone pour la réalisation de prothèses orthopédiques (Doctoral dissertation, Université Badji Mokhtar Annaba).
- [5] Jean.M. Berthelot, Matériaux composites : Comportement mécanique et analyse des structures, 5eme Ed, Technique Et Documentation, Lavoisier, (2012).
- [6] Mmichálek, J., Podešva, J., & Dušková-Smrčková, M. (2022). True Story of Poly (2 Hydroxyethyl Methacrylate)-Based Contact Lenses: How Did It Really Ha pen. *Substantia*, 6(2), 79-91.
- [7] Macret, M., & Hild, G. (1982). Hydroxyalkyl methacrylates: Kinetic investigations of radical polymerizations of pure 2-hydroxyethyl methacrylate and 2, 3-dihydroxypropyl methacrylate and the radical copolymerization of their mixtures. *Polymer*, 23(1), 81-90.
- [8] <http://www.atamanchemicals.com>
- [9] Robinson, K. L., Khan, M. A., de Paz Banez, M. V., Wang, X. S., & Armes, S. P. (2001). Controlled polymerization of 2-hydroxyethyl methacrylate by ATRP at ambient temperature. *Macromolecules*, 34(10), 3155-3158.
- [10] Weaver, J. V. M., Bannister, I., Robinson, K. L., Bories-Azeau, X., Armes, S. P., Smallridge, M., & McKenna, P. (2004). Stimulus-responsive water-soluble polymers based on 2-hydroxyethyl methacrylate. *Macromolecules*, 37(7), 2395-2403.
- [11] Tianti, M. (2020). *Effets de la densité de réticulation et de la concentration du copolymère HEMA-co-EHA Caractérisation par FTIR et par DSC* (Doctoral dissertation, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen).
- [12] <https://www.lemniteurdespharmacies.fr>
- [13] Qiu, Y., et Park, K., (2001). Environment-sensitive hydrogels for drug delivery, *Advanced Drug Delivery Reviews*, 53, 321-339.

- [14] Arcostanzo, H., Edard, F., Loeuillet, D., *Collection Chimie PC/PC**, Ed. Vuibert Prépas (2015).
- [15] Srivastava, S. (2009). Co-polymerization of acrylates. *Designed monomers and polymers*, 12(1), 1-18.
- [16] Bastide, J., Landau, S., Leibler, L. (1981). *Macromol.*, 14, 719-726.
- [17] Tanaka, T. (1978). Collapse of gels and the critical endpoint, *Physics review letter*, 40, 820 - 823.
- [18] Xiong, Y., Zhang, X., Ma, X., Wang, W., Yan, F., Zhao, X & Sun, C. (2021). A review of the properties and applications of bioadhesive hydrogels. *Polymer Chemistry*, 12(26), 3721-3739.
- [19] Jin, R., Hiemstra, C., Zhong, Z., & Feijen, J. (2007). Enzyme-mediated fast in situ formation of hydrogels from dextran–tyramine conjugates. *Biomaterials*, 28(18), 2791-2800.
- [20] Berman, A., Addadi, L., Kivick, Å., Leiserowitz, L., Nelson, M., & Weiner, S. (1990). Intercalation of sea urchin proteins in calcite: study of a crystalline composite material. *Science*, 250(4981), 664-667.
- [21] Costeplane, B. (1993). Composites à matrice métallique transformation par filage et applications. *Matériaux & Techniques*, 81, 57-60.
- [22] Sangeetha, N. M., & Maitra, U. (2005). Supramolecular gels: Functions and uses. *Chemical Society Reviews*, 34(10), 821-836.
- [23] Berreur, L., de Maillard, B., & Nosperger, S. (2001). Industrie Française des matériaux composites. Etude prospective et stratégique sur les matériaux composites, 3-129.
- [24] Barker, R. H. (1975). Additives in fibers and fabrics. *Environmental Health Perspectives*, 11, 41-45.
- [25] Touloum, F., Benchabane, A., & Kaci, A. (2012). Valorisation des fibres naturelles de renfort pour matériaux composites. *JM'EMP08. Bordj El Bahri*, 10-11.
- [26] Dupupet, Fibres de carbone, Techniques de l'ingénieur, Textiles traditionnels et textiles techniques (2008), (AM 5 134), 1–15.
- [27] Wang J. S., Matyjaszewski K. (1995). Controlled/"living" radical polymerization. Atom transfer radical polymerization in the presence of transition-metal complexes, *Journal of the American Chemical Society*, 117(6), 5614–5615.
- [28] Benoit, J. P. (2012). Micro-et nanotechnologies pour l'administration de médicaments au niveau cérébral. *Biologie aujourd'hui*, 206(4), 263-271.

- [29] Dietrich, S., Schulz, H., & Mondschein, A. (2021). Comparison of the Technical Performance of Leather, Artificial leather, and Trendy Alternatives. *Coatings*, 2021, 11, 226.
- [30] Cleenewerck, M. B. (2005). Allergènes professionnels. *Progrès en dermato-allergologie: Grenoble. 26e cours d'actualisation en dermato-allergologie*, 11, 153.
- [31] Nosten, F., & White, N. J. (1999). Modes d'action et caractéristiques pharmacologiques des antipaludiques. *Médecine et Maladies Infectieuses*, 29, S307-S315.
- [32] A. Le Hir, Pharmacie galénique : bonne pratiques de fabrication des médicaments, 8ème édition, Masson, Paris, (2001),251.
- [33] Peppas, N. A., & Meadows, D. L. (1983). Macromolecular structure and solute diffusion in membranes: an overview of recent theories. *Journal of Membrane Science*, 16, 361-377.
- [34] A. Vintiloiu, J. Leroux. (2008). Organogels and their use in drug delivery, *Journal of Controlled Release*, 125 (3), 179-192.
- [35] Campbell, F. C. (2010). Introduction to composite materials. *Structural composite materials*, 1, 1-29.
- [36] Ansaloni, M., & Smith, A. (2017). Des marchés au service de l'État. *Gouvernement & action publique*, (4), 9-28.
- [37] Elliott, J. E., Macdonald, M., Nie, J., & Bowman, C. N. (2004). Structure and swelling of poly (acrylic acid) hydrogels: effect of pH, ionic strength, and dilution on the crosslinked polymer structure. *Polymer*, 45(5), 1503-1510.
- [38] Vahidzadeh, R., Khorram, M., & Shariati, A. (2019). Model modification for equilibrium swelling of highly branched polyamine macromonomers. *Polymer Bulletin*, 76, 1115-1133.

Chapitre II
Matériaux et techniques de
caractérisation

I. Matériaux utilisés

I.1. Monomère

Les acrylates sont des monomères réactifs, ils se polymérisent selon un mécanisme radicalaire [7]. L'Hydroxy-éthyle-méthacrylate ou HEMA est un monomère acrylique hydrophile. C'est un liquide visqueux incolore qui polymérise facilement [5]. Il est utilisé pour fabriquer divers polymères, notamment pour la production du polymère poly-HEMA. Ce polymère possède plusieurs applications, dans le domaine pharmaceutique, médical..., en raison de leur bonne biocompatibilité [2].

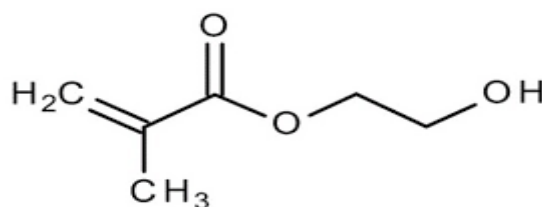


Figure II.1 : Structure chimique du L'Hydroxy-éthyl-méthacrylate (HEMA)

Propriétés	Valeurs
Forme	Substance
Masse molaire	130.14 g/mol
Masse volumique	1.073 g/cm ³
Température de fusion	< 60 °C
Point d'ébullition	67 °C
Pression de vapeur	0.1 hPa at 20 °C

Tableau II.1 : Les propriétés caractéristiques de hydroxy-éthyl-méthacrylate HEMA [5].

I.2. Additif

Le Polyéthylène Glycol (PEG) est un polymère soluble dans l'eau, utilisé souvent comme étant un additif. C'est une substance semi-cristalline avec une large gamme de masses moléculaires moyennes et est disponible sur le marché [3]. Les masses moléculaires moyennes en poids du PEG disponibles dans notre laboratoire sont : PEG-200, 400, 1000, 4000 et 6000 g/mol.

Le PEG possède les propriétés chimiques suivantes :

- De nombreux solvants organiques dissolvent naturellement le PEG.
- Le PEG est stable aux acides et aux bases, aux oxydants et aux réducteurs.
- La formule chimique de PEG est : $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$
- La structure chimique de PEG est :

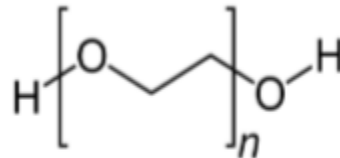


Figure II.2 : Structure chimique du Polyéthylène glycol (PEG).

Le tableau II.2 résume d'autres propriétés :

Propriétés	Valeurs
Forme	Flocons
Masse molaire	62.07 g/mol
Température d'auto-inflammation	420 °C
Température de fusion	58-67 °C
Température de rupture	270 °C
Ph	4.5-7.5

Tableau II.2 : Les propriétés caractéristiques de polyéthylène glycol PEG [3].

I.3. Photo-amorceur

L'utilisation d'un photo-amorceur est nécessaire pour déclencher la réaction radicalaire. Le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propane-1-one, appelé Darocur 1173, est utilisé dans les adhésifs réactifs et durcissant par rayonnement. Il agit comme un photo-initiateur et il offre des avantages telles qu'une très bonne compatibilité et une intégration facile. Sa structure chimique est représentée par la figure II.3 [1].

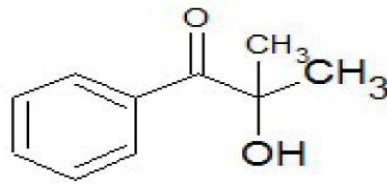


Figure II.3 : Structure chimique du 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propan-1-one (Darocur 1173)

I.4. L'Agent réticulant

Comme agent réticulant nous avons utilisé le 1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA). C'est un monomère acrylate difonctionnel avec une formule chimique de $C_{12}H_{18}O_4$ et un poids moléculaire de 226,27 g/mol. Il est particulièrement utile dans les applications de durcissement à la lumière ultraviolette [4].

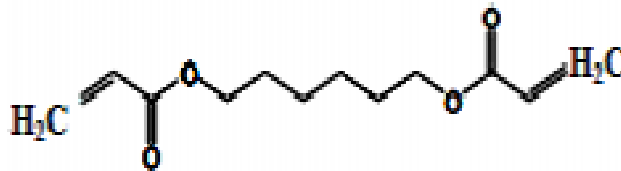


Figure II.4 : Structure chimique de l'agent réticulant HDDA.

II. Elaboration des matériaux utilisés

II.1. Préparation des mélanges

Au cours des expériences, le processus de mélange doit être effectué dans une salle de très faible luminosité car le photo amorceur (Darocur 1173) est sensible à la lumière du visible. Cela pour limiter les risques de dégradation du photo amorceur et des fonctions acryliques à l'issue de la pesée à l'aide d'une balance analytique. (Voir figure II.5)



Figure II.5 : Balance analytique.

Les composants ont été mis dans des piluliers recouverts de papier d'aluminium pour les protéger de l'exposition à la lumière. On a préparé quatre solutions photo-réactives avec une masse totale de 2g.

Solution 1 : La solution contient une masse $m_1= 1970$ mg (98.5 Wt.%) de monomère HEMA, une masse de photo-amorceur Darocure $m_2=20$ mg (1 Wt.%) et une masse d'agent réticulent HDDA $m_3=10$ mg (0.5 Wt.%).

Solution 2 : Dans cette solution on a ajouté un additif qui est le PEG-400, où on a préparé trois mélanges, chaque mélange à une masse totale de 2g, avec des pourcentages massiques différents en PEG-400 (1 Wt.%, 5 Wt.% et 10 Wt.%). Le pourcentage de l'agent réticulent dans les mélanges est maintenu à 0.5 Wt.% de la masse du monomère HEMA, ainsi la masse du photo amorceur.

Solution 3 : On a utilisé le même protocole de préparation mais cette fois ci on a changé la masse moléculaire moyenne de l'additif PEG. On a utilisé le PEG-6000 pour trois concentrations 1 Wt.%, 5 Wt.% et 10 Wt.%.

Les différentes masses des constituants utilisées lors de la préparation des différents mélanges sont données sur le tableau II.3 :

Le composite/ constituants	les HEMA (mg)	Darocure (mg)	HDDA (mg)	PEG (mg)
pHEMA pur	1970	20	10	0
HEMA/PEG (99/1 Wt.%)	1950.3	19.8	9.9	20
HEMA/PEG (95/5 Wt.%)	1871.5	19	9.5	100
HEMA/PEG (90/10 Wt.%)	1773	18	9	200

Tableau II.3 : Mélanges préparés avec le PEG-400 et le PEG-6000.

Après avoir préparé les mélanges, nous les avons mis sous agitateur mécanique pendant 24 heures, jusqu'à ce qu'ils soient devenus homogènes. (Voir figure II.6)



Figure II.6 : Agitateur mécanique.

II.2. La Photo-polymérisation

II.2.1. Appareillage

L'appareil utilisé pour l'élaboration des réseaux de polymères est constitué de deux éléments principaux :

✚ Le premier de ces éléments est la chambre de polymérisation (la chambre réactionnelle) : la pièce est constituée d'un boîtier en verre et de son couvercle [14]. Pour éviter que la présence d'oxygène ne perturbe pas le processus de polymérisation radicalaire, il est crucial de maintenir un milieu inerte dans la chambre de réaction. Ceci peut être réalisé en faisant circuler un flux continu d'azote à travers deux tuyaux en téflon dans la chambre, assurant un taux d'azote constant. La chambre de réaction abrite un moule cylindrique où nous positionnons notre échantillon. On a versé la solution dans un moule en téflon (voir figure II.7-b) et on l'a déposé dans le boîtier en verre.

✚ Le deuxième élément est la source lumineuse des rayonnements UV qui est de type Philips TL08. Elle possède une longueur d'onde caractéristique $\lambda = 365 \text{ nm}$ et une intensité I_0 plus ou moins égale à $1,5 \text{ mW/cm}^2$ dans son état normal [1]. Une fois localisées, des pastilles de 9 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur peuvent être extraites [2].

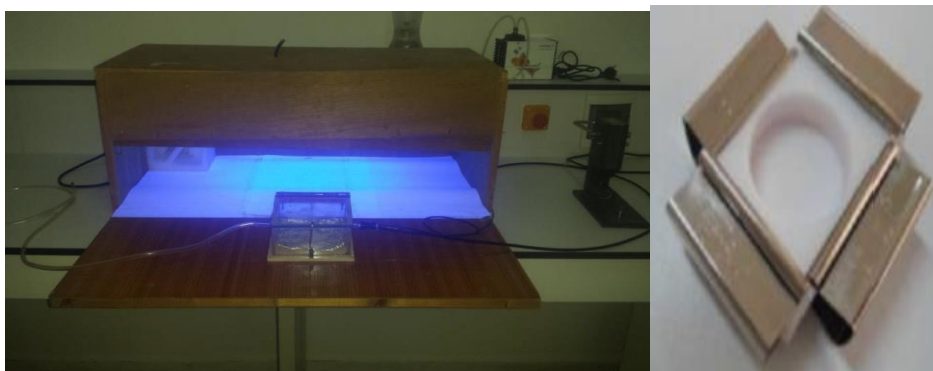


Figure II.7 : -a- Dispositif de photo-polymérisation UV -b - Moule en téflon.

La durée d'irradiation par rayonnement UV était de 30 min pour assurer la formation d'un réseau polymère réticulé. Les réseaux de polymères sont obtenus sous forme de pastilles transparentes pour tous les échantillons (figure II.8).

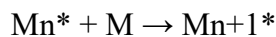


Figure II.8 : Pastilles obtenues après 30 minutes de polymérisation.

II.2.2 Principe de la réaction de photo-polymérisation

Il existe deux grandes voies de polymérisation : la polymérisation en chaîne et la Polycondensation [1].

La polymérisation en chaîne : Au cours de ce processus chimique, une molécule M est introduite au centre actif d'une chaîne macromoléculaire en développement. La chaîne active est appelée M_n^* , avec un degré de polymérisation correspondant égal à n. la polymérisation en chaîne peut être schématisée par :



Ce qui précède indique une zone d'activité intense, de nature cationique, anionique, radicale ou organométallique [15].

Une polymérisation en chaîne comporte des réactions d'amorçage et de propagation et peut également inclure des réactions de terminaison et de transfert de chaîne [1].

La polycondensation : La polycondensation est une polymérisation par étapes. La réaction implique des monomères avec plusieurs groupes fonctionnels qui se combinent pour créer des dimères dans la première étape. Le processus progresse ensuite pour former des trimères, des oligomères et éventuellement des polymères à longue chaîne.

Trois types de réaction de polycondensation sont distingués [2] :

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

II.3. Etude de gonflement des composites

II.3.1. Dispositif utilisé

L'étude de gonflement des composites élaborés dans notre travail a été faite par la mesure de la masse. Le matériel utilisé comprenait donc une balance de précision, un bécher, un solvant, boîte à pétri en verre et un chronomètre. Le solvant utilisé dans cette étude est l'eau distillée.

II.3.2. Technique de gonflement utilisée

La technique de gonflement consiste à peser des pastilles sèches du réseau polymère (HEMA/PEG/HDDA) puis l'immerger dans un bécher contenant un excès de solvant à température ambiante. Immédiatement après, un chronomètre a été déclenché pour suivre la dynamique d'expansion du réseau maillé dans le temps. A un instant donné, les pastilles ainsi gonflées par le solvant sont extraites du bécher, puis les gouttelettes de solvant à la surface du bécher sont rapidement essuyées avec du papier absorbant. Immédiatement après séchage, les pastilles ont été pesées par une balance de précision. Ensuite, l'échantillon est remis dans le solvant pour suivre son phénomène de gonflement. Ce processus doit être très rapide pour éviter le dégonflement.

II.3.3. Mesure du taux de gonflement

L'état de gonflement est caractérisé généralement par le taux de gonflement. Ce paramètre est défini comme étant le rapport du soluté entre la masse finale et la masse initiale ou encore le volume final et initial [6], il est défini par la relation suivante :

$$\tau (\%) = 100 * [(M_t - M_0) / M_0] \dots\dots\dots (1)$$

Avec :

τ : Taux de gonflement (%) ;

M_t : La masse du réseau gonflé à l'instant t (g) ;

M_0 : La masse du réseau à l'état initial « état sec » (g).

III. Techniques d'analyses

III.1. Analyse spectroscopique à transformée de Fourier (FTIR)

III.1.1. Introduction

La spectroscopie infrarouge a transformé de fourrier (FTIR) est l'une des techniques les plus utilisées pour la caractérisation des polymères ainsi leurs composites. Cette analyse a été

effectué à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (Agilent Cary 640 FTIR à ATR, cf) [2].



Figure II.9 : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

III.1.2. Principe

L'analyse des matériaux par FTIR permet de détecter les vibrations caractéristiques de leurs liaisons chimiques, cette technique analyse les fonctions des matériaux en utilisant l'absorption du rayonnement infrarouge. La longueur d'onde infrarouge entre 400 et 4000 cm^{-1} , soit 2,5 et 25 micromètres, correspond à l'énergie vibratoire des molécules. En effet, la lumière infrarouge dont la longueur d'onde est similaire à l'énergie de vibration d'une molécule absorbe la lumière et diminue l'intensité réfléchie ou transmise. La spectroscopie infrarouge assure des informations comprennent deux types de données :[1]

- Des tableaux permettent aux utilisateurs de déterminer les groupements chimiques présents dans un matériau en déterminant son spectre d'absorption. Ces tableaux révèlent également les longueurs d'onde absorbées par l'échantillon.
- L'intensité de l'absorption d'une substance chimique à une longueur d'onde spécifique dépend du groupe chimique qui la fait absorber.

Un spectre FTIR d'absorption suit la loi de Beer-Lambert donnée par [3] :

$$A = \log (I_0 / I_t) = \varepsilon \times l \times c \dots \dots \dots (2)$$

Avec :

A : absorbance,

I_0 : intensité incidente,

I_t : intensité transmise par l'échantillon,

ϵ : coefficient d'extinction molaire (l/mol/cm),

L : longueur du trajet optique correspondant dans notre cas à l'épaisseur traversée (cm).

c : la concentration en espèces absorbantes (mol/l).

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 donné par l'équation (3).[3]

$$\text{Taux de Conversion (\%)} = 100 \times [1 - (A_{\lambda})_{(D)} / (A_{\lambda})_{(D=0)}] \dots\dots\dots (3)$$

III.2. L'analyse Calorimétrique Différentielle (DSC)

III.2.1. Définition

Le processus de DSC (Differential Scanning Calorimetry) a été conçu pour mesurer les changements d'enthalpie dans divers phénomènes. Il était nécessaire de mesurer l'écart de flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon de matériau et une référence inerte à la même température [8].

La DSC utilisée dans notre travail est la Q 2000 (TA Instruments) équipée d'un bloc de refroidissement (RCS) (Figure II.10), nous pouvons alors opérer de -90°C à 400°C.



Figure II.10 : Photographie de la machine DSC Q2000.

La cellule de mesure DSC se compose d'un four et d'un capteur intégré avec des positions définies pour l'échantillon et le creuset de référence [3]. La surface du capteur est connectée à un thermocouple. Cela permet d'enregistrer la différence de température entre l'échantillon et la référence (signal DSC) ainsi que la température absolue de l'échantillon et de la référence [10].

III.2.2. Principe

Le principe de mesure du flux thermique DSC est basé sur la détermination de la différence de flux thermique entre une coupelle vide de référence et une coupelle d'échantillon pendant le chauffage ou le refroidissement pour maintenir leurs températures égales [3]. Pour mesurer les caractéristiques thermiques d'un échantillon, celui-ci est d'abord inséré dans un creuset en aluminium. Le creuset est ensuite placé dans une cellule de mesure en platine, et un petit élément chauffant est utilisé pour augmenter progressivement la température à une vitesse contrôlée. Au fur et à mesure que l'échantillon subit des changements d'état, l'élément chauffant ajuste le flux de chaleur pour maintenir la température au niveau souhaité. En comparant les flux de chaleur dans les deux cellules, il est possible de déterminer les propriétés thermiques de l'échantillon [11] (Voir Figure II.11).

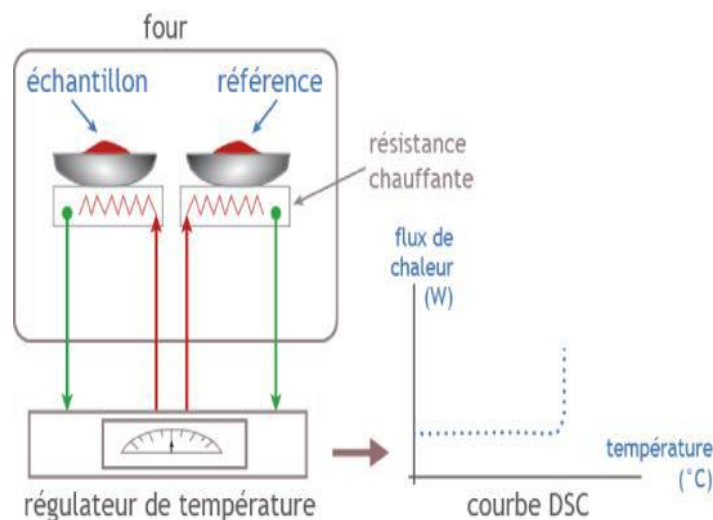


Figure II.11 : Schéma de principe d'un appareil DSC.

Les polymères sont souvent caractérisés à l'aide de l'analyse enthalpique différentielle (DSC) qui est une méthode quantitative d'analyse des transitions énergétiques. Les thermogrammes trouvés permettent d'analyser les mesures d'enthalpie, qui représentent l'évolution du flux thermique en fonction de la température. Sur un thermogramme on distingue deux types de phénomènes [1] ; les phénomènes endothermiques (fusion, température

d'ébullition, transition vitreuse, ...) et les phénomènes exothermiques (cristallisation, décomposition, oxydation, polymérisation ...).

III.2.3. Programme d'analyse DSC

Le programme utilisé pour analyser nos matériaux se composait de trois phases. La première phase consistait à refroidir l'échantillon de la température ambiante à -80°C. Après cela, deux cycles de chauffage et de refroidissement ont été mis en œuvre sur une plage de température de -80°C à 150°C, avec une vitesse de chauffage et de refroidissement adaptée est de 10°C par minute.

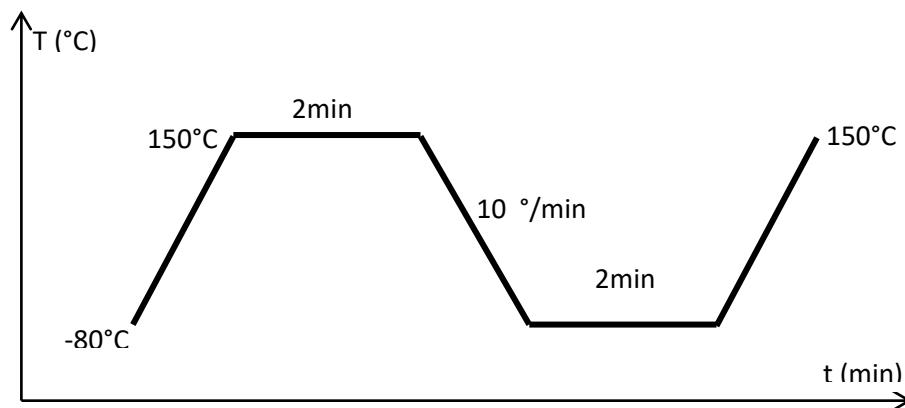


Figure II.12 : Le cycle thermique pour l'étude par DSC.

III.3. Analyse Dynamique Mécanique DMA

III.3.1. Définition

La DMA (Dynamic Mechanical Analysis) est une technique couramment utilisée pour déterminer les températures caractéristiques des polymères (température de transition vitreuse Tg, température de dégradation, etc.) car elles s'accompagnent généralement de modifications du module d'élasticité et du coefficient d'amortissement mécanique. Cette technique permet de déterminer le module de Young, le module de conservation E' et de perte E'' ainsi que le facteur d'amortissement tan δ [16, 17]. Pour tenir compte de la qualité entre la viscosité et l'élasticité, les nombres complexes sont souvent utilisés lorsque les matériaux sont soumis à des contraintes dynamiques [18]. En cisaillement, le module complexe E*(t) s'écrit :

$$E^* = E' + i E'' \dots\dots\dots (4)$$

La DMA enregistre la viscoélasticité en fonction de la température, en appliquant une force oscillatoire à l'échantillon, et détermine les grandeurs intrinsèques suivantes [3] :

- **Module de traction E** : Communément appelé module de Young, est une constante qui relie la contrainte et la déformation d'un matériau élastique isotrope. Exprimée en Pascals (Pa). Le module de Young est la pente initiale de la courbe de déformation en fonction de la contrainte. Lorsqu'il est très élevé on dit que le matériau est rigide. Au contraire lorsqu'il est petit le matériau est dit flexible. La loi qui d'écrit le module de Young a été établie par Thomas Young. Cette relation est connue sous le nom de loi de Hooke.

$$\sigma = E \varepsilon \dots \dots \dots (5)$$

Avec :

E : module de Young (Pa)

σ : la contrainte (Pa)

ε : la déformation (allongement relatif) :

$$\varepsilon = (l-l_0)/l_0 \dots \dots \dots (6)$$

- **Module de conservation E'** : (Module d'élasticité) C'est la partie réelle de E*, appelée module de conservation, caractérise la raideur du matériau viscoélastique. Plus précisément E' caractérise le comportement élastique c'est-à-dire l'énergie économisée est entièrement récupérée par le matériau.

- **Module de perte E''** : Appelé aussi module visqueux ou module de dissipation c'est la partie imaginaire de E*, il caractérise le comportement visqueux c'est-à-dire l'énergie dissipée sous forme de chaleur [9].

- **Le facteur d'amortissement tan δ** : Représente la fraction d'énergie dissipée durant un cycle de charge.

$$\tan\delta = E''/E' \dots \dots \dots (7)$$

Avec :

δ : est l'angle de déphasage entre la contrainte et la déformation (l'angle de phase ou de perte).

III.3.2. Principe

La caractérisation mécanique dynamique de nos matériaux a été réalisée par la machine DMA Q800, de marque TA Instruments, en utilisant un seul mode de sollicitation rampe de température/balayage de fréquence, et des mors de type (tension : film). [3]

L'analyse DMA peut effectuer trois types d'essais dynamiques mécaniques : balayages de température, balayages de déformation et balayages temporels.

On a réalisé un essai de traction qui nécessite la réalisation des étapes suivantes [13] :

- Il faut d'abord introduire les données relatives de l'éprouvette à tester dont : son épaisseur h , sa largeur b_0 .
- Pour commencer l'essai de traction, introduisez l'échantillon dans la machine d'essai.
- Lancer l'appareil pour observer l'exposition progressive de la courbe sur le moniteur.



Figure II.13 : DMA Q800 TA instrument.

III.3.3. Programme d'analyse DMA

Dans notre travail, nous avons effectué un balayage de température pour valider les résultats trouvés par DSC (T_g) et pour déterminer les caractéristiques mécaniques dynamiques de nos échantillons. Le balayage de température a été effectué entre la température ambiante et 180°C , à une vitesse constante de 5°C par minute et à une fréquence fixe de 1 Hz.

III.4. Analyse par Rhéomètre

III.4.1. Définition

Un rhéomètre est un appareil de laboratoire capable de faire des mesures relatives à la rhéologie d'un matériau. La rhéologie est l'étude de la déformation et de l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte extérieure. En effet, il sert à déterminer les propriétés viscoélastiques de la matière, qui dépendent surtout de la température, de la vitesse angulaire (ω) et du temps.

Le comportement du matériau est défini en termes d'angle de déphasage. Lorsqu'il n'y a pas de déphasage entre déformation et contrainte, le matériau est purement élastique. Alors que si le déphasage est de $\pi/2$, le matériau est dit visqueux. Enfin, pour les déphasages

intermédiaires, le matériau a un comportement viscoélastique, ce qui est le cas de la plupart des matériaux polymères [20].

Ce comportement sinusoïdal est fréquemment exprimé à l'aide de notations complexes. La relation entre la contrainte complexe σ^* et la déformation complexe γ^* peut être utilisée pour établir un module dynamique complexe G^* . Les segments réels et imaginaires de G^* sont révélateurs de caractéristiques spécifiques.

$$G^* = \sigma^* / \gamma_0^* \dots \dots \dots (8)$$

Avec :

σ^* : contrainte complexe.

γ_0^* : déformation complexe.

Le module G' (également appelé module élastique) et le module G'' (également appelé module de perte) sont attribués à leurs propriétés élastiques et visqueuses respectives.

$$G'(\omega) = (\sigma_0 / \gamma_0) \cos(\delta) \dots \dots \dots (9)$$

$$G''(\omega) = (\sigma_0 / \gamma_0) \sin(\delta) \dots \dots \dots (10)$$

Le rapport de ces deux modules peut fournir des informations précieuses sur $\tan \delta$, y compris le module de perte [19].

$$\tan \delta = G'' / G' \dots \dots \dots (11)$$

III.4.2. Principe

Les mesures rhéologiques de nos matériaux à l'état d'hydrogels sont effectuées, en utilisant un rhéomètre rotatif (Discovery Hybrid DHR2) de TA Instruments, placé sous atmosphère inerte d'azote. Il s'agit d'un rhéomètre à déformation imposée. Cette déformation de cisaillement simple est appliquée par la rotation du plateau inférieur. Le cisaillement varie en fonction du rayon R [19].

Les mesures ont été réalisées sur un outil plat/plat de diamètre 25 mm (Figure II.15), avec des entrefers allant de 1 à 1,5 mm selon les expériences. Le plan supérieur est relié aux capteurs de couple C et de force normale, permettant l'évaluation de la contrainte de cisaillement σ et l'angle de phase δ entre la déformation et la contrainte appliquées.

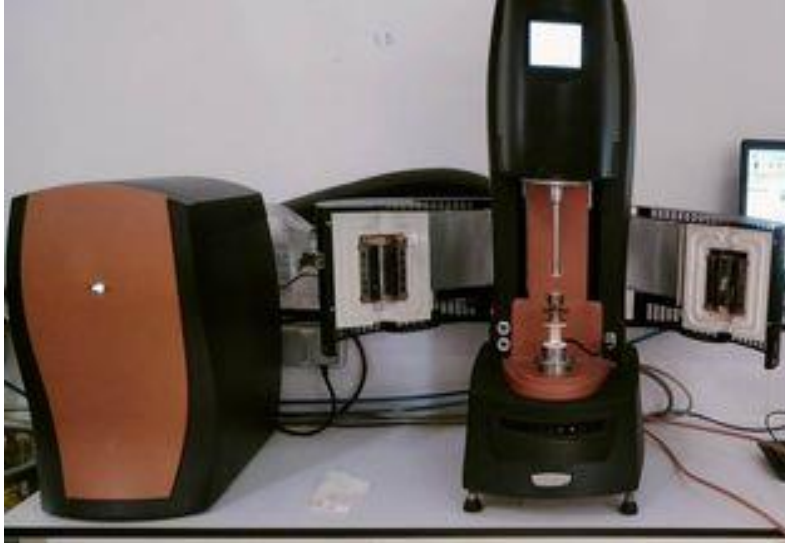


Figure II.14: Rhéomètre Discovery Hybrid DHR2.

Un balayage en déformation a été effectué à une température de 37 °C. Une fois le domaine viscoélastique linéaire est déterminé, l'échantillon est soumis à un balayage en fréquence allant de 600 à 0.1 (rad/s), pour une température fixe en mode de cisaillement oscillatoire.

Références bibliographiques

- [1] Tianti, M. (2020). *Effets de la densité de réticulation et de la concentration du copolymère HEMA-co-EHA Caractérisation par FTIR et par DSC* (Doctoral dissertation, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen).
- [2] Benayad, M. (2018). *Elaboration et caractérisation de réseaux de polymères interpénétrés à base de monomères acryliques : HEMA et acide acrylique* (Doctoral dissertation, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen).
- [3] Benkahla, F. (2022). Etude de l'effet du Polyéthylène Glycol PEG sur les propriétés mécanique et thermo-physique sur une matrice à base de Tri propylène Glycol Di Acrylate (Master en physique, Université Aou-Bekr Belkaid Tlemcen).
- [4] Mellal, T., Habchi, M., & Dali Youcef, B. (2020). Effect of nature and degree of crosslinking agent of poly (hydroxy-butyl-methacrylate-co-2-ethyl-hexyl-acrylate) networks on the swelling properties in nematic liquid crystal 5CB. *Revista mexicana de física*, 66(5), 617-626.
- [5] <https://www.atamanchemicals.com>
- [6] Anseth, K. S., Metters, A. T., Bryant, S. J., Martens, P. J., Elisseeff, J. H., & Bowman, C. N. (2002). In situ forming degradable networks and their application in tissue engineering and drug delivery. *Journal of controlled release*, 78(1-3), 199-209.
- [7] Decker, C., & Decker, D. (1997). Polymérisation photoinitiée de mélanges de monomères d'éther vinylique et d'acrylate. *Journal of Macromolecular Science, Partie A : Chimie pure et appliquée*, 34 (4), 605-625.
- [8] Benmouna, F., Daoudi, A., Roussel, F., Buisine, J. M., Coqueret, X., & Maschke, U. (1999). Equilibrium phase diagram of polystyrene and 8CB. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 37(15), 1841-1848.
- [9] Pötschke, P., Fornes, T. D., & Paul, D. R. (2002). Rheological behavior of multiwalled carbon nanotube/polycarbonate composites. *Polymer*, 43(11), 3247-3255.
- [10] Spanaki, K., Gürgüç, Z., Adams, R., & Mulligan, C. (2018). Data supply chain (DSC): research synthesis and future directions. *International Journal of Production Research*, 56(13), 4447-4466.
- [11] Solarski, S., Ferreira, M., & Devaux, E. (2005). Caractérisation des propriétés thermiques des fibres de PLA par calorimétrie à balayage différentiel modulé. *Polymère*, 46 (25), 11187-11192.
- [12] Leyva-Porras, C., Cruz-Alcantar, P., Espinosa-Solís, V., Martínez-Guerra, E., Piñón-Balderrama, CI, Compean Martínez, I., & Saavedra-Leos, MZ (2019). Application de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) et de la calorimétrie différentielle à balayage modulée (MDSC) dans les industries alimentaires et pharmaceutiques. *Polymères*, 12 (1), 5.

- [13] Schwarz, J., Frederking, R., Gavrillo, V., Petrov, IG, Hirayama, KI, Mellor, M., ... & Vaudrey, KD (1981). Méthodes d'essai normalisées pour mesurer les propriétés mécaniques de la glace. *Science et technologie des régions froides*, 4 (3), 245-253.
- [14] Liew, L., Zhang, W., An, L., Shah, S., Luo, R., Liu, Y., ... & Anseth, K. (2000). Ceramic MEMS. *American Ceramic Society Bulletin*, 80(5), 25.
- [15] Corrigan, N., Jung, K., Moad, G., Hawker, C. J., Matyjaszewski, K., & Boyer, C. (2020). Reversible-deactivation radical polymerization (Controlled/living radical polymerization): From discovery to materials design and applications. *Progress in Polymer Science*, 111, 101311.
- [16] Khandpur, A. K., Foerster, S., Bates, F. S., Hamley, I. W., Ryan, A. J., Bras, W., ... & Mortensen, K. (1995). Polyisoprene-polystyrene diblock copolymer phase diagram near the order-disorder transition. *Macromolecules*, 28(26), 8796-8806.
- [17] Hai-yanet, J. al (2019). Thermomechanical Property of Rice Kernels Studied by DMA. *International Journal of Food Engineering*. 10, 1556-1563.
- [18] Zeltmann, SE, Prakash, KA, Doddamani, M., & Gupta, N. (2017). Prédiction du module à différentes vitesses de déformation à partir de données d'analyse mécanique dynamique pour des composites à matrice polymère. *Composites Partie B : Ingénierie*, 120, 27-34.
- [19] Bengrine, A. (2020). Élaboration et caractérisation des composites à base de polylactide renforcé d'un renfort naturel, approche expérimentale et théorique (Doctoral dissertation, Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen).
- [20] Anne LE DUC, Comportement et rupture de fibres cellulosiques lors de leur compoundage avec une matrice polymère, thèse de doctorat, l'École nationale supérieure des mines de Paris, 2013.

Chapitre III
Résultats et discussions

I. Caractérisation par l'Analyse Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

I.1. Caractérisation des produits purs

I.1.1. Caractérisation du pHEMA

Les mélanges initiaux ainsi les composites élaborés ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier dont le but d'évaluer l'impact de la réaction de photopolymérisation sur la structure de pHEMA. Le résultat de la caractérisation de l'HEMA à l'état monomère et polymère est représenté sur la figure III.1. Ce spectre nous donne la variation de l'absorbance en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}). On peut observer sur cette figure une forte bande d'élongation à 1715 cm^{-1} correspond au groupement fonctionnel acrylique C=O.

On observe aussi une bande de vibration moyenne d'étirement (d'élongation) à 3402 cm^{-1} attribuée au groupement fonctionnel OH. Comme on distingue deux bandes d'absorptions attribuées à une déformation de la fonction C=C à 810 cm^{-1} et à 1450 cm^{-1} ainsi une bande moyenne d'élongation de cette liaison à 1637 cm^{-1} . On observe aussi une forte bande d'élongation à 1162 cm^{-1} attribuée au groupement fonctionnel C-O.

Le tableau III.1 ci-dessous montre toutes les principales bandes caractéristiques du pHEMA.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
810	C=C (élongation)
1073	C-O (élongation)
1162	C-O (élongation)
1295	C-O (élongation)
1450	C=C (élongation)
1637	C=C (élongation)
1715	C=O (élongation)
2960	C-H (élongation)
3402	O-H (élongation)

Tableau III.1 : Table d'attribution du HEMA

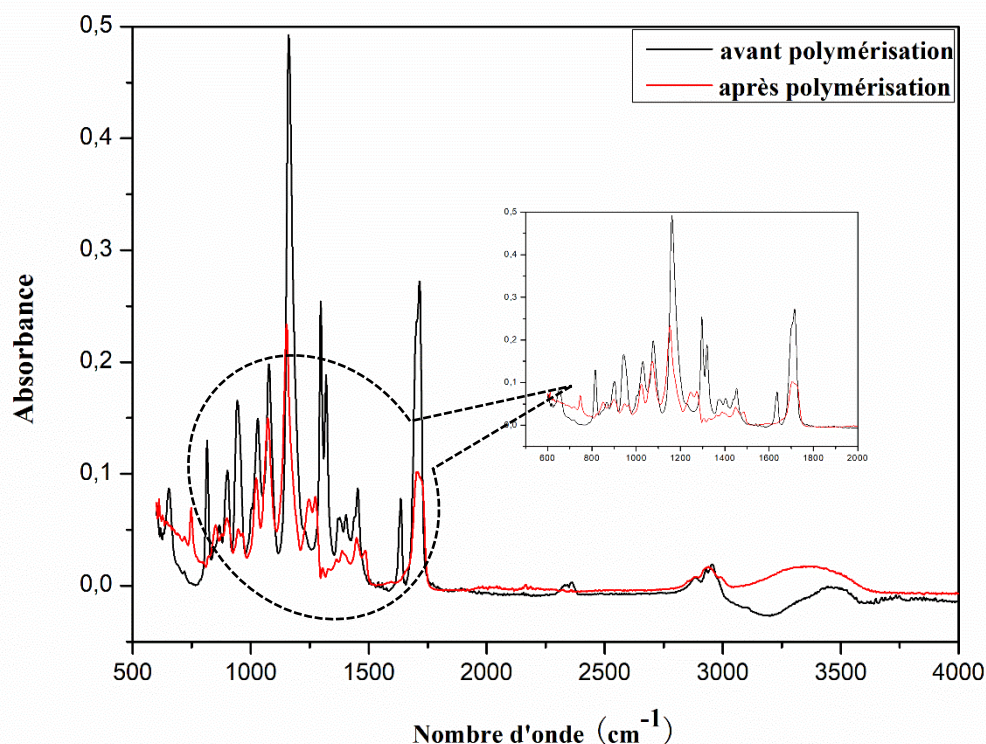


Figure III.1 : Spectre FTIR de la matrice HEMA à l'état initial et l'état final.

Lorsqu'on compare les deux spectres FTIR de notre matériau avant polymérisation (mélanges initial à l'état solution) et après polymérisation (état solide), on remarque généralement qu'on a les mêmes pics d'absorbance, seulement l'intensité des pics a diminuée. Sauf pour le cas de la bande de vibration moyenne d'élongation à 3402cm^{-1} attribuée au groupement fonctionnel OH ; on constate un pic plus large. Cela veut dire que les fonctions OH ne sont plus libres après la réaction de photo-polymérisation. Comme on observe une disparition de la bande C=C à 1632cm^{-1} , ce qui confirme la consommation totale des monomères pour la formation des chaînes macromoléculaires.

I.1.2. Caractérisation des additifs PEG-400 et PEG-6000

Le spectre FTIR est enregistré pour pouvoir attribuer les bandes d'absorbance de PEG-400 et PEG-6000 purs à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier. On peut observer sur la figure III.2 la présence d'une faible bande de déformation à 1468cm^{-1} attribuée au groupement fonctionnel C-H et une forte bande de vibration d'étirement (d'élongation) à 2878cm^{-1} attribuée au groupement fonctionnel CH_2 . Comme on distingue une forte bande d'absorption avec un pic large à 3445cm^{-1} ce qui indique une élongation liée de la liaison O-

H. On a aussi la présence de deux autres fortes bandes associées à l'élongation de la liaison C-C à 1238 cm^{-1} et de la liaison $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ à 968 cm^{-1} .

On remarque que l'intensité de la bande attribuée à la liaison O-H à la longueur d'onde 3445 cm^{-1} diminue avec l'augmentation de la masse moléculaire moyenne en poids (Mw) de PEG. On peut expliquer cette diminution par la faible interaction entre les OH du PEG de grande masse moléculaire moyenne (plus la chaîne de PEG est longue plus le nombre de liaison OH est faible) par contre si on diminue la masse moléculaire moyenne du PEG il y aura une interaction forte entre les OH d'où une bande d'absorption d'intensité importante. Autrement dit, l'élongation C-OH (1101 cm^{-1}) sera libre car le pic est étroit avec une intensité plus importante (concentration importante) pour le PEG-6000 par contre pour le PEG-400 on observe pour cette liaison un pic large et moins intense donc cette fonction a une concentration faible et est liée. Par ailleurs l'intensité de toutes les autres bandes d'absorptions augmente avec l'augmentation de la masse moléculaire moyenne en nombre de PEG.

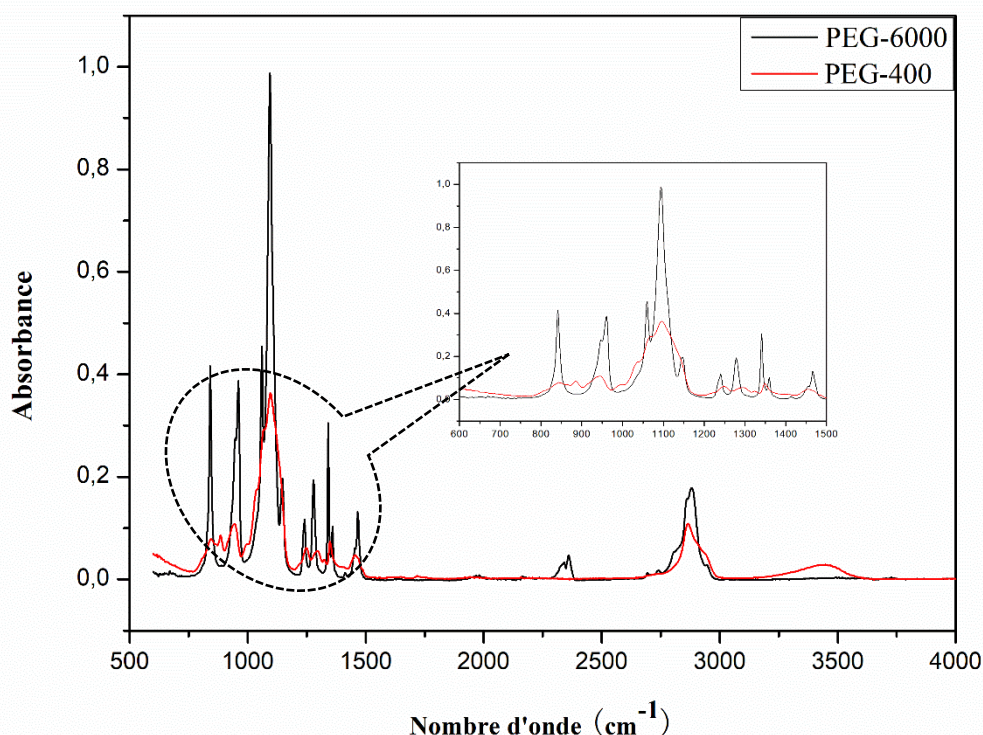


Figure III.2 : Spectre FTIR de PEG-400 et PEG-6000 pur.

Le tableau III.2 ci-dessous montre toutes les principales bandes caractéristiques du polymère PEG.

Nombre d'onde (cm^{-1})	Attribution
968	HC=CH (déformation)
1238	C-C (élongation)
1101	C-OH (élongation)
1250	C-C (élongation)
1274	C-O (élongation)
1341	O-H (déformation)
1468	C-H (déformation)
2878	CH ₂ (élongation)
3445	O-H (élongation)

Tableau III.2 : Table d'attribution du PEG.

I.2. Caractérisation des mélanges pHEMA/PEG avant et après polymérisation

I.2.1. Caractérisation des mélanges pHEMA/PEG-400

Pour déterminer les effets chimiques du PEG sur l'HEMA avant et après polymérisation, la spectroscopie infrarouge est utilisée pour analyser les composites de type HEMA/PEG-400 à différentes concentrations massiques en PEG-400 (1, 5 et 10 Wt-%). Ceci est destiné à montrer comment la teneur en PEG affecte le comportement chimique de l'HEMA. Les figures III.3, III.4, III.5, III.6 et III.7 présentent les résultats de cette analyse.

On remarque sur les spectres FTIR des mélanges avant et après polymérisation que l'ajout de PEG-400 à des différentes concentrations n'influe pas généralement sur la nature des bandes du spectre. Mais il reste à signaler qu'on a une disparition presque totale de la bande d'absorption C=C à 1637 cm^{-1} . Comme on peut dire que l'intensité des pics diminue après la polymérisation, ce qui est expliqué par le fait que les liaisons ne sont plus libres après la photo polymérisation (formation du réseau). D'autre part et en générale, on peut dire que la photo-polymérisation n'influe pas sur la nature des bandes d'absorption, mais influe sur leur intensité.

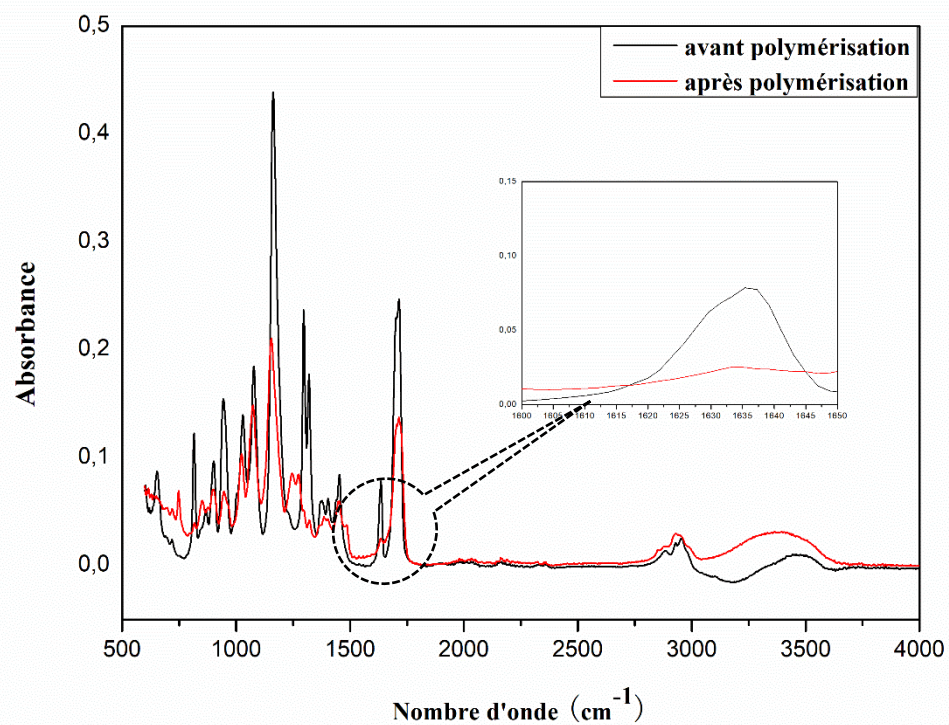


Figure III.3 : Spectre FTIR de la matrice pHEMA/ PEG-400 (99.5/0.5Wt.%) avant et après polymérisation.

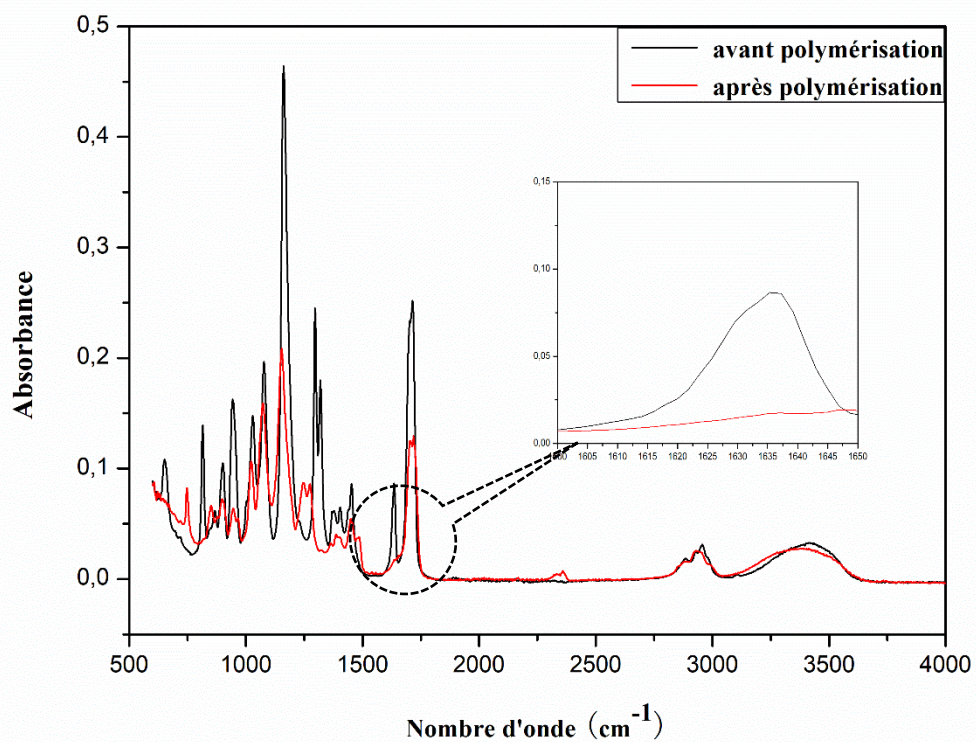


Figure III.4 : Spectre FTIR de la matrice pHEMA/ PEG-400 (99/1Wt. %) avant et après polymérisation.

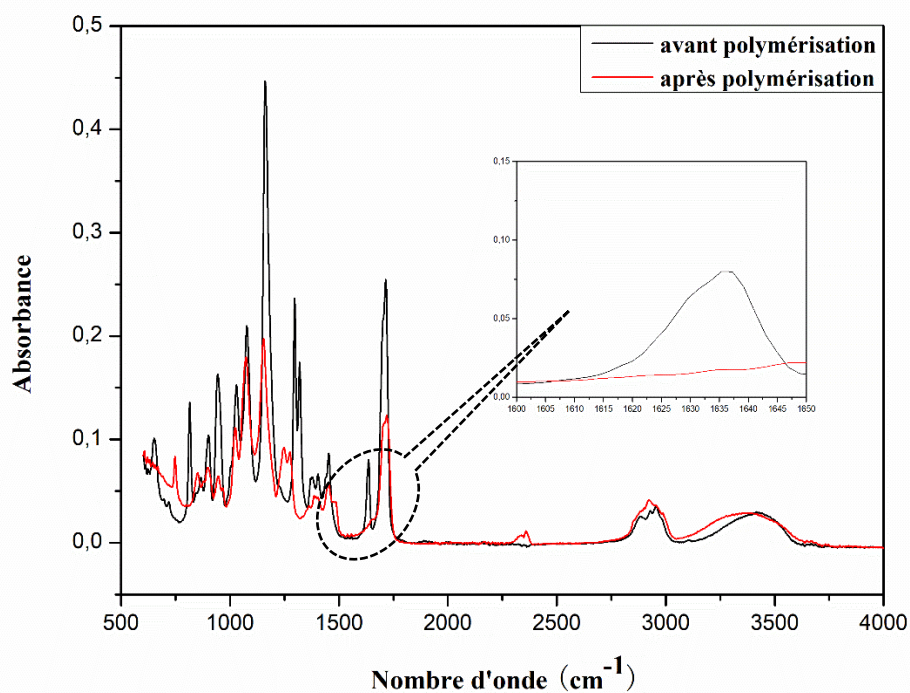


Figure III.5 : Spectre FTIR de la matrice pHEMA/ PEG-400 (95/5Wt. %) avant et après polymérisation.

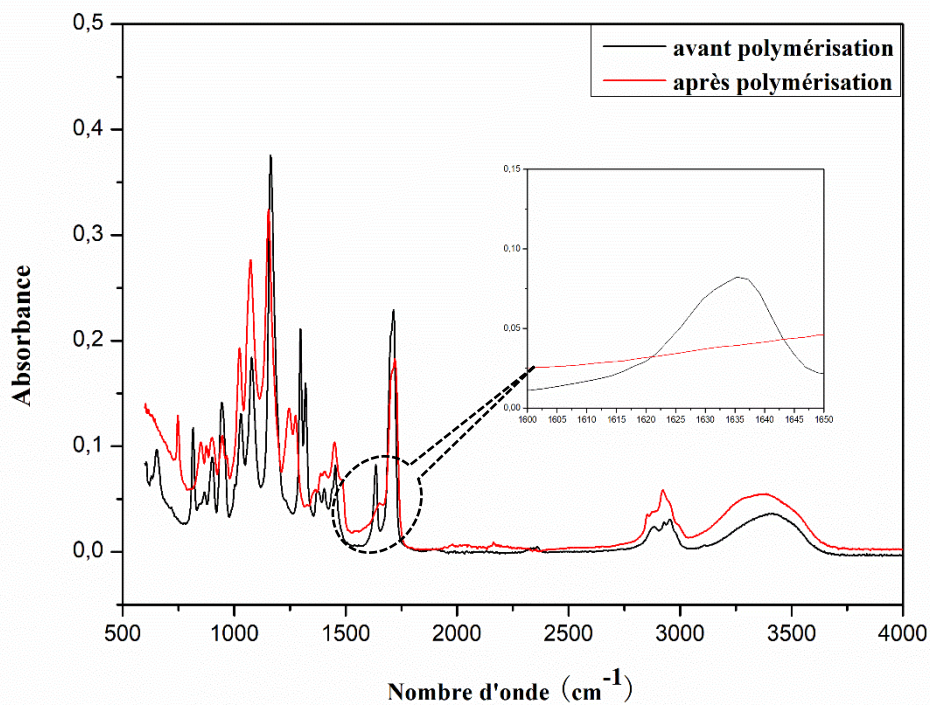


Figure III.6 : Spectre FTIR de la matrice pHEMA/ PEG-400 (90/10Wt. %) avant et après polymérisation.

D'après la figure III.7, on remarque que le pic attribué à la liaison OH est important pour le composite HEMA/PEG-400 (90/10 wt.%) par rapport aux autres concentration (0,1 et 5 wt.%) ; ceci peut être expliquée par la présence des liaison OH libre dans le composite qui contient la plus grande quantité en PEG-400.

Le zoom de la figure III.7 montre que l'intensité de la bande C=C à 1637 cm⁻¹ diminue en fonction de la concentration en PEG. Le calcul de la conversion des doubles liaisons acryliques est montré sur le tableau III.3. Les résultats montrent une augmentation du taux de conversion des composites après l'ajout de l'additif PEG. Cela s'explique sans doute par l'augmentation de la mobilité des monomères HEMA en présence du PEG pour obtenir les réseaux polymères réticulés.

Le composite pHEMA/PEG-400	0 Wt.%	1 Wt.%	5 Wt.%	10 Wt.%
Taux de conversion (%) à 810 cm ⁻¹	95.61	100	99.92	99.90
Taux de conversion (%) à 1637 cm ⁻¹	92.71	100	100	100

Tableau III.3 : Taux de conversion des composites pHEMA/PEG-400.

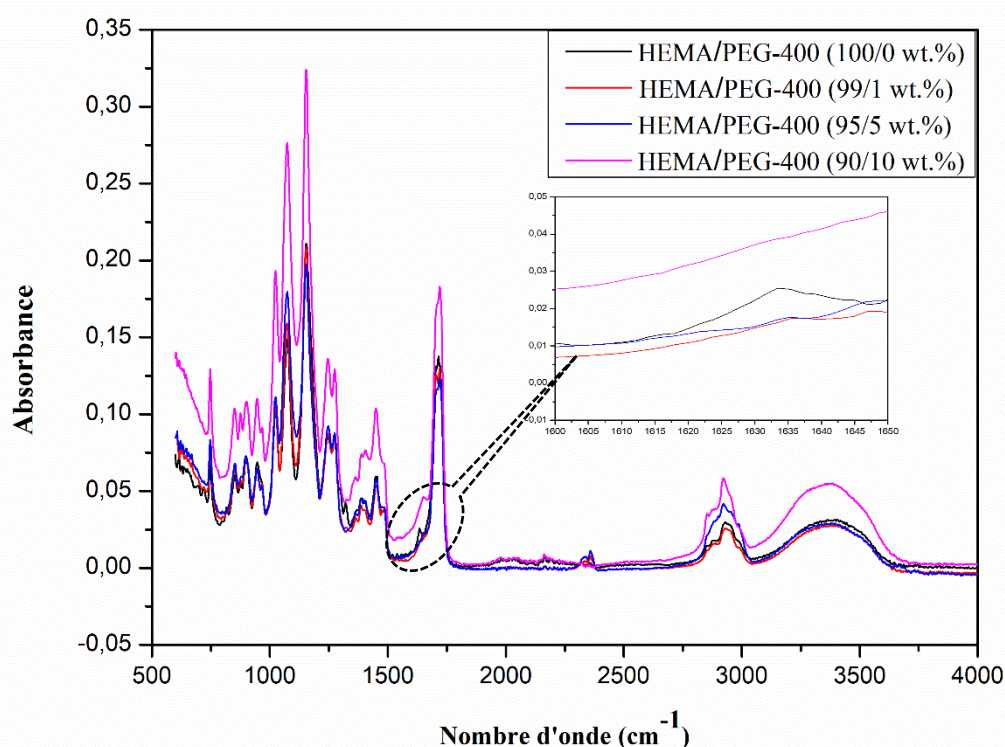


Figure III.7 : Spectre FTIR des composites pHEMA/PEG après polymérisation pour des concentrations variables en PEG-400 avec un zoom de la bande d'absorption 1637 cm⁻¹

Autrement dit, que le taux de conversion augmente par l'augmentation de la quantité de PEG dans la solution. Donc la cause qui active la réaction de photo-polymérisation est la présence de l'additif PEG.

I.2.2. Caractérisation des mélanges HEMA/PEG-6000

Le but de l'ajout de PEG avec une autre masse moléculaire moyenne en poids (PEG-6000) dans le mélange initial, permet d'optimiser l'effet de la masse moléculaire moyenne de ce dernier sur le comportement physico-chimique des composites. Les figures III.8, III.9 et III.10 représentent le spectre FTIR du composite HEMA/PEG-6000 en fonction de la concentration en PEG avant et après polymérisation respectivement. En générale la photo-polymérisation n'influe pas sur la nature des bandes d'absorption, mais influe sur leur intensité. Comme on observe aussi que la bande d'absorption C=C à 1637 cm^{-1} a presque disparue pour tous les mélanges après polymérisation.

L'apparition de la bande O-H à 3400 cm^{-1} pour le composite HEMA/PEG-6000 (1, 5 et 10 Wt.%) avant polymérisation peut être expliqué par le fait que pour une grande masse moléculaire moyenne en PEG-6000 les liaisons OH commencent à interagir entre elles et après polymérisation sont devenues plus ou moins piégées dans le réseau polymère, ce qui explique la diminution de l'intensité de cette bande .

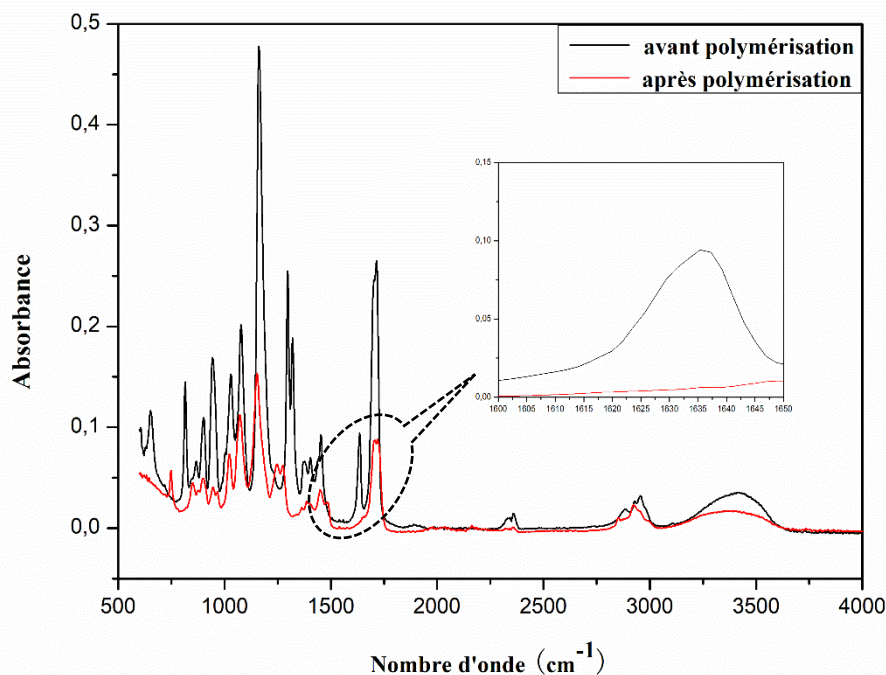


Figure III.8 : Spectre FTIR de la matrice pHEMA/PEG-6000 (99/1Wt. %) avant et après polymérisation.

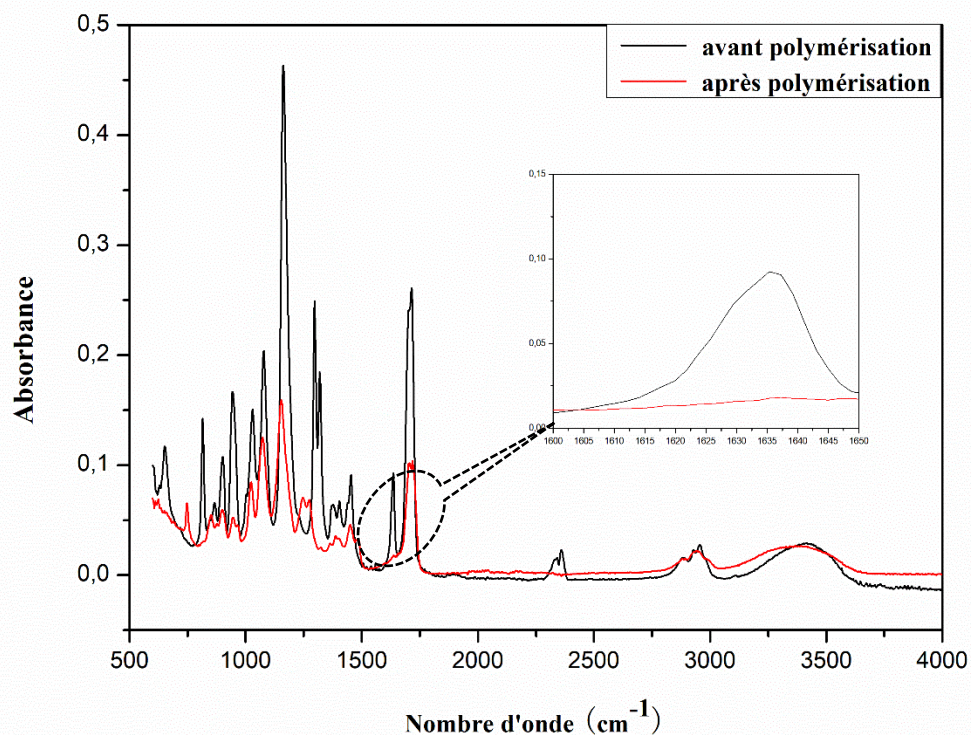


Figure III.9 : Spectre FTIR de la matrice pHEMA/ PEG-6000 (95/5Wt. %) avant et après polymérisation.

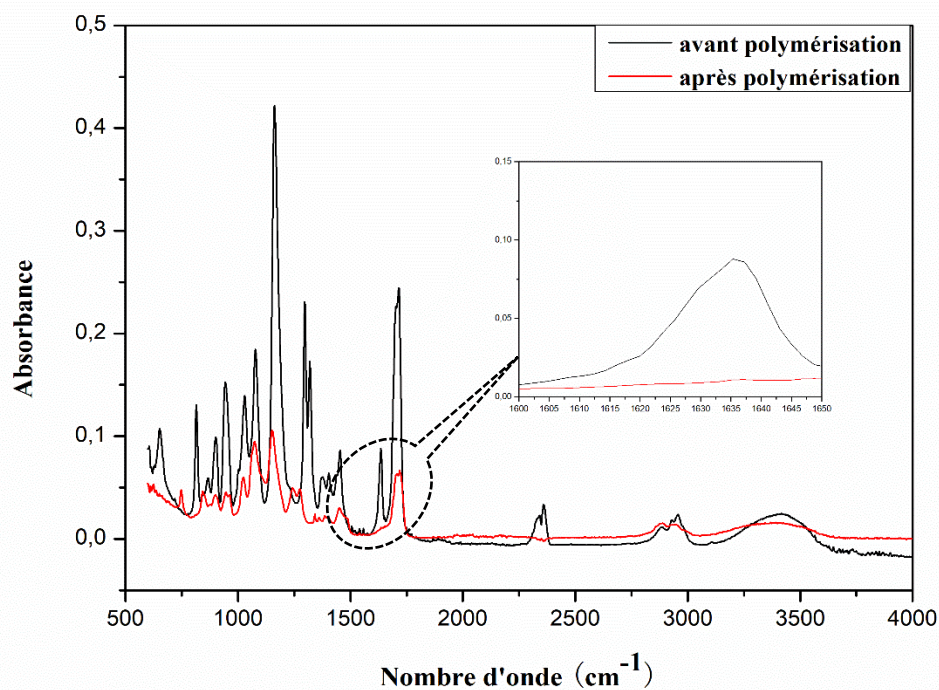


Figure III.10 : Spectre FTIR de la matrice pHEMA/ PEG-6000 (90/10Wt. %) avant et après polymérisation.

La figure III.11 montre le spectre FTIR des composites HEMA/PEG-6000 après polymérisation à pourcentages massiques différents en PEG-6000. La zone située entre 1600 et 1650 cm^{-1} montre la diminution de la bande caractéristique des acrylates, située à 1637 cm^{-1} et correspondant aux doubles liaisons acryliques présentes dans les acrylates avant la polymérisation. On dit que le taux de conversion augmente par l'augmentation de la quantité du PEG dans la solution. Il apparaît clairement que l'absorbance dans cette bande est presque nulle pour un pourcentage élevé en PEG. La faible intensité du pic observée pour la concentration massique faible de PEG, indiquant qu'il reste une quantité minime de monomères et d'oligomères à l'état liquide.

Si on compare les résultats trouvés, on constate que le taux de conversion ; si on passe d'un composite avec le PEG-400 à un autre avec le PEG-6000 ; est en moyenne invariable. Donc ce résultat confirme celui trouvé pour le PEG-400 où le PEG accélère la réaction de photo-polymérisation et augmente la mobilité des monomères.

Le composite pHEMA/PEG-6000	0 Wt.%	1 Wt.%	5 Wt.%	10 Wt.%
Taux de conversion (%) à 810 cm^{-1}	95.61	99.92	99.25	99.76
Taux de conversion (%) à 1637 cm^{-1}	92.71	100	97.68	99.74

Tableau III.4 : Taux de conversion des composites pHEMA/PEG-6000.

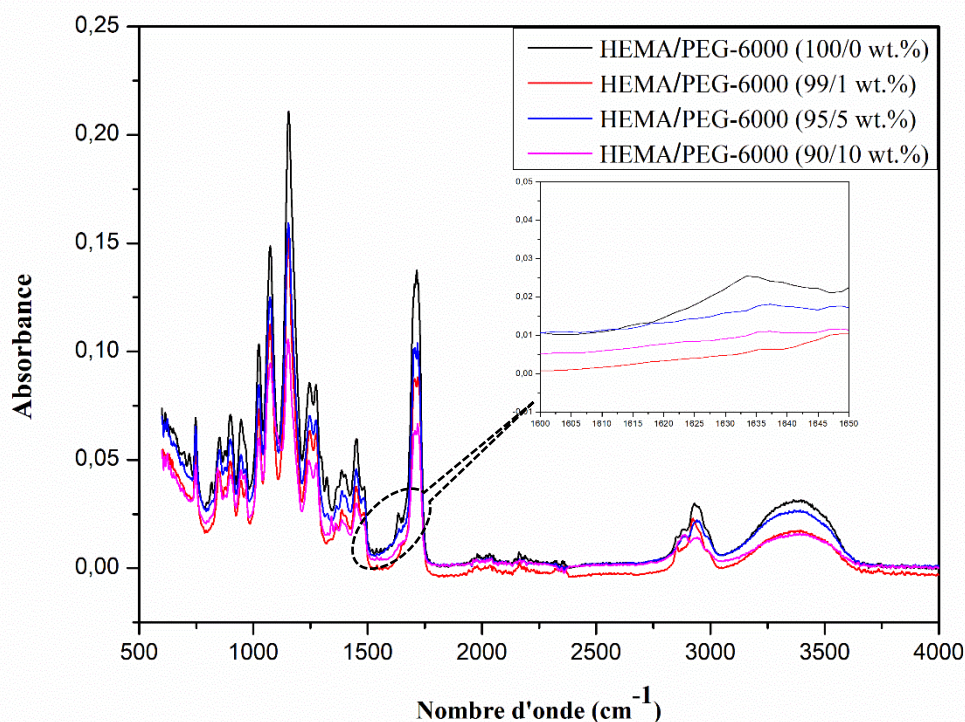


Figure III.11 : Spectre FTIR des composites pHEMA/PEG-6000 après polymérisation pour des concentrations variable en PEG-6000 avec un zoom de la bande d'absorption 1637 cm^{-1}

II. Caractérisation par Analyse Calorimétrique Différentielle (DSC) des mélanges pHEMA/PEG-6000

La DSC est une technique largement utilisée pour caractériser les propriétés thermophysiques des matériaux composites. Dans notre caractérisation par DSC, la vitesse de chauffage et de refroidissement adaptée est de 10°C/min. Le cycle de température du programme appliqué consiste d'abord à refroidir l'échantillon de la température ambiante à la température -80°C, suivi de deux cycles de chauffage et de refroidissement qui ont été utilisés sur la plage de la température de -80°C à 150°C.

La figure III.12 représente le thermogramme de deuxième cycle de chauffage de HEMA/PEG-6000 à différentes concentrations en PEG. On remarque que la température de transition vitreuse T_g du composite diminue en fonction de la concentration massique en PEG-6000 de 71.80°C pour le composite en présence de 0% en PEG à 62 °C pour celui en présence de 10% de PEG (voir Tableau III.5). Ce qui nous permet de dire que lorsqu'on ajoute notre additif PEG-6000 à la matrice pHEMA on aura un élargissement du plateau caoutchoutique de notre composite. On remarque aussi, que lorsqu'on augmente la concentration en PEG, ΔC_p augmente légèrement d'où la mobilité des constituants augmente. Cela confirme les résultats trouvés par l'analyse FTIR où on a constaté que le PEG augmente le taux de conversion et la bande d'absorption O-H est plus importante en fonction de la concentration en PEG-6000 dans le composite ; c'est-à-dire les liaisons OH interagissent fortement entre elles. On conclue que le composite pHEMA/PEG-6000 est devenue moins rigide lorsqu'on ajoute l'additif PEG-6000, d'où effet plastifiant du PEG.

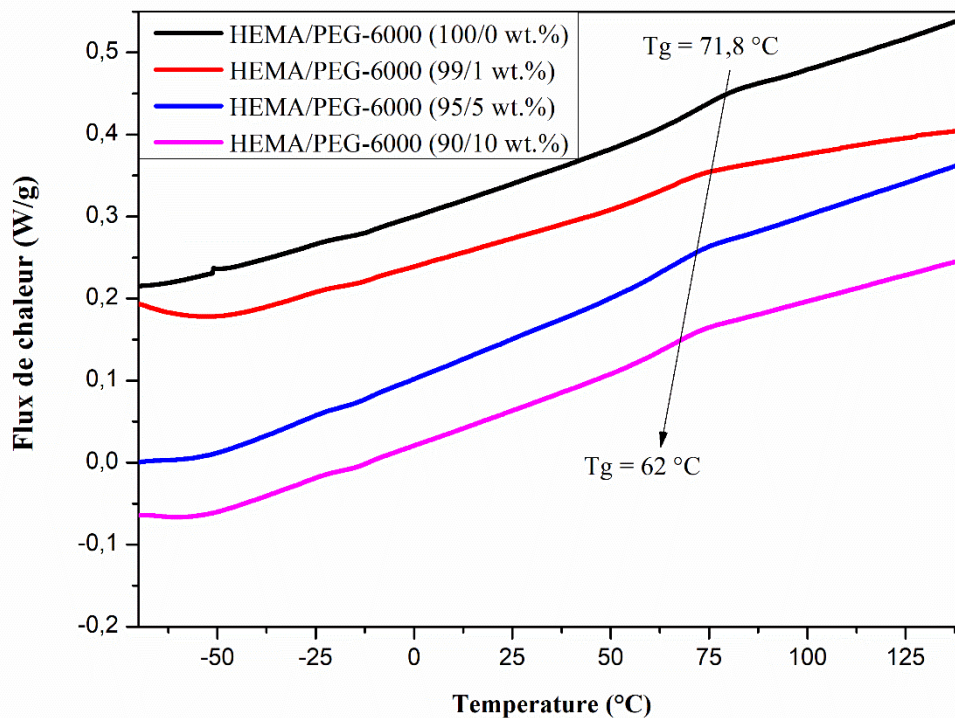


Figure III.12 : Thermogramme DSC du composite pHEMA/PEG-6000.

Le tableau ci-dessous montre la variation de la capacité calorifique ainsi que la variation de la transition vitreuse T_g des composites pHEMA/PEG-6000 en fonction du pourcentage massique en PEG. Ce résultat confirme l'effet plastifiant de PEG6000 sur la matrice pHEMA.

Composite	T_g (°C)	ΔC_p (W/g)
HEMA/PEG-6000 (100/0 Wt-%)	71.80	0.1305
HEMA/PEG-6000 (99/1 Wt-%)	68.10	0.1415
HEMA/PEG-6000 (95/5 Wt-%)	67.28	0.1620
HEMA/PEG-6000 (90/10 Wt-%)	62.00	0.1873

Tableau III.5 : La température de transition vitreuse T_g et la capacité calorifique des composites pHEMA/PEG-6000 en fonction de la masse en PEG.

III. Caractérisation par Analyse Dynamique Mécanique DMA

Les figures III.13 et III.14 montrent l'évolution du module de conservation E' de notre composite (HEMA/PEG-400) et (HEMA/PEG-6000) en fonction de la concentration du PEG.

Ces thermogrammes sont obtenus par un balayage de température avec une vitesse de chauffage de 5°C/ min et une fréquence d'oscillation fixe de 1 Hz.

On remarque une absence de plateau vitreux pour le HEMA pur et leur composite. On observe aussi que le module de conservation E' diminue en fonction de la température pour tous les composites lorsqu'on augmente la concentration de PEG-400 et PEG-6000. Pour les composites en présence de PEG-400, E' diminue de 3500 au 700 MPa et pour le PEG-6000, il diminue de 3500 au 400 MPa. Cependant, on peut expliquer ce phénomène par l'augmentation de volume libre dans le réseau polymère en présence de PEG ce qui résulte une diminution de la taille des chaînes macromoléculaires et une augmentation du nombre des extrémités des chaînes ; donc le réseau polymère est devenu plus flexible (moins réticulé), moins rigide et souple en présence de PEG dans le matériau. Autrement dit, cette diminution du module E' confirme l'effet plastifiant de PEG-400 et PEG-6000 sur le composite HEMA/PEG. On conclut qu'après l'ajout du PEG à la matrice HEMA, on a une amélioration des propriétés mécanique du composite.

On remarque aussi que l'HEMA pur atteint le plateau caoutchoutique à partir de la température 130°C par contre les autres composites en présence de PEG-400 atteignent le plateau caoutchoutique à partir de la température 100°C et à partir de la température 120°C pour le composite HEMA/PEG-6000. Cela veut dire que le composite à base de HEMA et le PEG atteint l'état fondu avant le polymère HEMA pur, et ceci est dû à la flexibilité des composites en présence de PEG. Les composites en présence de PEG-400 atteignent l'état fondu avant les composites en présence de PEG-6000 ce qui peut s'expliquer par la taille de la chaîne de PEG-6000 qui est plus grande que celle de PEG-400 donc le matériau demande plus d'énergie pour passer à l'état fondu.

Ce qui paraît important c'est la ré-augmentation de ce module E' (à faible température) ; pour les composites qui présentent un pourcentage en PEG supérieur à 5Wt.% pour PEG-400 et à 1Wt.% pour le PEG-6000 ; qui est un effet inverse du PEG sur le module E' . On observe que E' est plus important pour le composite HEMA/PEG-400 (90/10Wt.%) par rapport à celui des composites en présence de 5Wt.% et 1Wt.% et la même chose ; E' est plus important pour le composite HEMA/PEG-6000 (95/5Wt.%) par rapport à celui des composites en présence de 1Wt.% et 0 Wt.

Cette augmentation de module de conservation malgré le pourcentage important de PEG-400 et 6000 dans le composite peut-être expliqué par la présence du seuil de flexibilité. Pour le PEG-6000, le seuil de flexibilité a été trouvé à partir de 1 Wt.% et pour le PEG-400, le seuil de flexibilité a été trouvé à partir de 5 Wt. %.

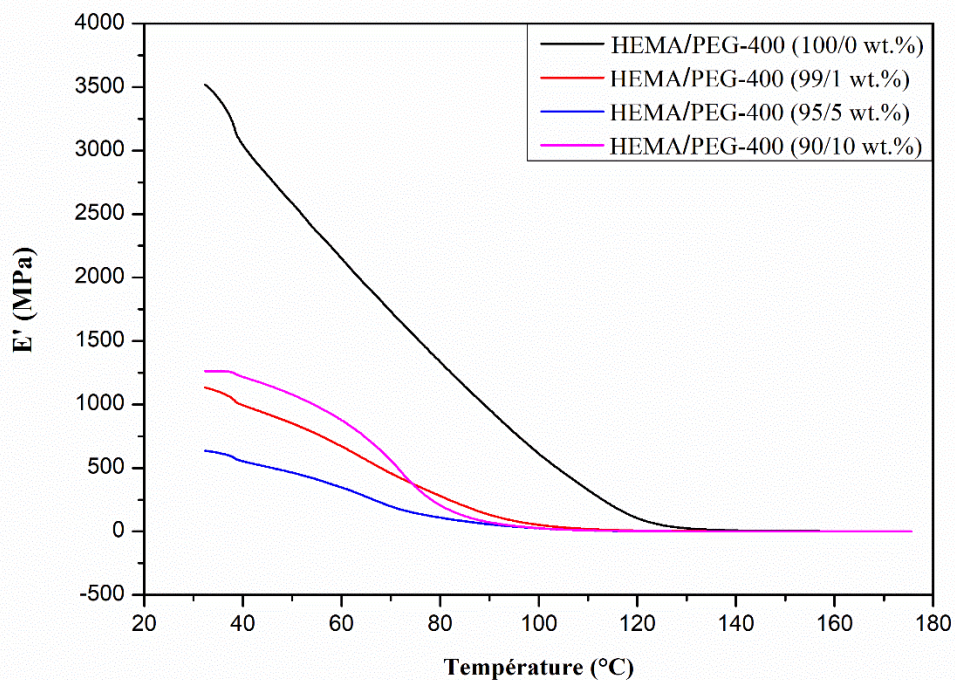


Figure III.13 : Module de conservation E' en fonction de la température du composite pHEMA/PEG-400.

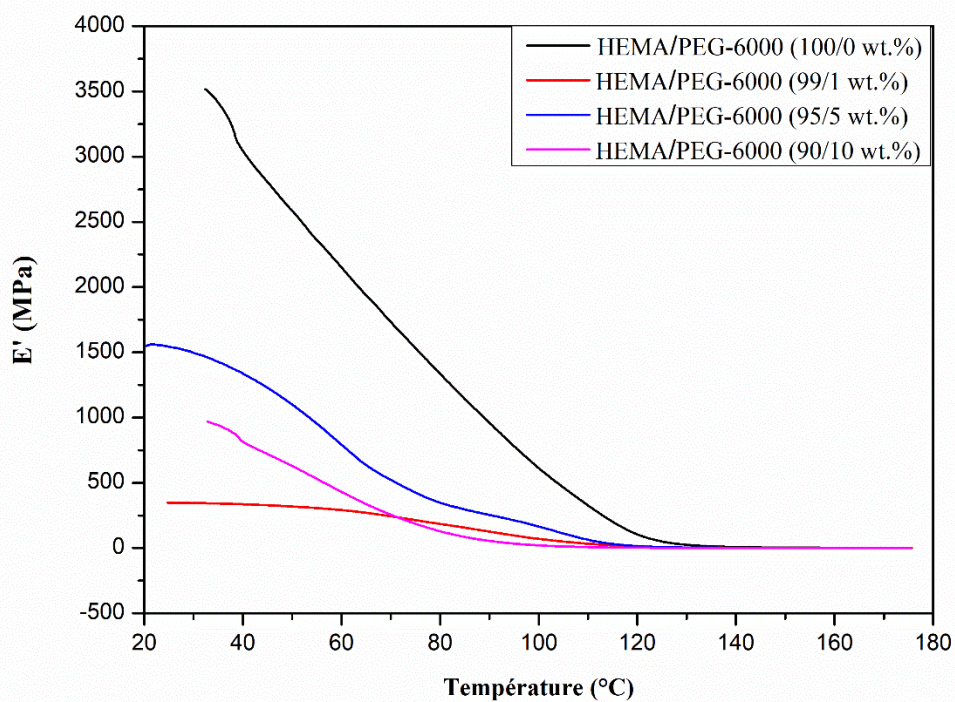


Figure III.14 : Module de conservation E' en fonction de la température du composite pHEMA/PEG-6000.

Le module de perte E'' est une mesure de la capacité du matériau à absorber et dissiper l'énergie, et est lié aux propriétés viscoélastiques du matériau. La courbe de E'' peut être utilisée pour déterminer la température de transition vitreuse (T_g) du matériau, qui est la température à laquelle le matériau subit une transition de phase et passe d'un état vitreux rigide à un état caoutchouteux mou.

Les figures III.15 et III.16 montrent une superposition des courbes de module de perte E'' des composites (HEMA/PEG-400) et (HEMA/PEG-6000) pour différentes concentrations en PEG en fonction de la température. Ce type de résultat fournit des informations sur la dispersion et la distribution du PEG dans la phase amorphe du HEMA. Le E'' indique la capacité du polymère à dissiper de l'énergie mécanique grâce au mouvement moléculaire interne. On peut observer que pour chaque concentration en PEG, le module de perte diminue en fonction de la température. Le module E'' diminue de 740 à 100 Mpa pour le composite HEMA/PEG-400 et de 750 à 50 MPa pour le composite HEMA/PEG-6000 ce qui peut s'expliquer par une bonne dispersion du PEG dans la matrice HEMA. Cette diminution est plus prononcée pour le composite pHEMA/PEG-6000, ceci confirme la flexibilité importante pour les composites en présence de notre additif.

On peut remarquer aussi des changements significatifs dans la T_g du matériau (point d'inflexion dans la courbe de E'' en fonction de la température). En particulier, une augmentation de la concentration en PEG peut entraîner une diminution de la T_g , car le PEG peut agir comme un plastifiant et réduire la rigidité de la matrice HEMA. Ce résultat est en bon accord avec les résultats trouvés par DSC et FTIR.

On observe également que l'ajout de PEG à la matrice conduit à une quasi-stabilité du E'' à basses températures ; ce plateau est particulièrement prononcé pour le composite HEMA/PEG400 (5 Wt.%) et le composite pHEMA/PEG6000 (1 Wt.%) ce qui reflète un matériau de bonnes propriétés mécaniques. Au-delà de 120°C, le E'' devient presque nul, indiquant le passage de l'état élastique à l'état caoutchouteux du système. Ce même comportement a été observé pour le module de stockage E' , confirmant ainsi l'effet plastifiant du PEG.

On confirme aussi l'effet de seuil sur les courbes de module de perte en fonction de la température ; pour le composite HEMA/PEG-400 à partir de 5Wt.% et pour le composite HEMA/PEG-6000 à partir de 1Wt.%.

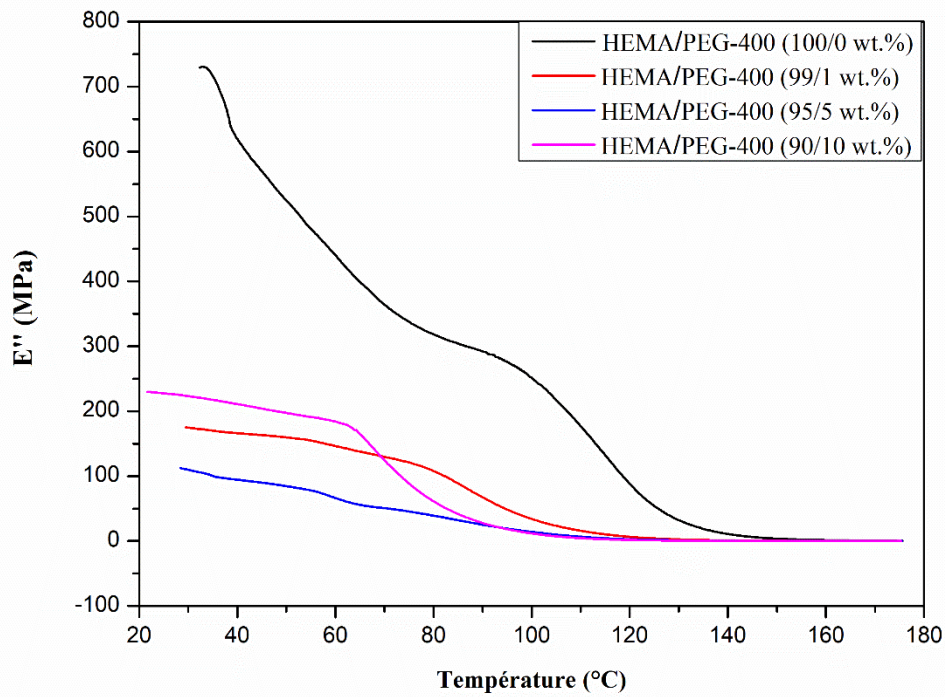


Figure III.15 : Module de perte E'' en fonction de la température du composite HEMA/PEG-400.

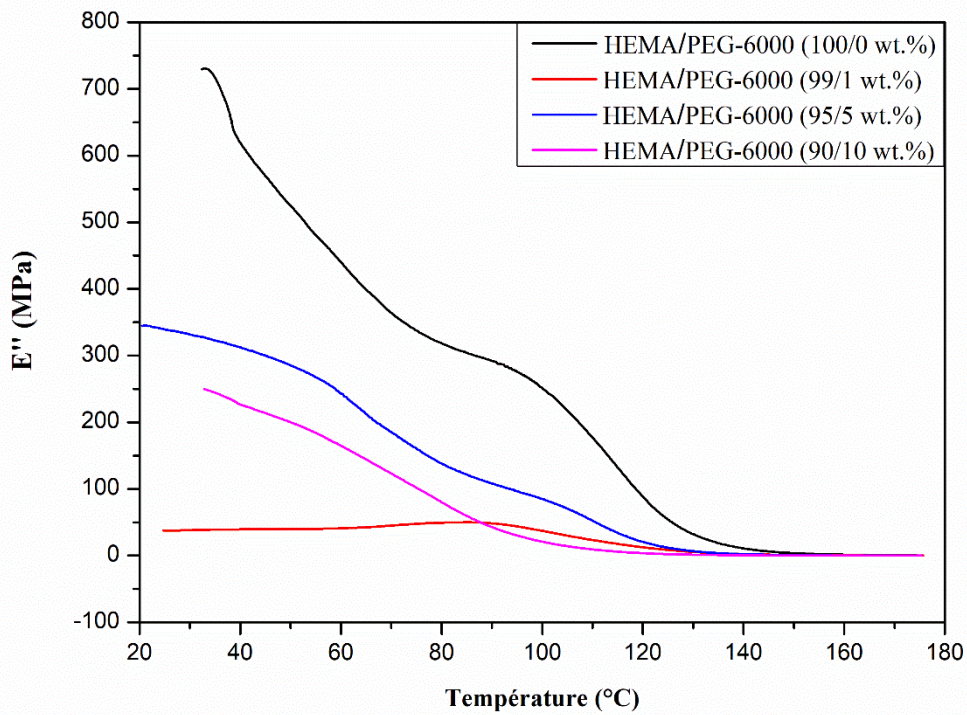


Figure III.16 : Module de perte E'' en fonction de la température du composite HEMA/PEG-6000.

Les figures III.17 et III.18 montrent la variation de la tangente de perte de (HEMA/PEG-400) et (HEMA/PEG-6000) en fonction de la température pour différentes concentrations en PEG. Ce genre de résultat est généralement utilisé pour déterminer les propriétés mécaniques du matériau ainsi la température de transition vitreuse T_g .

Le pic de relaxation principale (transition α) est relatif à la transition vitreuse T_g ; se décale vers les basses températures ; il apparait vers 137.23 °C pour le polymère HEMA pur. Cette température peut atteindre 104.54 °C pour une concentration de 10Wt.% en PEG-6000 et 116.10 °C en PEG-400 pour la même concentration. Ce résultat confirme la diminution de la T_g en fonction de la concentration en PEG, ceci peut être attribué à une augmentation du mouvement moléculaire à cause de l'interaction matrice-plastifiant qui peut conduire à une réticulation physique. Ce qui confirme l'effet de plastification du PEG (voir les tableaux III.6 et III.7).

Une baisse remarquable des valeurs maximales de la $\tan \delta$ est présente pour les différents composites. L'effet de la masse moléculaire du PEG est aussi confirmé par cette analyse, où les composites HEMA/PEG-400 présentent une diminution de la T_g de l'ordre de 32.69 °C par contre ceux avec le PEG-6000 présentent une diminution de l'ordre de 21.13 °C. Donc le matériau qui possède un additif de type PEG de masse moléculaire élevée possède une flexibilité importante.

Autrement dit, la température de transition vitreuse est associée au mouvement des chaînes polymères. Par conséquent, si les molécules du plastifiant sont uniformément réparties dans la matrice, la température de transition vitreuse diminue et le mouvement des chaînes de polymère augmente.

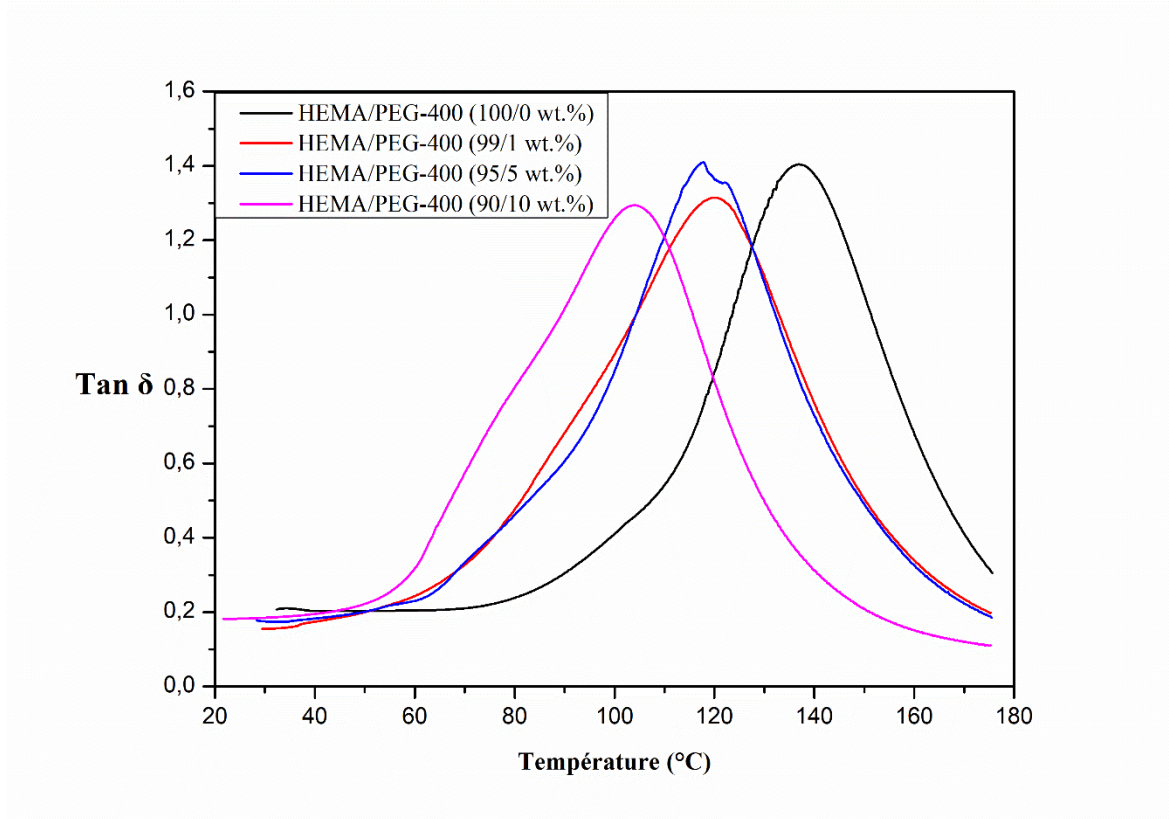


Figure III.17 : Tanδ en fonction de la température de composite HEMA/PEG-400.

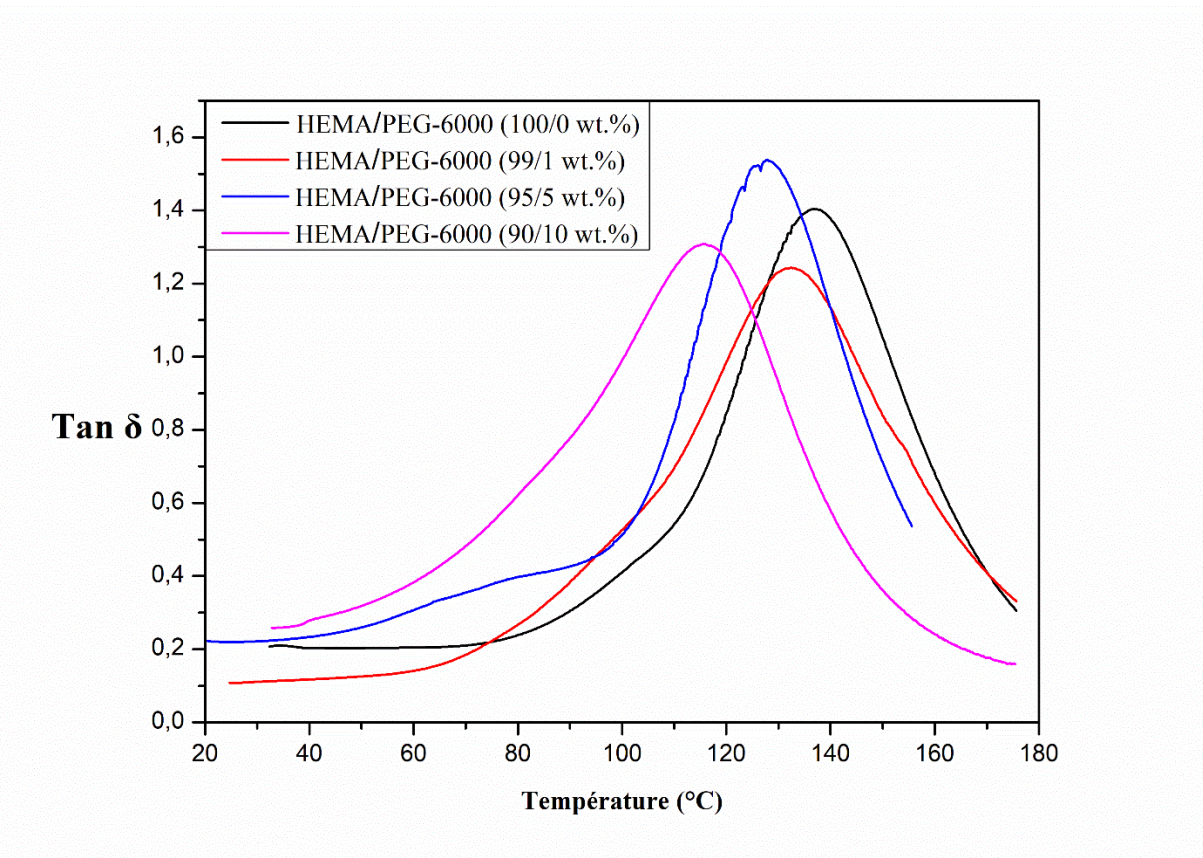


Figure III.18 : Tanδ en fonction de la température de composite HEMA/PEG-6000.

Les tableaux III.6 et III.7 montrent la variation de la température de transition vitreuse T_g des composites HEMA/PEG-400 et HEMA/PEG-6000 mesurée par analyse DMA.

Composite	T_g (°C)
HEMA/PEG-400 (100/0 Wt.%)	137.23
HEMA/PEG-400 (99/1 Wt.%)	120.08
HEMA/PEG-400 (95/5 Wt.%)	118.26
HEMA/PEG-400 (90/10 Wt.%)	104.54

Tableau III.6 : La transition vitreuse des composites HEMA/PEG-400 trouvée par la DMA.

Composite	T_g (°C)
HEMA/PEG-6000 (100/0 Wt.%)	137.23
HEMA/PEG-6000 (99/1 Wt.%)	132.59
HEMA/PEG-6000 (95/5 Wt.%)	126.94
HEMA/PEG-6000 (90/10 Wt.%)	116.10

Tableau III.7 : La température de transition vitreuse des composites HEMA/PEG-6000 trouvée par la DMA.

V. Etude de gonflements des matériaux composite à base de HEMA et de PEG-6000

Les figures III.19 et III.20 montrent le comportement du gonflement du réseau du poly (HEMA/PEG-6000) en fonction du temps pour différentes concentrations de 0 Wt.%, 1 Wt.%, 5 Wt.% et 10 Wt.% en PEG-6000. Plus précisément, ces courbes montrent comment le réseau du poly (HEMA/PEG-6000) gonfle au fil du temps lorsqu'il est plongé dans de l'eau distillée.

Ces figures représentent les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement du réseau de poly (HEMA/PEG-6000) réticulé (0.5 Wt.% en HDDA), à température ambiante ($T = 22^\circ\text{C}$), dans le solvant.

En générale, une augmentation rapide du taux de gonflement est obtenue au début de la cinétique, suivie d'un gonflement moins rapide qui tend vers un plateau caractérisé par un taux de gonflement constant, indiquant une saturation du réseau. Cela peut être dû à la capacité du polymère à absorber rapidement l'eau environnante, suivi d'un ajustement plus lent de la structure moléculaire pour atteindre un état de gonflement stable.

En outre, l'interprétation de la courbe de comportement du gonflement du réseau de poly (HEMA/PEG-6000) en fonction du temps pour différentes compositions permet de

comprendre comment ce polymère gonfle dans l'eau et comment la concentration des constituants affecte ce processus. La figure III.19 qui représente la variation de la masse normalisée en fonction du temps ; montre une cinétique de gonflement avec une vitesse importante pour l'hydrogel HEMA/PEG-6000 (90/10 Wt.%) et il atteint un plateau de saturation très important par rapport aux autres composites (160 %) où la cinétique est presque identique. Cette figure nous permet de dire que plus le pourcentage massique en PEG est important plus la cinétique de gonflement est importante en exception le composite avec 1 Wt.% en PEG (effet de seuil). Ce qui est dû à l'effet plastifiant du PEG sur la matrice HEMA.

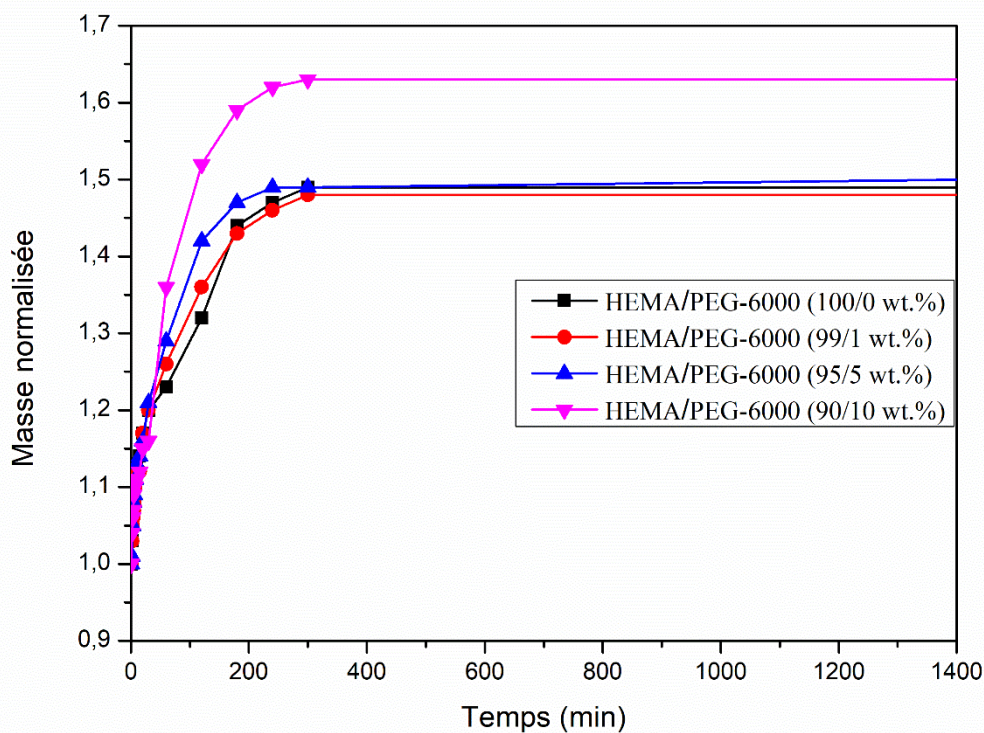


Figure III.19 : Etude de gonflement par la masse normalisée du réseau de poly (HEMA/PEG-6000) en fonction du temps.

D'autre par la figure III.20, qui représente la variation du taux de gonflement en fonction du temps de HEMA/PEG-600, montre un taux de gonflement maximal de l'ordre de 120% en présence de 10% en PEG-6000 dans la matrice HEMA. On observe sur cette figure qu'on a un effet de seuil sur le taux de gonflement du matériau, dès qu'on dépasse la concentration de 1Wt.% en PEG-6000 le plateau de saturation ainsi la vitesse de gonflement dépassent ceux de HEMA pur ce qui donne un effet de renfort ; amélioration des propriétés physique du matériau.

On peut expliquer ce résultat par la flexibilité du réseau polymère HEMA en présence d'une concentration en PEG-6000 supérieure à 1Wt.%, ce qui est due à un réseau lâche moins réticulé. Cela est en bon accord avec les résultats trouvés par, le FTIR, la DSC et DMA.

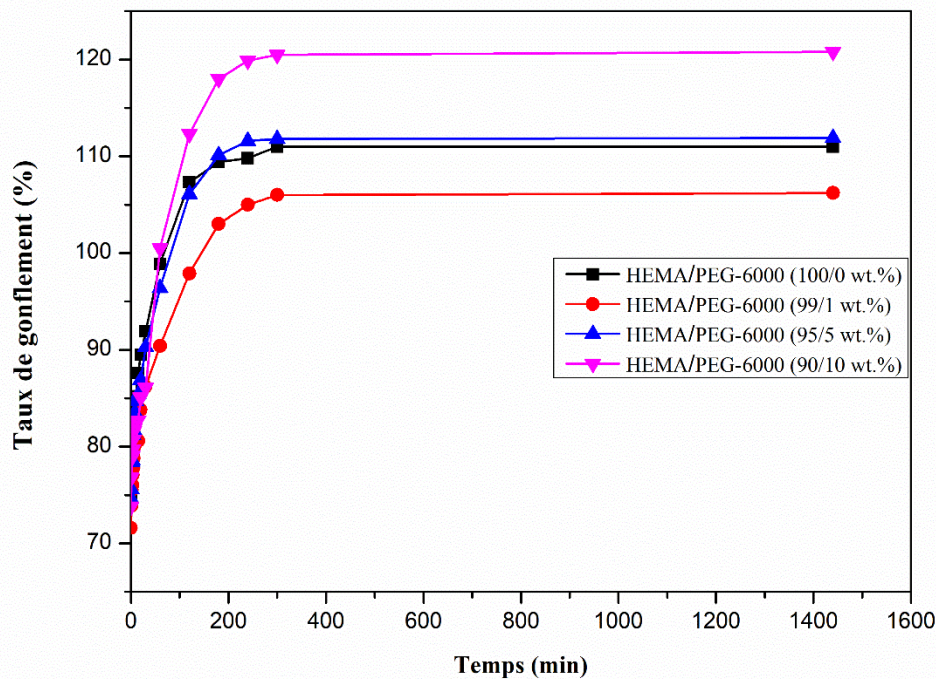


Figure III.20 : Comportement du taux de gonflement du réseau de poly (HEMA/PEG-6000) en fonction du temps.

La figure III.21 représente le dégonflement du réseau de poly (HEMA/PEG-6000) en fonction du temps pour différentes concentrations massiques en PEG. Ce genre de résultat désigne la variation de la taille du polymère dans l'eau lorsqu'il est retiré, ce qui provoque une déshydratation du réseau de polymère.

On peut observer en général que la concentration des constituants affecte la vitesse et l'étendue de la rétraction. Plus la concentration de l'additif PEG-6000 est élevée, plus la rétraction est rapide et importante (figure III.21-a).

De plus, on peut noter que la courbe de taux de dégonflement pour le pHEMA pur (figure III.21-b) montre une rétraction plus rapide et moins importante que les autres composites. Cela peut être dû au fait que le polymère contient moins de chaînes polymériques pour se contracter en réponse à la déshydratation donc il absorbe le solvant lentement et il le rejette rapidement, comme il n'atteint pas un plateau de saturation important (taux de gonflement faible à l'état de saturation).

On observe aussi, sur cette figure, que le seul composite qui possède un taux de gonflement maximal de l'ordre de 65% et qui garde 15 % du solvant au sein de sa matrice polymère est le HEMA/PEG (90/10 Wt.%). Ce résultat est prévu car tous les résultats trouvés auparavant montrent que ce composite présente de bonnes propriétés physico-chimiques pour des applications de ce composite à l'état hydrogel.

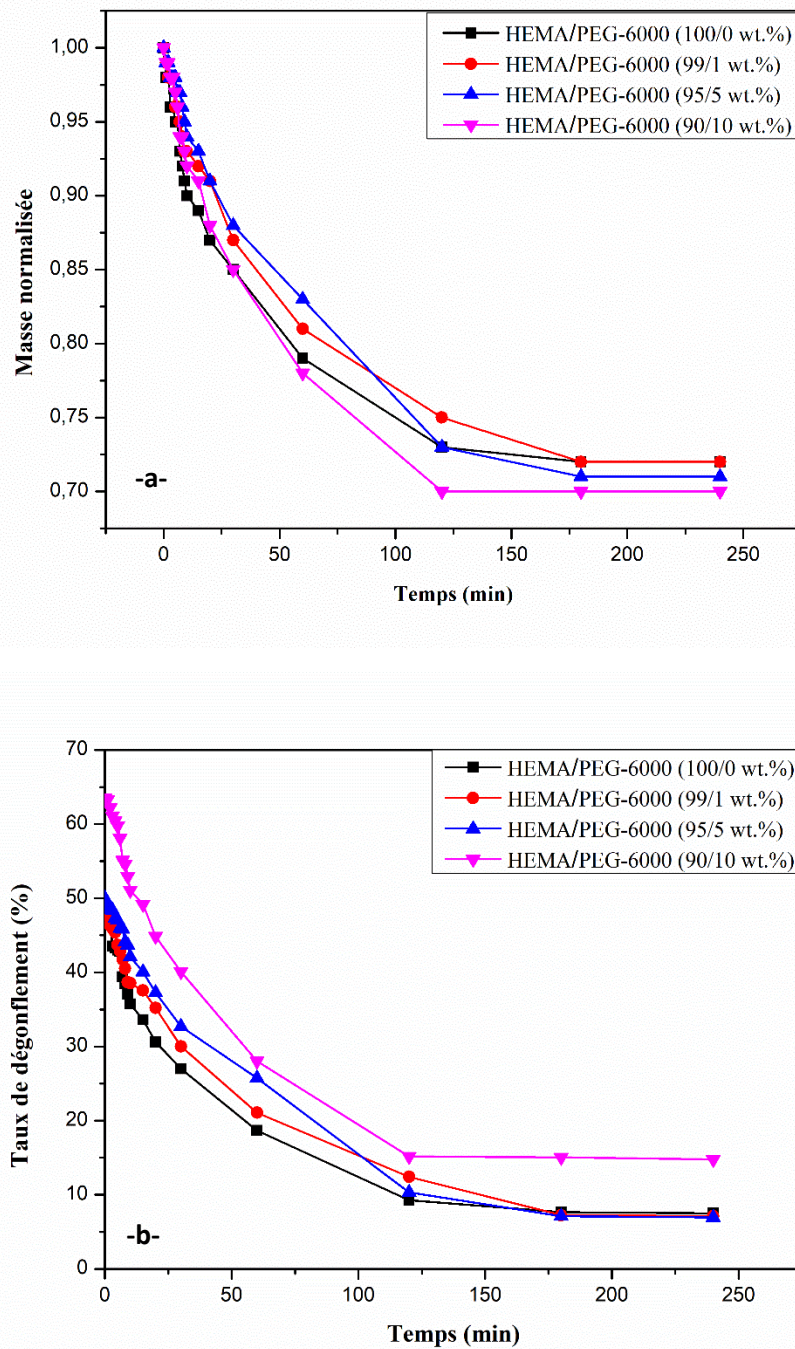


Figure III.21 : Comportement du dégonflement du réseau de poly (HEMA/PEG-6000) en fonction du temps, -a- avec calcul de la masse normalisée, -b- avec calcul du taux de dégonflement.

La figure III.22 nous permet de dire que nos échantillons, et plus précisément HEMA/PEG6000 (99/1 Wt.%) qui présentent le seuil, gardent un certain pourcentage d'hydratation (70 %).

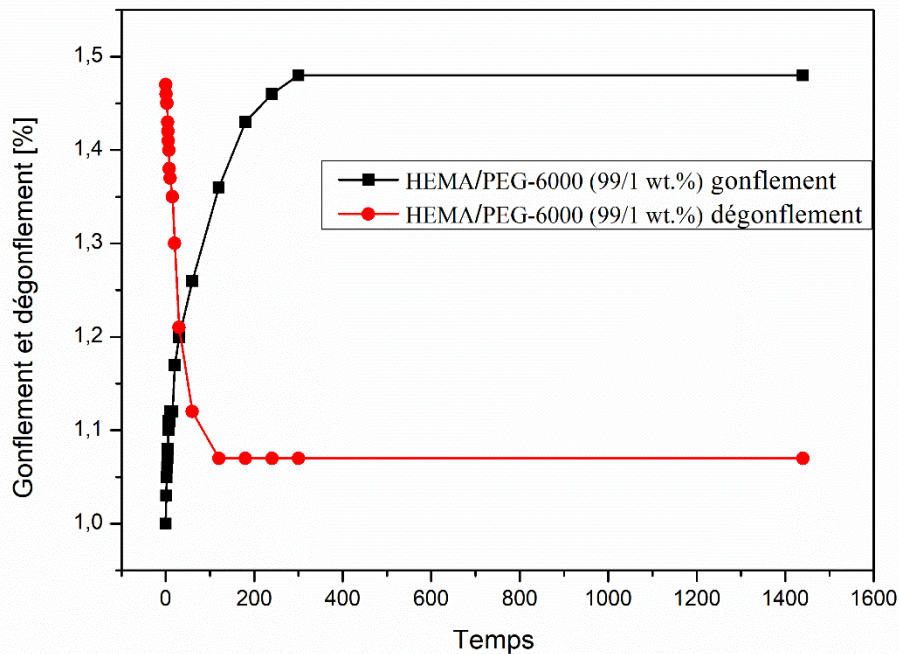


Figure III.22 : Cinétique de gonflement et de dégonflement du réseau de HEMA/PEG6000 (99/1 Wt.%) à température ambiante 22°C.

VI. Etude rhéologique des hydrogels à base de (pHEMA/PEG-6000)

L'étude rhéologique des hydrogels à l'état humide (hydraté) est nécessaire pour compléter le travail et confirmer les résultats trouvés par l'étude du gonflement. Le module élastique G' est une mesure de la rigidité ou de la résistance à la déformation d'un matériau. Dans l'étude rhéologique des hydrogels pHEMA/PEG-6000, le module élastique G' est mesuré en fonction de la fréquence angulaire.

La figure III.23 montre l'évolution du module élastique G' en fonction de la fréquence angulaire du composite pHEMA/PEG-6000. On observe que le comportement classique d'un fluide viscoélastique est présent pour les composites à différentes concentrations en PEG à l'état hydrogel.

On constate une augmentation de module élastique en fonction de la fréquence pour tous les hydrogels, cela est plus prononcé pour le HEMA pur. Ceci peut être expliqué par le fait

qu'aux faibles fréquences, indiquant une augmentation de la rigidité et une résistance accrue à la déformation et le cas contraire correspond à une déformation plus faible à haute fréquence. Autrement dit qu'aux faibles fréquences, les chaînes macromoléculaires peuvent se réorganiser et le matériau est élastique, mais au fur et à mesure que la fréquence augmente, les chaînes nécessitent plus du temps pour se relaxer ; donc un matériau moins élastique.

En conséquence, l'augmentation du module élastique G' en fonction de la fréquence angulaire de notre hydrogel pHEMA/PEG-6000 permet d'évaluer la flexibilité et la rigidité du matériau, ainsi que sa capacité à résister aux déformations à différentes fréquences. Cette information peut être utile pour comprendre les propriétés mécaniques et les performances du matériau dans différentes applications.

On remarque un point intéressant qui dit qu'une teneur de 10Wt.% en PEG-6000 conduit à une diminution importante du module élastique G' (conservation) ; il est de l'ordre de 15000 Mpa pour le pHEMA pur et il diminue jusqu'à 2500 Mpa à faible fréquences.

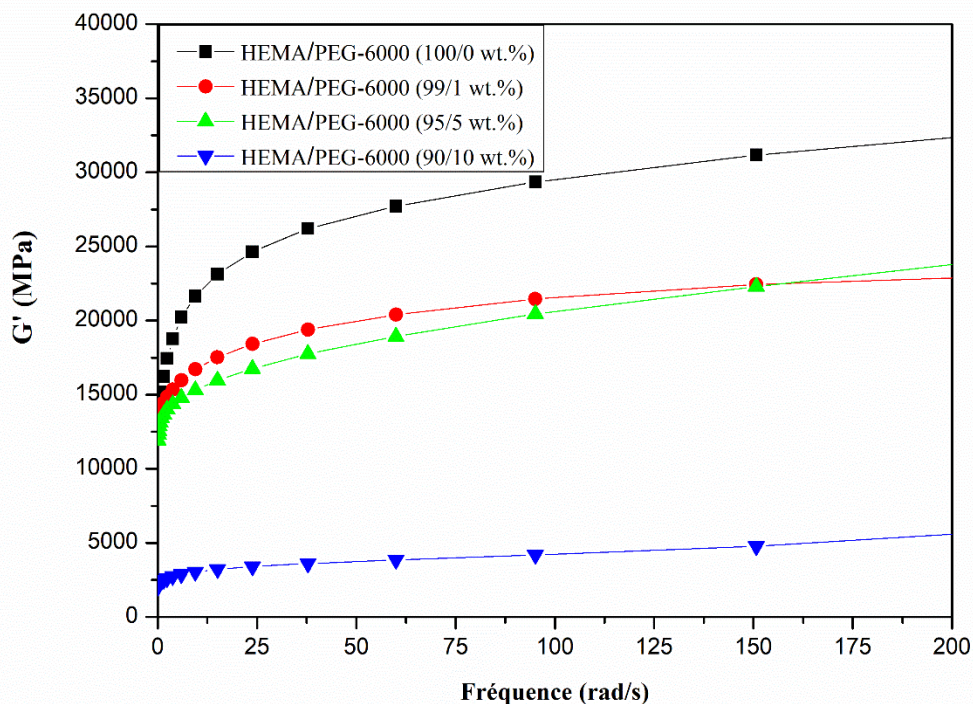


Figure III.23 : Module élastique G' en fonction de la fréquence angulaire du composite HEMA/PEG-6000 à l'état hydrogel.

Comme on constate que le composite pHEMA/PEG-6000 (90/10 Wt.%) présente presque un plateau du module G' . Ceci confirme le comportement viscoélastique et la flexibilité de ce composite à l'état hydrogel. Cette remarque est en bon accord avec les résultats de gonflement.

La figure III.24 montre l'évolution du module visqueux G'' en fonction de la fréquence angulaire du composite pHEMA/PEG-6000 à l'état hydrogel. Cette courbe permet d'analyser les propriétés de l'hydrogel en termes de viscosité et de rigidité.

Le module visqueux G'' représente la partie dissipative de la réponse du matériau à une contrainte oscillatoire et est donc une mesure de la viscosité du composite. En générale l'évolution du module de perte est similaire à celle du module de conservation pour les différentes concentrations. À basses fréquences angulaires, le module G'' est faible, ce qui indique que le composite est facilement déformable et présente une faible résistance à l'écoulement. Cela peut être interprété comme un comportement fluide de l'hydrogel.

Cependant, lorsque la fréquence angulaire augmente, le module G'' augmente également, ce qui indique que le composite devient de plus en plus résistant à l'écoulement et présente une rigidité accrue. Cela peut être interprété comme un comportement viscoélastique de l'hydrogel. Si on compare les quatre courbes de G'' associés aux quatre composites pHEMA/PEG-6000 à l'état hydrogel pour des concentrations en PEG-6000 allant de 0 à 10Wt.%, on peut dire que le module visqueux G'' diminue en fonction de la teneur en PEG. Cette remarque nous permet de dire que le composite est devenu facilement déformable à l'état fondu et il a un comportement fluide de l'hydrogel, avec une viscosité relativement faible.

En résumé, l'analyse de la courbe rhéologique du module G'' en fonction de la fréquence angulaire du composite pHEMA/PEG-6000 permet de caractériser les propriétés viscoélastiques de l'hydrogel, en fournissant des informations précieuses sur sa viscosité, sa rigidité et son comportement en réponse à des contraintes oscillatoires.

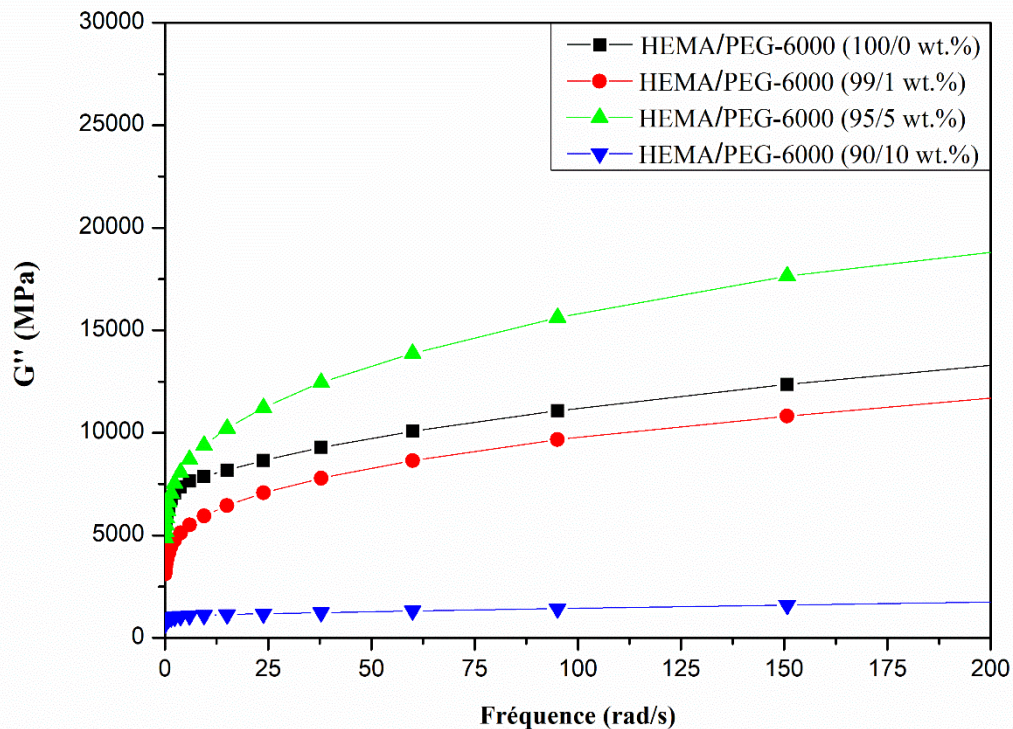


Figure III.24 : Module visqueux G'' en fonction de la fréquence angulaire du composite pHEMA/PEG-6000 à l'état hydrogel.

La figure III.25 montre l'évolution de la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire du composite pHEMA/PEG-6000 à l'état hydrogel. Cette courbe permet de comprendre comment les propriétés mécaniques de l'hydrogel évoluent en réponse à une variation de la fréquence de déformation.

On remarque en générale une chute de la viscosité de nos hydrogels à basses fréquences angulaires ainsi en fonction de la teneur en PEG-6000 dans le composite. Cette observation nous permet de dire qu'on a un comportement pseudoplastique. La diminution de la viscosité complexe avec l'augmentation de la fréquence jusqu'à un plateau à hautes fréquences pour toutes les concentrations en PEG, indiquant ainsi un comportement rhéofluidifiant vers les hautes fréquences.

Cependant, qu'à basses fréquences de déformation la viscosité est importante (~ 150000 Ps.s) ce qui indique que le matériau a un aspect visqueux et résistant à l'écoulement ; l'hydrogel peut atteindre un comportement solide avec une viscosité très élevée. Cela peut être interprété comme un comportement de type élastique dans lequel l'hydrogel résiste aux déformations et retrouve son état initial après la cessation de la contrainte.

On a le cas contraire à hautes fréquences de déformation et à une grande concentration en PEG-6000 où la viscosité diminue et le matériau présent un comportement élastique, moins rigide et qui ne résiste pas aux déformations. On observe aussi que le composite HEMA/PEG (90/10 Wt.%) présent une viscosité beaucoup moins faible (20000 Pa.s) par rapport aux autres matériaux qui est de l'ordre de (150000 Pa.s) à basses fréquences. Cela est expliqué par la bonne compatibilité entre les molécules de PEG est la matrice. Ce résultat est en bon accord avec ceux trouvés au paravent.

En résumé, l'analyse de la courbe de viscosité en fonction de la fréquence angulaire du composite HEMA/PEG-6000 permet de caractériser les propriétés viscoélastiques de l'hydrogel et de comprendre comment le matériau réagit à des contraintes oscillatoires. Les informations issues de cette analyse sont utiles pour comprendre le comportement de l'hydrogel dans différents contextes et peuvent être utilisées pour optimiser la formulation et les propriétés des matériaux hydrogels.

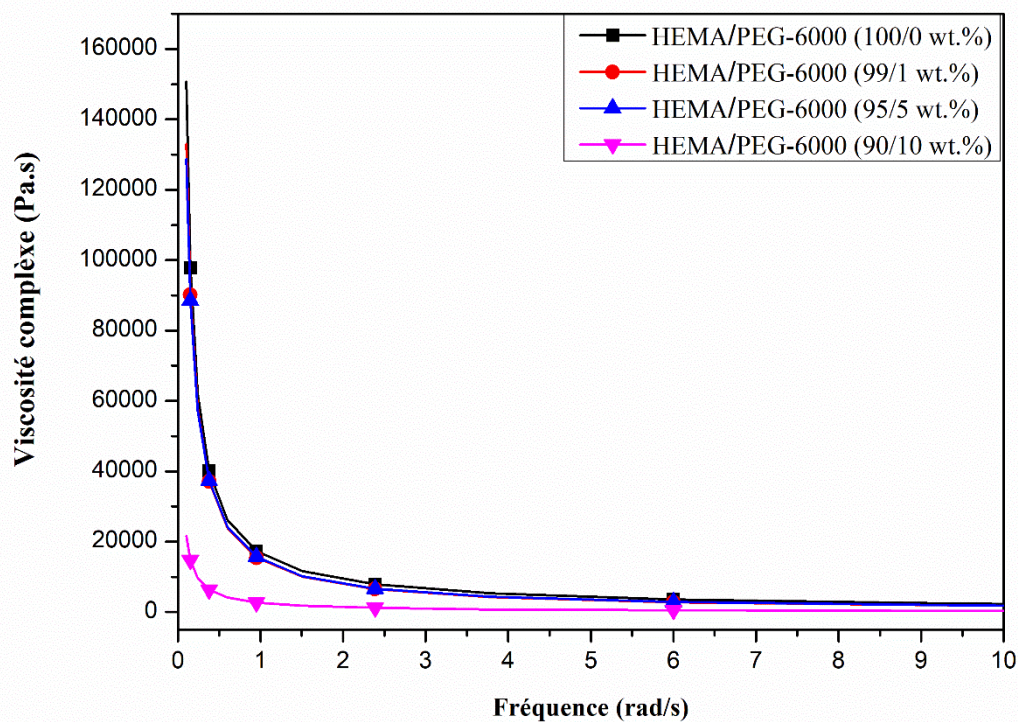


Figure III.25 : la viscosité complexe en fonction de la fréquence angulaire du composite HEMA/PEG-6000 à l'état hydrogel

Conclusion générale

Conclusion générale

Le poly hydroxy-éthyle méthacrylate pHEMA est un polymère synthétique utilisé dans plusieurs applications. Il possède des propriétés hydrophiles grâce à ses groupes hydroxyle. De plus, il présente une grande rigidité et une bonne biocompatibilité avec les tissus biologiques.

Dans cette étude, nous avons préparé des matériaux composites à base de monomère d'hydroxy-éthyle méthacrylate (HEMA) et du polyéthylène glycol (PEG) comme additif par la méthode de photo-polymérisation. Le PEG est un polymère hydrophile soluble dans l'eau, il est largement utilisé dans les industries alimentaires, pharmaceutiques, cosmétiques et industrielles.

L'objectif de cette étude était d'optimiser l'effet de la teneur en polyéthylène glycol (PEG) ainsi que sa masse moléculaire moyenne en poids sur les propriétés thermo physiques et mécaniques des composites pHEMA/PEG. Différentes techniques d'analyse ont été utilisées, notamment la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), l'analyse mécanique dynamique (DMA) et le rhéomètre. Les résultats obtenus par ces différentes techniques de caractérisation sont en bon accord. En effet, nous avons observé que :

- L'analyse FTIR indique que l'intensité de la bande C=C après polymérisation diminue avec l'augmentation de la concentration en PEG, ce qui témoigne d'une conversion accrue des composites. Cette augmentation est due à une grande mobilité des monomères HEMA en présence de PEG, favorisant la formation de réseaux polymères réticulés. De plus, le taux de conversion moyen est élevé pour les composites avec du PEG-400 ainsi PEG-6000. Ainsi, l'analyse FTIR révèle l'impact de la présence de PEG sur les propriétés structurales des composites HEMA/PEG, modifiant l'intensité des liaisons OH et la conversion des doubles liaisons acryliques.
- Les résultats obtenus à partir des thermogrammes de la DSC ont montrés que la température de transition vitreuse T_g des composites diminue à mesure que la concentration en PEG-6000 augmente. Cela indique que l'ajout de PEG-6000 à la matrice pHEMA élargit la plage de transition caoutchouteuse du composite et le rendant moins rigide ce qui confirme l'effet plastifiant. On a constaté que l'augmentation de la concentration en PEG entraîne une légère augmentation de ΔC_p , ce qui suggère une augmentation de la mobilité des constituants du composite. Ces observations confirment les résultats de l'analyse FTIR.

Conclusion générale

- L'analyse mécanique dynamique (DMA) des composites (pHEMA/PEG) révèle une diminution du module d'élasticité E' à mesure que la teneur en additif PEG augmente, ce qui entraîne une diminution de la rigidité du matériau après l'ajout de PEG. De plus, une diminution de la température de transition vitreuse T_g est observée en fonction de la concentration en PEG-400 et PEG-6000. L'analyse DMA a confirmé un effet de seuil des propriétés mécanique de nos composites, il apparaît à 5Wt.% pour le PEG-400 et à 1Wt.% pour le PEG-6000.
- Le taux de gonflement du matériau pHEMA/PEG-6000 augmente avec une proportion croissante de PEG, sauf pour le composite contenant 1Wt.% de PEG. Cela est dû à un effet de seuil trouvé à cette concentration en PEG, qui entraîne un réseau plus réticulé dans la matrice HEMA. L'étude du dégonflement du réseau poly (pHEMA/PEG-6000) révèle que la concentration en PEG influence la vitesse et l'étendue de la rétraction, montrant une rétraction plus rapide et plus importante avec une concentration plus élevée de PEG-6000. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par l'analyse DMA et DSC.
- L'étude rhéologique de l'hydrogel pHEMA/PEG-6000 montre un comportement classique d'un fluide viscoélastique. Le module élastique G' augmente en fonction de la fréquence. À basses fréquences, le matériau présente un comportement fluide avec un faible module G' , indiquant sa fluidité. À mesure que la fréquence angulaire augmente, le module G' augmente, révélant un comportement viscoélastique. Le module de conservation G' ainsi le module visqueux G'' diminue en fonction de la teneur en PEG ce qui indique l'effet plastifiant de notre additif. La viscosité complexe confirme la bonne compatibilité entre les molécules de PEG et la matrice pHEMA.

Perspectives :

Chaque travail de recherche ne sera jamais complet, pour cette raison nous envisageons comme perspectives de cette étude les travaux suivants :

- Il serait pertinent de poursuivre les investigations sur l'effet plastifiant du PEG sur la matrice HEMA afin de mieux comprendre les mécanismes sous-jacents responsables de la cinétique de gonflement observée. Tout d'abord, on peut augmenter la teneur en PEG à 20%Wt pour avoir un effet de renfort. Comme on peut diminuer la concentration de l'agent réticulant HDDA pour diminuer le taux de réticulation du

Conclusion générale

réseau polymère HEMA ; ce qui résulte un réseau lâche, une flexibilité importante ainsi un taux de gonflement important.

- L'optimisation du taux de dégonflement à différentes températures dont le but de gardé un taux d'humidité élevé des hydrogels, mais le temps ne nous a pas permis de le faire. Donc, on espérons le faire à travers d'autres travaux expérimentaux.
- Il serait pertinent d'explorer les propriétés mécaniques et rhéologiques à différentes températures afin de caractériser le comportement du matériau dans des conditions variables.

Ces perspectives pourraient contribuer à une meilleure compréhension des propriétés structurales et mécaniques des composites (HEMA/PEG) et ouvrir des nouvelles possibilités pour leur utilisation dans divers domaines tels que l'ingénierie des biomatériaux ou la fabrication de matériaux fonctionnels.

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تعزيز توصيف المركبات باستخدام هيدروكسي إيثيل ميثاكريلات كمصفوفة وبولي إيثيلين جليكول كمادة ملينة. تم تطوير المركبات عن طريق البلمرة الضوئية باستخدام Darocur1173 كعامل متقاطع و HDDA مضافة للصور. الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو تقييم تأثير محتوى البولي إيثيلين جليكول ووزنه الجزيئي على الخصائص الميكانيكية الحرارية لمركب هيدروكسي إيثيل ميثاكريلات. وتشمل التقنيات التحليلية المستخدمة التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، وقياس السرعات الحرارية التفاضلية، والتحليل الميكانيكي الديناميكي، ومقياس الرومتر؛ لتحليل هذه الخصائص بالتفصيل. تتم دراسة سلوك التورم والانكماش لشبكات هيدروكسي إيثيل ميثاكريلات في المياه المقطرة كدالة للزمن. النتائج التي تم الحصول عليها من خلال هذه التقنيات التحليلية متفقة بشكل جيد. لوحظ انخفاض كبير في درجة حرارة انتقال حرارة الزجاج مع زيادة كمية البولي إيثيلين جليكول في المركب، مما يؤكد تأثير اللبونة للمركب. كما يمكن ملاحظة، فإن البولي إيثيلين جليكول -6000 يحسن الخصائص الميكانيكية الحرارية لمركباتنا بشكل أفضل من البولي إيثيلين جليكول -400. تظهر النتائج التي وجدها التحليل الميكانيكي الديناميكي تأثيرًا عتبيًا في 5٪ من بولي إيثيلين جليكول -400 و 1٪ من بولي إيثيلين جليكول -6000.

الكلمات المفتاحية: هيدروكسي-إيثيل-ميثاكريلات، بولي إيثيلين جليكول، البلمرة الضوئية، الخصائص الميكانيكية، درجة حرارة انتقال الزجاج، T_g ، التورم

Résumé : Cette étude vise à avancer dans la caractérisation des composites à base de hydroxyl-éthyle-méthacrylate (HEMA) comme matrice et le polyéthylène glycol (PEG) comme additif. Les composites ont été élaborés par photo-polymérisation en utilisant le HDDA comme agent de réticulation et le Darocur 1173 comme photo amorceur. L'objectif principal de cette étude est d'évaluer l'impact de la teneur en PEG ainsi sa masse moléculaire sur les propriétés thermomécaniques du composite à base de HEMA. Les techniques d'analyse utilisées incluent la spectroscopie infrarouge FTIR, la calorimétrie différentielle DSC, l'analyse mécanique dynamique DMA et le rhéomètre ; sont menées pour analyser en détail ces propriétés. Le comportement de gonflement et de dégonflement des réseaux pHEMA dans l'eau distillée est étudié en fonction du temps. Les résultats obtenus par ces techniques d'analyse sont en bon accord. On a observé une diminution importante de la température de transition vitreuse T_g avec l'augmentation de la quantité de PEG dans le composite, ce qui confirme l'effet plastifiant de ce dernier. Comme on a constaté que le PEG-6000 améliore mieux les propriétés thermomécaniques de nos composites par rapport au PEG-400. Les résultats trouvés par la DMA, l'étude de gonflement et la rhéologie montrent un effet de seuil en présence de 1Wt.% en PEG-6000 et à 5Wt.% en PEG-400.

Mots clés : HEMA, PEG, photo-polymérisation, propriétés mécaniques, la température de transition vitreuse T_g , gonflement.

Abstract: This study aims to advance the characterization of composites using hydroxyl-éthyle-méthacrylate (HEMA) as the matrix and polyéthylène glycol (PEG) as an additive. The composites were developed through photo-polymerization using HDDA as a cross-linking agent and Darocur 1173 as a photoinitiator. The main objective is to evaluate the impact of PEG content and molecular weight on the thermo-mechanical properties of the HEMA-based composite. Analytical techniques used include FTIR spectroscopy, DSC differential calorimetry, DMA dynamic mechanical analysis, and a rheology to analyze these properties in detail. The swelling and deswelling behavior of HEMA networks in distilled water is studied over time. The results obtained through these analytical techniques are in good agreement. A significant decrease in the glass transition temperature (T_g) was observed with increasing PEG quantity in the composite, confirming its plasticizing effect. It was found that PEG-6000 improves the thermo-mechanical properties of the composites better than PEG-400. DMA, swelling study, and rheology results show a threshold effect at 1 wt.% for PEG-6000 and 5 wt.% for PEG-400.

Keywords: HEMA, PEG, photo-polymerization, mechanical properties, glass transition temperature (T_g), swelling.