



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



**UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN**

# Mémoire

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

**Master en Chimie**

Spécialité: Système Macromoléculaire et leurs Applications

Par :

**M<sup>elle</sup> HAMEL Soumia**

Sur le thème

---

**Elaboration et caractérisation de pastilles de polymères acryliques  
réticulés obtenus par photo-polymérisation UV-Application à la  
rétention de molécules de faible poids moléculaire**

---

Soutenu publiquement le 19 Juin 2016 à Tlemcen devant le jury composé de :

M <sup>me</sup> F. Benmouna	Professeur	Université de Tlemcen	Présidente
M <sup>f</sup> K. Boudraa	Maître de Conférences A	Université de Saida	Examineur
M <sup>f</sup> S. Hamri	Maître de Recherche B	CRAPC de Tipaza	Co-Encadreur
M <sup>f</sup> T. Bouchaour	Professeur	Université de Tlemcen	Encadreur

*Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules LRM, Pôle Chetouane*

# Remerciements

*Je remercie Allah, le tout puissant, le miséricordieux, de m'avoir appris ce que j'ignorais, de m'avoir donné la santé et tout dont je necessitais pour l'accomplissement de ce mémoire.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules sous la direction de Monsieur T. BOUCHAOUR, Professeur à l'Université de Tlemcen.*

*J'ai l'honneur et le plaisir de lui présenter ma profonde gratitude et mes sincères remerciements, pour l'aide précieuse, les orientations et le temps qu'il m'a accordé pour mon encadrement.*

*Mes remerciements les plus vifs, vont à mon Co-encadreur Dr S. HAMRI Maître de recherche B au CRAPC Tipaza, pour le suivi et les conseils pertinents apportés durant la réalisation de ce travail, pour sa disponibilité, ainsi que pour la patience et la compréhension qu'il m'a exprimé.*

*J'exprime mes vifs remerciements à madame F. BENMOUNA Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, pour avoir accepté de présider le jury. Sa présence dans le jury m'honore.*

*Je remercie également Monsieur K. BOUDRAA, Maître de conférences à l'Université de Saïda Tahar Moulay pour avoir accepté de faire partie de ce jury, qu'il trouve ici ma profonde gratitude.*

*Je présente également mon remerciement à Sidi Ahmed, Ingénieur de laboratoire de recherche sur les macromolécules (LRM), pour sa disponibilité et son aide.*

# DEDICACES

*C'est avec un grand plaisir que je dédie ce modeste travail à la mémoire de ma chère grande mère qui aurait tant aimée voir ce jour*

*A mes chers parents, et surtout ma mère, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et pour toute son assistance et sa présence dans ma vie...Merci maman et que Dieu te garde et te bénisse.*

*A mes chers frères : Sidi Ahmed, Sidi Mohamed, et Younes, qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance, de courage et de générosité*

*A mes meilleures amies : Hadjer et Amina*

*A tous ceux qui me sont chers,*

*A tous ceux qui m'aiment,*

*A tous ceux que j'aime,*

*Je dédie ce travail.*

*HAMEL Soumia*

# Sommaire

---

## Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
Références.....	3

### *Chapitre I : Etude bibliographique*

I.1. Introduction.....	4
I.2. Définition de polymère.....	4
I.3. Architecture des polymères.....	4
I.4. structure des polymères.....	7
I.5. Propriétés des polymères.....	7
I.5.1. Propriétés thermiques.....	8
I.5.2. Propriétés électriques.....	8
I.5.3. Propriétés mécaniques.....	9
I.6. Synthèse des polymères.....	9
I.6.1. Polymérisation en chaîne.....	9
I.6.2. Polymérisation par étapes.....	10
I.7. Les réseaux de polymères.....	11
I.7.1. Réseaux réticulés.....	11
I.7.2. Réticulation.....	11
I.7.3. Taux de réticulation.....	12
I.8. Gel et hydrogel.....	12
I.8.1. Gel.....	12
I.8.2. Hydrogel.....	13
I.9. Les colorants.....	13
I.9.1 Généralités sur les colorants.....	13
I.9.2. Définition d'un colorant.....	13
I.9.3. Classification des colorants.....	14
I.9.4. Classification chimique.....	15
I.9.5. Vert de malachite.....	17

## *Sommaire*

---

I.10. Notions sur la solubilité et le paramètre de solubilité.....	17
Références bibliographiques.....	20

### ***Chapitre II : Description des techniques de caractérisation et caractérisation du vert de malachite***

II.1. Introduction.....	23
II.2. Dispositif expérimental et techniques utilisés.....	23
A. Spectroscopie ultraviolet-visible.....	23
B. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF).....	25
III.3. Etude de caractérisation du vert de malachite.....	27
A. Introduction.....	27
B. Etude du vert de malachite par la spectroscopie UV-visible.....	28
C. Etude du vert de malachite par la spectroscopie FTIR.....	30
III.4. Conclusion.....	31
Références bibliographiques.....	32

### ***Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant***

III.1. Introduction.....	33
III.2. Produits chimiques utilisés.....	33
III.3. la photo-polymérisation.....	34
III.4. Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de l'étude.....	36
III.5. Etude expérimentale.....	38
A. Première partie: étude de système PHEMA sans colorant.....	38
B. Deuxième partie: étude de système PHEMA avec colorant.....	45
III.6. Conclusion.....	51
Références bibliographiques.....	53

## *Sommaire*

---

### ***Chapitre IV : Caractérisation des réseaux de PHEMA par gonflement***

IV.1.Introduction.....	54
IV.2.Dispositif expérimental.....	55
IV.3. caractérisation des réseaux de polymère PHEMA.....	56
A. Première partie: Etude de la cinétique de gonflement des réseaux de PHEMA sans colorant.....	56
B. Deuxième partie: Etude de la cinétique de gonflement des réseaux colorés.....	61
IV.4. conclusion.....	76
Références bibliographiques.....	77
<b>Conclusion et perspectives.....</b>	<b>79</b>



# INTRODUCTION GÉNÉRALE



### *INTRODUCTION GENERALE*

Les macromolécules sont des entités chimiques constituées par un très grand nombre d'atomes assemblés entre eux par des liaisons covalentes, ils se caractérisent par des grandeurs tridimensionnelles et par des masses molaires relativement élevées, le terme macromolécule est souvent utilisé à la place de polymère.

Les matériaux polymères sont généralement utilisés pour leurs propriétés mécaniques particulières et leur aptitude à être mis en œuvre. Ils trouvent des applications dans de nombreux domaines : matériaux de large consommation ou comme matériaux de pointe remplaçant les matériaux classiques : polymères conducteurs, gels muscles artificiels [1].

On rencontre aussi les polymères dans les petits objets usuels de la maison, les appareils électroménagers, et aussi en tant que matériaux de construction, en revêtements et peintures, dans les emballages, les pneus, les fibres textiles, dans le domaine biomédical (lentilles de contact, muscles artificiels, etc.), chirurgicaux, produits d'hygiène, pièces de structures dans les véhicules de transport, les matelas-mousses, les colles. Ils s'infiltrent aussi dans l'alimentation, les produits cosmétiques, le ciment etc [2].

Les polymères peuvent être utilisés aussi pour protéger l'environnement des déchets industriels, plusieurs études ont été faites en utilisant les polymères comme matériau de fixation ou diffusion des colorants dispersés dans les eaux colorées.

Les réseaux de polymères gonflés dans un solvant sont appelés gels de polymères. L'intérêt de l'étude du comportement des gels et des réseaux de polymères s'est développé profondément pendant ces dernières décennies [3-7]. La première observation expérimentale du phénomène de gonflement et de dégonflement des gels a été faite par T.Tanaka en 1978 [8]. Il a été constaté que les gels de polymères peuvent, non seulement absorber et retenir un volume considérable de solvants, mais ils peuvent également être forcés à expulser le solvant absorbé d'une façon commandée (cas par exemple des muscles artificiels).

Le travail expérimental de ce mémoire a été effectué dans le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Faculté des sciences, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (Algérie).

L'objectif de ce travail consiste en l'élaboration et la caractérisation d'un réseau de polymère acrylique. On s'intéresse plus particulièrement dans ce travail à l'étude de la



## Introduction générale

---

rétenion ou la diffusion de petites molécules (colorant), par un réseau de polymère acrylique, pour cela on va s'intéresser dans notre étude à deux points :

-d'une part on va élaborer des réseaux de polymères acryliques et voir leur propriété de diffusion et de rétenion du colorant présent dans des solutions aqueuses colorés.

-d'autre part on va élaborer des réseaux de polymères acryliques colorés et voir le phénomène inverse à savoir la perte ou la rétenion du colorant.

Le manuscrit est constitué de quatre chapitres :

◆le premier chapitre représente une étude bibliographique introduisant en premier lieu des généralités sur les polymères, leurs synthèses et leurs propriétés. En second lieu on présente une généralité sur la photo-polymérisation radicalaire, et enfin une généralité sur les colorants.

◆Le second chapitre décrit les méthodes et les techniques de caractérisation utilisés dans ce travail. On présente également une étude spectroscopique d'absorption UV-visible d'un colorant utilisé dans notre mémoire qui est le vert de malachite afin de déterminer son absorbance maximale ainsi son coefficient d'absorption molaire.

◆Le troisième chapitre décrit la synthèse de réseaux de polymères utilisés dans ce travail (transparents et colorés) par une technique de photo-polymérisation, une attention particulière est également portée sur la conversion des monomères à l'état liquide en un réseau solide pour les deux types de réseaux.

◆Dans le quatrième chapitre, on présente d'une part la caractérisation physique des réseaux de polymères élaborés, par une étude cinétique de gonflement de ces réseaux dans des solutions aqueuses colorées, d'autre part une caractérisation des réseaux colorés par l'étude de la cinétique de gonflement de ces réseaux colorés dans différents solvants.

Enfin on termine notre travail par une conclusion générale, et les perspectives de travail ultérieur.

### *Références bibliographiques*

- [1] O.belaidi, mémoire de magister, Université de Tlemcen, 2007
- [2] T.aliouane, thèse de doctorat, Université de Sétif, 2013
- [3] P. J. Flory, in: principle of polymer chemistry, Cornell university press: NY, 1953.
- [4] P. G. de Gennes, Scaling concept in polymer physics, Cornell University press: Ithaca London, 1979.
- [5] K. Dusek, responsive gels: Volume transitions I, Ed. Springer-v, 1993.
- [6] M. Shibayma, T. Tanaka, Volume phase transition and related phenomena of polymer gels, Ed.Springer-v, 1993.
- [7] L. A. Utracki, History of commercial polymer blends, polymer engineering and science, Mid-January, Vol 35, N°1, 1995.
- [8] T. Tanaka, D. J. Fillmore, J. Chem. Phys.70 03, 1979.

# CHAPITRE I

## ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

## I.1. Introduction :

Un polymère est une macromolécule obtenue par la répétition d'une unité constitutive, encore appelée unité de répétition, comportant un groupe d'atomes liés par des liaisons covalentes [1]. Les polymères naturels ont été les premiers matériaux utilisés : bois et fibres végétales, cuir, tendons d'animaux, laine, etc. Les polymères synthétiques ont été développés durant la seconde guerre mondiale.

Ce type de matériaux, sont indissociables de notre environnement et de notre vie pratique. Ils se sont imposés dans tous les domaines de nos activités: des objets les plus banals jusqu'à des applications techniques sophistiquées, en passant par leur utilisation dans les produits d'hygiène ou alimentaires. Le plus souvent synthétiques, quelquefois naturels, ils doivent cet essor à leur large gamme de caractéristiques, durs, mous ou élastiques, transparents ou opaques, isolants et quelquefois conducteurs, plus ou moins résistants aux conditions agressives de leur usage [2].

C'est la nature particulière de leurs molécules en forme de chaîne, ainsi que la variété des modes d'assemblage qu'elles adoptent, qui est à l'origine de cette diversité.

## I.2. Définition de polymère :

Le terme polymère (du grec *polus* qui signifie « nombreux, plusieurs » et *mêros* qui signifie « unité, partie ») ; regroupe tout matériau formé par la répétition d'un très grand nombre  $n$  de petites molécules de faible masse moléculaire appelées monomères qui sont liées entre elles par des liaisons primaires (liaisons covalentes) sachant que le monomère est une molécule de base (pouvant être par exemple non saturée ou cyclique ou encore comportant des fonctions réactives à ses extrémités [3]).

La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liant des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules.

## I.3. Architecture des polymères :

Selon Tomalia [4], les architectures macromoléculaires peuvent être divisées en trois grandes familles : les polymères linéaires, ramifiés, réticulés. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être, au moins partiellement, cristallisés [5].

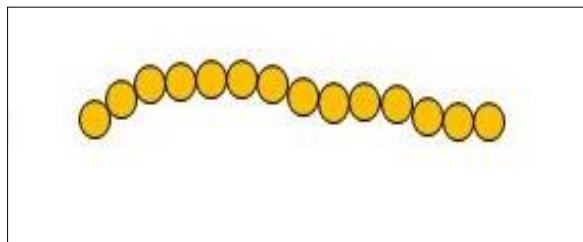
### I.3.1. Polymères linéaire :

Les polymères linéaires sont constitués de grandes chaînes de monomères reliés entre eux par des liaisons covalentes. Ces macromolécules sont liées entre elles par des liaisons secondaires qui assurent la stabilité du polymère. Ces liaisons secondaires sont des liaisons ou ponts hydrogène ou des liaisons de Van der Waals. Lorsque ces liaisons existent, le matériau devient rigide et présente un comportement de solide.

Si la température s'élève, l'agitation moléculaire qui en résulte va rompre progressivement ces liaisons secondaires. Le matériau va pouvoir s'écouler sous son propre poids : il présente alors le comportement d'un liquide visqueux.

La température à laquelle se produit cette évolution s'appelle la température de transition vitreuse.

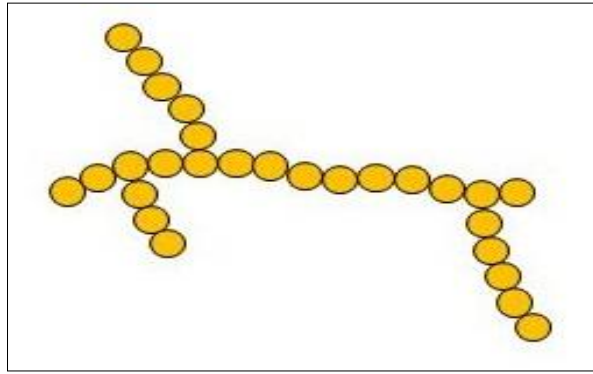
La transition vitreuse correspond à l'apparition de mouvements de longs segments de chaîne et marque le passage de l'état vitreux à l'état caoutchouteux [6].



**Figure I.1 :** Polymère linéaire

### I.3.2. Polymères ramifiés :

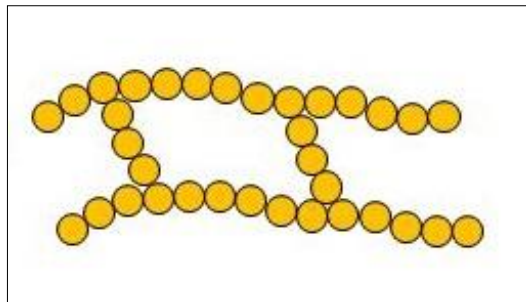
Des chaînes homopolymériques ou copolymériques peuvent se greffer sur d'autres chaînes au cours de la polymérisation. Au dessus de la température de transition vitreuse, ces matériaux présenteront un comportement visqueux plus marqué que les polymères linéaires [6].



**Figure I.2 :** Polymères ramifiés

### **I.3.3. Polymères réticulés :**

La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui conduit à la formation d'un réseau [6].

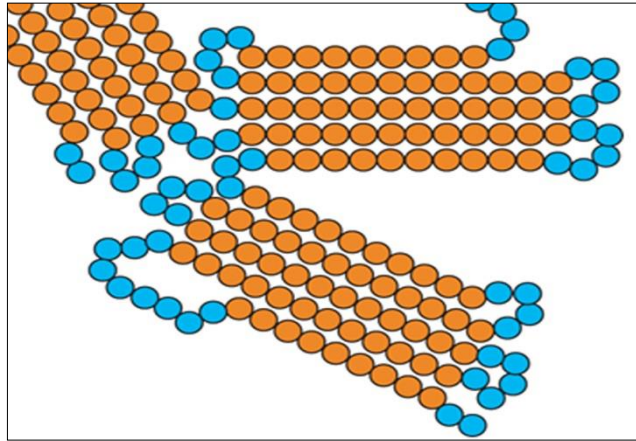


**Figure I.3 :** Polymères réticulés

### **I.3.4. Polymères amorphes et polymères cristallisés :**

Les chaînes macromoléculaires peuvent être organisées de façon aléatoire dans l'espace et constituer ainsi une phase amorphe. La phase amorphe est, en théorie équivalente à un liquide « figé », sans ordre moléculaire à grande distance (voir figure I.4) .Il existe néanmoins des orientations macromoléculaires préférentielles.

Elles peuvent être rangées régulièrement avec la constitution d'un ordre responsable d'une propriété caractéristique de l'état cristallin : l'aptitude du matériau à diffracter les rayons X selon des angles définis. Ces structures peuvent aussi être observées en lumière polarisée. Dans un polymère, les deux états ordonnés et désordonnés peuvent exister dans un même matériau qui est alors de nature semi-cristalline [6].



**Figure I.4** : Polymère semi-cristallisé

### **I.4. structure des polymères :**

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

#### **I.4.1. Les homopolymères :**

Sont des polymères qui ne possèdent qu'une seule unité, ces homopolymères sont des longues chaînes formées par la répétition d'un monomère, leurs propriétés mécaniques, écoulement à l'état fondu, optique, sont dues à la structure chimique des monomères et à la longueur des chaînes [7].

Il existe au sein des homopolymères différentes familles, on trouve: les homopolymères linéaires, branchés et étoilés.

#### **I.4.2. Les copolymères :**

Sont des polymères qui possèdent plusieurs unités, comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se classer dans différentes familles, citons: le mode statistique, alterné, séquencé et greffé.

### **I.5. Propriétés des polymères :**

Les polymères présentent plusieurs propriétés intéressantes pour cela leur domaine d'utilisation est très large et très varié.

### **I.5.1. Propriétés thermiques :**

Les polymères sont souvent classés d'après leurs propriétés thermiques en trois types:

#### **I.5.1.1. Les thermoplastiques :**

Les thermoplastiques ramollissent sous l'effet de la chaleur, ils deviennent souples, malléables et durcissent à nouveau quand on les refroidit, ces matériaux conservent leurs propriétés et ils sont facilement recyclables. Leurs polymères de base sont constitués par des macromolécules linéaires reliées par des liaisons faibles qui peuvent être rompues sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes, elles peuvent alors glisser les unes par rapport aux autres pour prendre une forme différente et quand la matière refroidit, les liaisons se reforment et les thermoplastiques gardent leurs nouvelles formes [8].

#### **I.5.1.2. Les thermodurcissables :**

Les matières thermodurcissables sont les produits dont la transformation conduit, par une réaction chimique, à des composés macromoléculaires tridimensionnels qui sont des matières thermodurcies ou thermorigides. Dans ce cas les chaînes de départ sont beaucoup plus courtes et plus réactives, ces chaînes vont se lier ensemble chimiquement, cette réaction conduit à des liens chimiques rigides et met en jeu toutes les molécules présentes pour former un réseau tridimensionnel [9].

#### **I.5.1.3. Les élastomères :**

Ces polymères présentent les mêmes qualités élastiques que le caoutchouc, un élastomère au repos est constitué de longues chaînes moléculaires repliées sur elles même, sous l'action d'une contrainte, les molécules peuvent glisser les unes par rapport aux autres et se déformer [10].

### **I.5.2. Propriétés électriques :**

De par la nature même des liaisons atomiques qui existent dans les polymères (liaisons covalentes le long des chaînes, liaisons de Van der Waals ou ponts hydrogène entre les chaînes), ceux-ci ne comprennent aucun porteur de charges électriques (électron ou ions). Les matières plastiques ont donc une résistivité très élevée et constituent par conséquent d'excellents isolants électriques. Le comportement des polymères sous champs électriques de haute fréquence, dépend de la polarité de la molécule. Sur ce plan, les polyéthylènes et les polypropylènes, grâce à leur structure régulière constituée uniquement d'atomes de carbones et d'hydrogène, sont les plus intéressants [11]. On peut ainsi isoler des câbles électriques de haute fréquence avec ces polymères.



### I.5.3. Propriétés mécaniques :

La grande majorité des polymères sont utilisés pour supporter des charges, c'est-à-dire qu'ils ont une fonction mécanique. Pour assurer cette fonction souvent critique, il convient de correctement dimensionner les pièces de structures, afin d'assurer leur résistances mécaniques et leur durée de vie en service. Les propriétés mécaniques des polymères sont fortement influencées par la température et la vitesse de déformation. Pour un même matériau, une augmentation de la température conduit à un comportement évoluant de fragile à ductile, de même qu'une décroissance de la vitesse de déformation [12].

### I.6. Synthèse des polymères :

Selon le comportement cinétique et le mécanisme de la réaction qui conduit à la formation des composés macromoléculaires, on distingue deux types principaux de réaction de polymérisation.

- la polymérisation en chaîne (ou polymérisation radicalaire).
- la polymérisation par étapes (ou polycondensation).

#### I.6.1. Polymérisation en chaîne [13] :

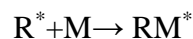
La polymérisation radicalaire suit un mécanisme de réaction en chaîne. L'espèce active est un radical libre, elle s'applique à un grand nombre de monomères. Elle se déroule en trois étapes: amorçage, propagation et terminaison.

##### ♦Amorçage (ou initiation) :

Dans le cas des polymérisations radicalaires, les plus courantes, l'amorçage s'effectue sous l'action de la chaleur, par irradiation ou par des molécules spécifiques.

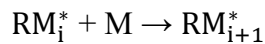
-Décomposition de l'amorceur : La décomposition d'une molécule conduit à des radicaux  $R^*$ , Cette réaction est lente et se produit tout au long de la polymérisation.

-Addition du radical ( $R^*$ ) sur le monomère  $M$  : cette réaction conduit à la formation du centre actif  $RM^*$ .



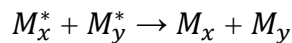
### ◆ Propagation :

La propagation se fait par additions successives de molécules de monomères sur la partie active de la chaîne croissante.



### ◆ Terminaison :

Les réactions de terminaisons sont celles qui conduisent à la destruction des centres actifs et à la fin des réactions de la croissance des chaînes.



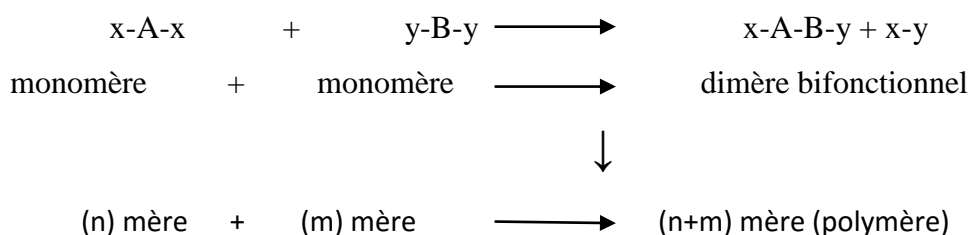
### I.6.2. Polymérisation par étapes [14] :

La polymérisation par étapes pour laquelle la formation de macromolécule résulte de réactions par étapes, entre les fonctions chimiques réactives portée par les molécules monomères ou polymères. Chaque molécule peut croître par réaction avec n'importe quelle autre molécule (monomère, dimère, ...).

La formation de macromolécules résulte de réactions successives entre deux fonctions chimiques (X, Y...) portées par des molécules comportant au moins deux fonctions chimiques. Les réactions se produisent par simple chauffage ou en présence de catalyseur ; elles s'arrêtent lorsque l'on refroidit le milieu actif où lorsque l'un des réactifs initiaux est consommé par la réaction chimique.

Les réactions qui éliminent à chaque étape des petites molécules comme H<sub>2</sub>O, un alcool ou HCl..., sont appelées réactions de polycondensation.

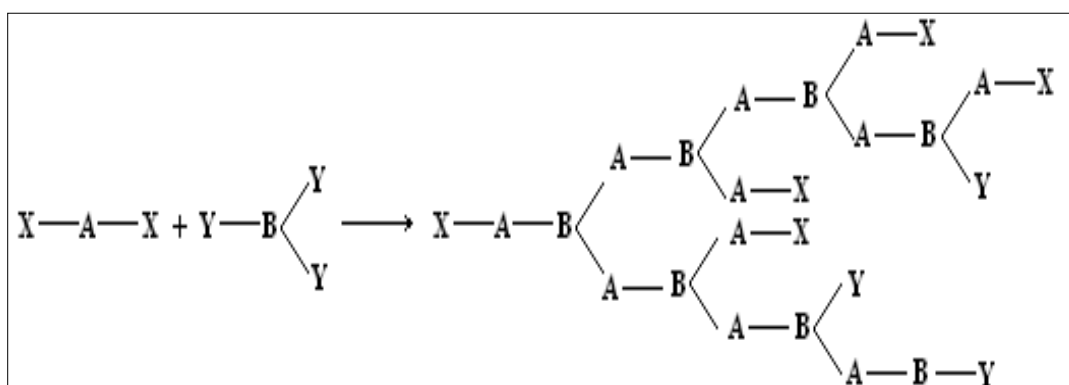
Les réactions où les monomères réagissent sans élimination de molécules, sont appelées réactions de polyaddition.



### I.7. Les réseaux de polymères :

#### I.7.1. Réseaux réticulés :

Réseau, terme le plus souvent utilisé par les physiciens pour désigner la structure tridimensionnelle. Un réseau réticulé est constitué de sous-chaînes, ces sous-chaînes sont unies entre elles par des nœuds. Au moins trois sous-chaînes aboutissent à un nœud, le nombre de sous-chaînes par nœud est appelé fonctionnalité (f) du nœud, donc la condition pour qu'un réseau tridimensionnel se forme est qu'une partie au moins de ces molécules aient une fonctionnalité strictement supérieure à 2, donc un mélange de monomères bifonctionnels et de monomères trifonctionnels conduit à un réseau tridimensionnel [15].



**Figure I.5 :** Formation d'un réseau tridimensionnel à partir de monomères bifonctionnels et trifonctionnels

#### I.7.2. Réticulation :

C'est le branchement de chaînes de polymères entre elles par des ponts ou liaisons chimiques, sous l'action par exemple de radiations, afin de constituer un réseau de masse moléculaire plus élevée et présentant des propriétés physicochimiques différentes du polymère initial, par exemple l'insolubilité dans les solvants et passage, pour une résine thermodurcissable, d'un état pâteux à un état solide.

La réticulation est l'aboutissement de la polymérisation et représente un processus irréversible [1].

### **I.7.3. Taux de réticulation [16] :**

On appelle densité de pontage ou taux de réticulation le nombre de nœuds de réticulation du réseau tridimensionnel, par unité de volume de polymère.

Suivant la valeur du taux de réticulation, on obtient des polymères très différents. Ainsi dans un élastomère, le taux de réticulation correspond à environ un nœud pour quelques centaines d'atomes de carbone de la chaîne principale; tandis que pour un polymère thermodurcissable très réticulé, ce taux est 10 à 100 fois plus élevé que dans un élastomère.

### **I.8. Gel et hydrogel :**

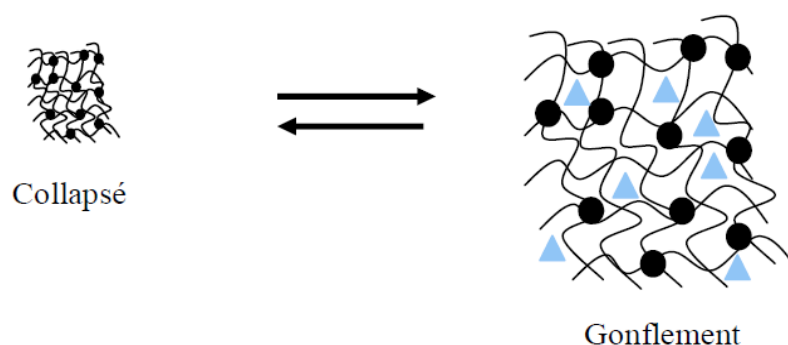
#### **I.8.1. Gel :**

Les gels de polymère ont attiré une attention considérable ces dernières années. Un gel de polymère est constitué d'un réseau élastique réticulé et un dépôt de liquide dans l'espace interstitiel du réseau [17].

Les gels sont des matériaux correspondant à un mélange solide et liquide dans lequel les phases constituantes forment des domaines de dimension si faible que l'ensemble se comporte comme les solides non cristallins. Une telle « ossature » solide pouvant retenir le liquide, peut être formée soit de macromolécules linéaires dans ce cas on a un gel souple soit d'un solide à réseau tridimensionnel dans ce cas on a un gel rigide [18]. En plus de leur caractère de souplesse ou de rigidité, les gels ont le caractère de gonflement. Les gels peuvent gonfler dans un solvant dans une certaine mesure finie, mais ne se dissout pas, même dans un bon solvant [19].

Quand un polymère linéaire est immergé dans un solvant, les chaînes ont tendance à se disperser et former une solution, en fonction de l'affinité des composants. C'est la même chose pour les polymères réticulés tels que les gels.

La principale différence entre un réseau gonflé et une solution d'un polymère linéaire est que les réseaux sont limités dans leur capacité à se disperser en raison des liens permanents entre les chaînes, comme le montre la figure Néanmoins, le réseau essaiera d'étaler autant que possible en absorbant des quantités appropriées de solvant. Cette dilatation entraîne une déformation des chaînes du réseau, qui appelle l'élasticité de la chaîne [20].



**Figure I.6 :** Gonflement de gel et la diffusion du solvant

### I.8.2. Hydrogel :

Les hydrogels sont des réseaux de polymères tridimensionnels qui gonflent jusqu'à plusieurs fois leur volume initial en milieu aqueux, ceci est dû à la présence de groupes fonctionnels hydrophiles. Ils sont capables d'absorber et de retenir une grande quantité d'eau [21]. Cette propriété permet leurs diverses applications dans des domaines tels que les additifs alimentaires, produits pharmaceutiques ainsi que la biomédecine. Les hydrogels présentent une bonne compatibilité avec le sang et autres liquides organiques, sont donc utilisés comme matériaux pour lentilles de contact, des brûlures de pansements, des membranes [22].

### I.9. Les colorants :

#### I.9.1 Généralités sur les colorants :

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [23].

Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [24].

#### I.9.2. Définition d'un colorant :

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique [25].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore.

La molécule colorante étant le chromogène (l'arrangement complet d'atomes qui donne naissance à la couleur observée). Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande et plus la couleur sera intense.

D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes.

Les chromophores sont des groupes aromatiques (système  $\pi$ ), conjugués (liaison  $\pi$ ), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition.

### **I.9.3. Classification des colorants :**

On peut classer les colorants en deux catégories suivant leur synthèse :

- Colorants naturels
- Colorants synthétiques

#### **I.9.3.1. Les colorants naturels :**

Ils sont très répandus, surtout dans les plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits) et même dans les micro-organismes et le corps des animaux.

Aujourd'hui, l'importance économique des colorants organiques naturels a beaucoup diminué. Du fait de leur cherté, on ne les utilise dans l'industrie textile, du cuir et du papier que pour des traitements spéciaux. Ils restent, en revanche très utilisés dans les produits alimentaires, cosmétiques et pharmaceutiques soumis à des réglementaires plus strictes.

#### **I.9.3.2 Les colorants synthétiques :**

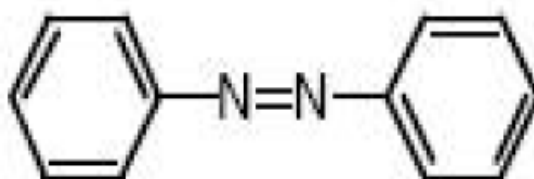
Les colorants synthétiques dominent aujourd'hui le marché surtout que leurs propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation. Tous ces colorants sont synthétisés principalement à partir des produits pétroliers, notamment du benzène et de ses dérivés (toluène, naphthalène, xylène et anthracène) [27]. Ils sont de plus en plus utilisés dans les industries de coloration et des textiles grâce à leur synthèse assez facile, à leur production rapide et à la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels [28].

### I.9.4. Classification chimique :

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore.

#### I.9.4.1. Les colorants azoïques :

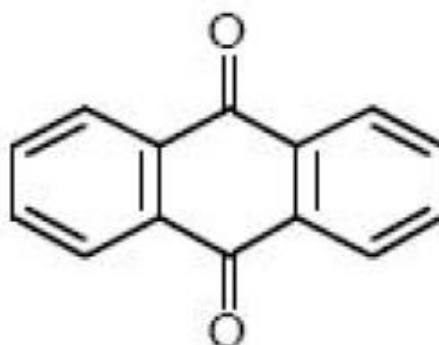
Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [29,30].



**Figure I.7 :** Structure moléculaire d'un colorant azoïque

#### I.9.4.2. Les colorants anthraquinoniques :

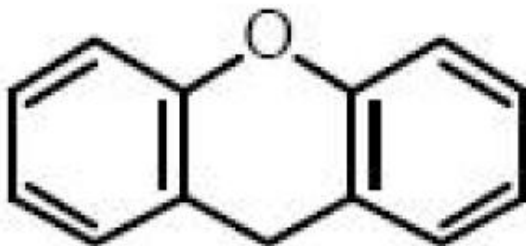
Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène, montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose [31].



**Figure I.8:** Structure moléculaire d'un colorant anthraquinonique

### I.9.4.3. Les colorants xanthènes :

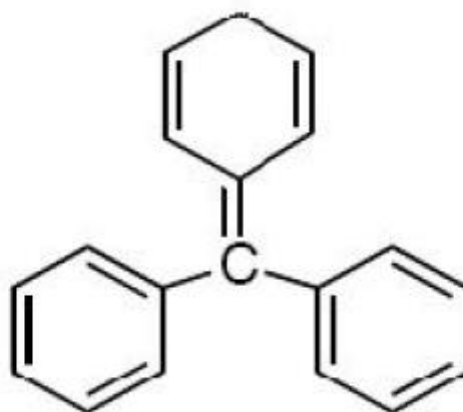
Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Le composé le plus connu est la fluorescéine. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie [32,33].



**Figure I.9:** Structure moléculaire d'un colorant xanthène

### I.9.4.4. Les colorants triphénylméthanés :

Les colorants triphénylméthanés et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. La coloration intense des triphénylméthanés provient du large système conjugué de l'ion cationique. Le carbocation central est en conjugaison avec les trois noyaux benzéniques, par lesquels la charge positive est fortement délocalisée.



**Figure I.10 :** Structure du colorant triphénylméthane



### **I.9.5. Vert de malachite :**

Le vert de malachite (vert de diamant B ou vert d'aniline) a été choisi comme un colorant modèle dans cette étude. C'est un colorant cationique (ou basique) de la classe chimique triphénylméthane. Il est utilisé dans divers domaines :

-Comme indicateur coloré dans les dosages acido-basiques en chimie;

-Il est utilisé intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton;

-Comme marqueur biologique, comme un fongicide et antiseptique pour la culture des poissons.

Le vert de malachite et tous les composés de la famille des triphénylméthanes sont reconnus comme des composés toxiques pour les cellules bactériennes et les mammifères. En 1992, au Canada, ils ont montré qu'il existait un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de malachite, et s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il y existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs au foie. Seulement, en raison de sa facilité et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture [34].

### **I.10. Notions sur la solubilité et le paramètre de solubilité :**

#### **I.10.1. La solubilité :**

La solubilité d'un polymère donné dans différents solvants est largement déterminée par sa structure chimique [35]. La solubilité est un facteur important ; elle représente l'affinité d'un solvant pour un matériau et elle est reliée à l'énergie d'interaction entre le polymère et le solvant [36].

#### **I.10.2. Paramètre de solubilité :**

Les paramètres de solubilités ont trouvé leur plus grand usage dans les revêtements en industrie pour faciliter la sélection de solvants. Ils sont utilisés dans d'autres industries pour prédire la compatibilité des polymères, la résistance chimique, et le taux de pénétration d'additifs ; les liquides qui ont les mêmes paramètres de solubilités sont miscibles, et les polymères vont se dissoudre dans les solvants dont les paramètres de solubilités sont voisins [37].

## Chapitre I : Etude bibliographique

---

Les paramètres de solubilités sont parfois appelés les paramètres d'énergie de cohésion et sont issus de l'énergie nécessaire pour convertir un liquide en un gaz.

### a. Paramètres de Hildebrand [38] :

En 1936 H. Hildebrand (qui a créé la base pour la théorie de solubilité dans son travail classique sur la solubilité des non électrolytes en 1916) a proposé la racine carrée de la densité d'énergie cohésive comme valeur numérique indiquant le comportement de solvabilité d'un solvant spécifique.

$$\delta = \sqrt{C} = \sqrt{\frac{\Delta H - RT}{V_m}} \quad (\text{I.1})$$

Ce n'était que jusque à la troisième édition de son livre en 1950 que le terme "paramètre de solubilité " a été proposé pour cette valeur et la quantité représentée par un delta ( $\delta$ ). Les auteurs suivants ont proposé que les limites d'Hildebrand soient adoptées pour des unités de paramètre de solubilité, afin d'identifier la contribution énorme que Dr. Hildebrand a apportée à la théorie de solubilité.

### b. Le paramètre de solubilité d'Hansen [39,40]:

Le paramètre de solubilité d'Hildebrand n'est pas valable pour les solutions idéales, ce qui diminue son efficacité [40]. Pour remédier à ce problème, Hansen a développé un nouveau modèle en 1966, en s'appuyant sur les travaux de Hildebrand, il a proposé la théorie suivante : l'énergie de cohésion d'un composé est généralement due à trois types d'interactions, les interactions atomiques (dispersion), les interactions polaires et les liaisons hydrogènes. Il propose ainsi l'expression suivante donnée par la relation :

$$E = E_D + E_P + E_H \quad (\text{I.2})$$

Où :

E : énergie de cohésion totale (J) ;

$E_D$  : énergie de cohésion de dispersion (J) ;

$E_P$  : énergie de cohésion polaire (J) ;

$E_H$  : énergie de cohésion par liaisons hydrogène (J).

Le paramètre de solubilité défini par Hildebrand est divisé en trois composantes : dispersive  $\delta_D$ , polaire  $\delta_P$  et hydrogène  $\delta_H$ .

## Chapitre I : Etude bibliographique

---

Ces trois composantes sont liées au paramètre de Hildebrand, considéré comme un paramètre totale  $\delta_t$ , par la relation [40]:

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2} \quad (\text{I.3})$$

$\delta_t$  : paramètre de solubilité de Hildebrand (totale) ; ( $\text{MPa}^{1/2}$ ) ;

$\delta_D, \delta_P, \delta_H$  : paramètres de solubilités de Hansen ; ( $\text{MPa}^{1/2}$ ).

Le principe de la théorie de Hansen reste le même que celui des mélanges de Hildebrand : plus les paramètres de solubilités sont proches et plus les composés sont solubles [40].

### c. Le modèle de FEDORS :

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

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta_{ei}}{\sum V_i}} \quad (\text{I.4})$$

Grâce à la richesse de la table de valeur des contributions du modèle de FEDORS, il est possible de calculer la valeur du paramètre de solubilité pour de nombreuses molécules. Toutefois, il faut rappeler que pour les polymères dont la température de transition vitreuse  $T_g$  est supérieure à  $25^\circ\text{C}$ , il est nécessaire d'ajouter une correction sur la valeur du volume molaire, qui est proportionnelle à la taille de segment équivalent au motif de répétition [41].

### Références bibliographiques

- [1] M. Carrega et Coll., Matériaux industriels. Matériaux polymères, Dunod, Paris, 2000.
- [2] A. boudet, Les polymères, structures et propriétés, voyage au cœur de la matière plastique, CNRS édition, 2003.
- [3] M. hadji, Mémoire de Master, Université de Biskra, 2014.
- [4] D.A. Tomalia, J. M .J. Fréchet. Dendrimers and other Dendritic Polymers; Wiley, New York, 2001.
- [5] P. Combette, I. Ernoult, « Physique des polymères, I. Structure, Fabrication, Emploi », Hermann Editeurs, 2005.
- [6] G.W. Ehrenstein et F. Montagne, Matériaux polymères. Structure, propriétés et applications, Hermès, Paris, 2000.
- [7] S. Jouenne, Thèse de Doctorat ; Option chimie et physicochimie des polymères; Université Pierre et Marie Curie, 2005.
- [8] "Différents types de matières plastiques"  
[http// : cap-sciences.net/upload/differents\\_plastiques](http://cap-sciences.net/upload/differents_plastiques).
- [9] "Aucun titre de diapositive "  
[http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes\\_cours/5.2polymeres.ppt](http://www.civil.usherbrooke.ca/cours/gci116/notes_cours/5.2polymeres.ppt).
- [10] M. Fontanille, P. Vairon ; Polymérisation; Techniques de l'ingénieur, Traité plastiques et composites; (A3 040).
- [11] Jean-Paul Bilon, Jean-Marie Dorlot. Des matériaux, troisième édition. Ecole Polytechnique de Montréal, 2000. Sciences Exactes, Département de Chimie, 2009.
- [12] Suzanne Degallaix et Bernhard Ilschner. Caractérisation expérimental des matériaux I, propriétés physiques, thermiques et mécaniques, 2007.  
première édition, Presses polytechniques et universitaires romandes.
- [13] Geneviève M.L. Dumas et Roger I. Ben-Aim. L'indispensable en polymères. Cycle universitaire scientifique, 2008.
- [14] Emploi Patrick Combette, Isabelle Ernoult Physique des polymères, I. Structure, Fabrication, Hermann Editeurs, 2005.

## Chapitre I : Etude bibliographique

---

- [15] O. belaidi, Mémoire de magister en physique, 2007.
- [16] [http://www.futura-sciences.com/fr/definition/t/matiere-1/d/reticulation\\_842/](http://www.futura-sciences.com/fr/definition/t/matiere-1/d/reticulation_842/), (mot clef : réticulation).
- [17] J. Rault, «Les polymères solides. Amorphes, élastomères, semi-cristallins», Cépaduès-Editions, Toulouse (2002).
- [18] J.M.Perer. Matériaux non cristallins et science du désordre. Presses polytechnique et universitaire romandes, 2001.
- [19] M.Tokita, K.Nishinari. Progress in colloid and polymer science. Gels: structures, properties, and functions, fundamental application. Volume editors: Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2009.
- [20] S. Vervoort, « Comportement d'hydrogels gonflés de solution de polymères sous action mécanique », Ecole des mines de Paris. Spécialité : science et génie des matériaux, 2006.
- [21] L. Janovák, « Synthesis and characterization of intelligent hydrogel/clay and hydrogel/gold nanoparticle hybrid materials », Ph.d. thesis. Chemistry 2009.
- [22] A. Datta, « characterization of polyethylene glycol hydrogels for biomedical applications », Master of Science in Chemical Engineering. University of Pune, India, 2007.
- [23] J.A. Moore, «Chimie organique moderne, travaux pratiques», MASSON, 1975.
- [24] K. Mehdjoubi, M.Belmimouni , « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités», Université de Tlemcen, 2010.
- [25] J. MAJAULT, « Textiles chimiques, fibres modernes». Editions Eyrolles, 161.
- [26] Capon M., Courilleu V., Valette C. Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [27] G.Simont. Guide des techniques de l'ennoblissement textile. Chapitre 11, édition industrie textile, 1982.
- [28] J.Griffiths. Developments in the light absorption properties of dyes–color and photochemical reaction, Society of Chemistry Industry, Oxford, pp 1-30. (1984).
- [29] Robert D., Parra S., Pulgarin C., Krzton A., Weber J.V. Appl. Surf. Sci. 167, 51-58, 2000.

## Chapitre I : Etude bibliographique

---

- [30] Guillard C., Lachheb H., Houas A., Ksibi M., Elaloui E., Herrmann J.M., J. Photochem.Photobiol. A: Chem. 158 27-36, 2003.
- [31] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, 1999.
- [32] A. Colin. Chimie organique. Tome 2 éditions paris, 1970.
- [33] E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Res.39. 4412-4417, 1979.
- [34] E. Guichi, Thèse de Doctorat, Université ANNABA, 2013.
- [35] D.W. van Krevelen; K. te Nijenhuis. Properties of polymer. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive Group contributions. Copyright, Elsevier B.V, 2009.
- [36] M. Gerin .Solvants industriels. Santé, sécurité, substitution. Masson, Paris, 2002.
- [37] C. Monir, Laboratoire de Transformation et de vieillissement des polymères, ENSAM, Paris, 2000.
- [38] J. H. Hildebrand; the Solubility of Non-Electrolytes. New York: Reinhold, (1936).
- [39] S. Feng, Institut national polytechnique de Toulouse. Spécialité : Science et Génie des Matériaux, 2006.
- [40] N. Cédric NOHILÉ, « Étude de l'effet du gonflement par les solvants sur les propriétés du caoutchouc butyle» Doctorat en génie Ph.d. CANADA, 2010.
- [41] R.F. Fedors, Polymereng. Sci, 142 (1974)147.

**CHAPITRE II**

**DESCRIPTION DES TECHNIQUES DE  
CARACTÉRISATION ET CARACTÉRISATION  
DU VERT DE MALACHITE**

## **II.1. Introduction :**

Ce chapitre est consacré en partie à une description des différentes méthodes d'analyses utilisées dans notre travail, tel que la spectroscopie Ultraviolet-Visible, et la spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier. On présente également dans ce chapitre une caractérisation par les deux techniques précédentes de la molécule du vert de malachite, colorant modèle utilisé dans cette étude.

## **II.2. Dispositif expérimental et techniques utilisés :**

### **A. Spectroscopie ultraviolet-visible :**

#### **1. Définition :**

La spectroscopie UV-visible correspond à l'excitation des électrons de valence soumis à des rayonnements dont la longueur d'onde est comprise entre 200 nm et 800 nm [(200nm-400nm) : domaine de l'ultraviolet, (400-800nm) : domaine du visible] [1], L'absorption conduit à une transition d'une orbitale de liaison à une autre. Chaque orbital, correspondant à un niveau d'énergie du doublet d'électrons [2].

Le spectre obtenu ne permet généralement pas l'identification d'un produit précis, mais plutôt celle de son groupement chromophore [3].

En revanche, ces techniques sont couramment employées en vue d'une analyse quantitative grâce à la loi de Beer-Lambert.

#### **2. Principe :**

En spectrophotométrie UV-Visible, on a toujours besoin d'une référence. Les mesures se font par comparaison entre l'échantillon à caractériser et la référence.

La spectrophotométrie UV-Visible est particulièrement indiquée pour les substances colorées absorbant la lumière à des longueurs d'ondes caractéristiques sachant que la quantité de la lumière absorbée par l'échantillon analysé dépend de la concentration du colorant [4].

Le principe peut être décrit comme suite : l'absorption de photons à une longueur d'onde donnée est mesurée par le rapport de l'intensité  $I$  du faisceau transmis au travers de l'échantillon sur l'intensité  $I_0$  de référence du même faisceau transmis au travers du solvant de référence. Ce rapport est appelé transmittance  $T$  ( $T = I / I_0$ ) [5].

L'absorbance  $A$  est définie comme suit :  $A = -\log(I / I_0)$ . Il est donc possible pour un échantillon donné, de tracer le graphique des absorbances en fonction de la longueur d'onde.



## Chapitre II : Description des techniques de caractérisation et caractérisation du vert de malachite

---

Pour ce faire, il faut balayer un intervalle de longueurs d'onde afin de déterminer la longueur d'onde correspondant à l'absorbance maximale désignée par  $\lambda_{\max}$ .

Une même molécule peut posséder au vu des multiples transitions possibles des orbitales moléculaires, plusieurs maximums d'absorbance à différentes longueurs d'onde. Ces maximums sont cependant caractéristiques de la molécule et permettent les différenciations des molécules entre elles. Pour la quantification, on a recours à la loi de Beer-Lambert qui décrit la variation des maximums comme une fonction linéaire de la concentration de la molécule à caractériser dans le solvant [2].

### Loi de Beer-Lambert [6] :

La loi de Beer-Lambert exprime que l'absorbance (A) est proportionnelle à la concentration (C) des substances chimiques qui absorbent la lumière dans l'échantillon.

$$A_{\lambda} = -\log \frac{I}{I_0} = \epsilon_{\lambda} \cdot l \cdot C$$

Où:

$I/I_0$ : est la transmittance T (sans unité);

A: est l'absorbance à une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité);

$\epsilon_{\lambda}$ : est le coefficient d'extinction molaire ( $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), il dépend de la longueur d'onde ;

l: longueur du trajet de la lumière qui traverse l'échantillon (10mm) ;

C: est la concentration molaire de la solution ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

### 3. Validité de la loi de Beer-Lambert :

La loi de Beer-Lambert s'applique pour des radiations monochromatiques et sa validité est bonne lorsqu'on travaille avec des solutions diluées. Lorsque la concentration des solutions à mesurer s'élève trop, les propriétés des molécules sont modifiées (le soluté devient peu à peu solvant, les molécules sont statistiquement très proches) et la loi de Beer-Lambert n'est plus respectée [7].

L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-visible (de type analytique) (voir figure II.1).



**Figure II.1:** Spectrophotomètre UV-visible

## **B. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF) :**

### **1. Définition :**

La spectroscopie infrarouge est l'un des outils spectroscopiques les plus utilisés pour caractériser une molécule. Elle est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau Analysé. Elle permet de caractériser les liaisons entre atomes et leur mode de vibration. On peut ainsi faire l'analyse fonctionnelle d'une molécule en déterminant l'ensemble des groupes chimiques qui la constituent [8].

### **2. Principe :**

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. Le domaine infrarouge entre 4000  $\text{cm}^{-1}$  et 400  $\text{cm}^{-1}$  (2.5 – 25 $\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules [9].

Par conséquent un matériau de composition chimique et de structure donnée, va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau : spectre de vibration infra rouge.

## Chapitre II : Description des techniques de caractérisation et caractérisation du vert de malachite

---

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde (que le matériau absorbe) et les intensités de l'absorption.

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes [10] :

► **Informations qualitatives** : les longueurs d'onde auxquelles l'échantillon absorbe, sont caractéristiques des groupes chimiques présents dans le matériau analysé. Des tables de données permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques présents.

► **Informations quantitatives** : l'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la concentration du groupe chimique responsable de l'absorption.

Les spectres d'absorption infrarouge (IR) ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier (de type Agilent Technologies) (voir figure II.2).

Avec ce type d'appareil utilisé on n'a pas besoin de préparer un échantillon à analyser on enregistre le spectre Infra Rouge avec une très petite quantité de matériau sous forme liquide ou solide.



**Figure II.2:** Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) relié à un ordinateur

### III.3. Etude de caractérisation du vert de malachite :

#### A. Introduction :

Le « vert malachite » est un colorant organique de synthèse, toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. La teinte de ses solutions (voir figure II.3) ressemble à celle de la malachite (carbonate de cuivre basique), un minéral qui fut broyé dès l'Antiquité pour préparer des pigments et qui lui a donc donné son nom (voir figure II.4) [11].



Figure II.3: Solution du vert de malachite



Figure II.4: Cristaux de malachite

Le vert de malachite se présente sous forme des cristaux verts et inodores, et la solution prend une teinte bleu-vert. Sa formule semi-développée est donnée ci-dessous:

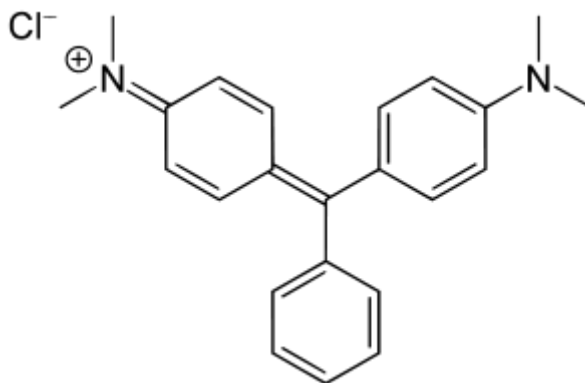


Figure II.5: Structure chimique du vert de malachite

**Propriétés chimiques :**

Formule brute	$C_{23}H_{25}ClN_2$
Masse molaire	$364,911 \text{ g.mol}^{-1}$

**Tableau II.1** : Propriétés chimiques

**Propriétés physiques :**

Une caractéristique intéressante du vert de malachite est sa propriété d'indicateur coloré de pH en chimie (il possède deux zones de virages, une dans le milieu très acide et l'autre dans le milieu très basique) [12].

Outre comme colorant, il a aussi été employé comme pesticide antiparasitaire, comme fongicide contre les infections fongiques de certains animaux et comme bactéricide pour le traitement d'infections bactériennes (des poissons et des œufs de poisson en pisciculture notamment) et aussi en aquariophilie [13].

**B. Etude du vert de malachite par la spectroscopie UV-visible :**

**1. Préparation de la solution mère du colorant « vert de la malachite » :**

On dissout 1mg du vert de malachite dans 100ml de l'eau distillée, et on obtient une solution homogène de couleur vert bleu.

En diluant cette solution on obtient différentes concentrations en vert de malachite.

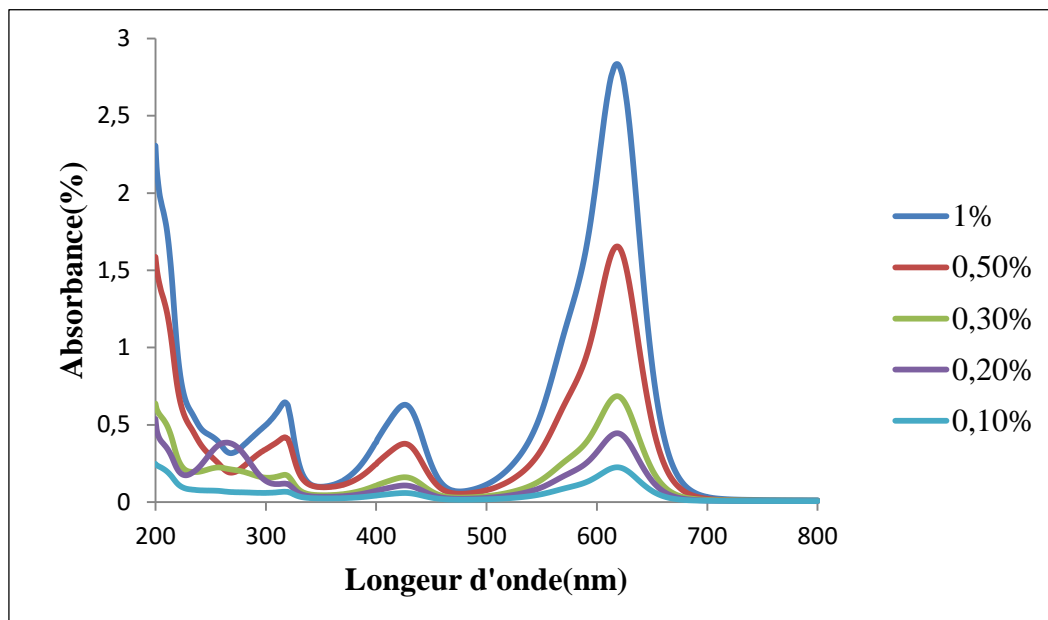
**2. Spectre d'absorption UV-Visible :**

La longueur d'onde maximale d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ), a été déterminée par l'établissement du spectre visible des échantillons de différentes concentrations en vert de malachite.

**Interprétation :**

Le spectre montre trois bandes, une bande caractéristique principale localisée à 617nm qui correspond au maximum d'absorption, et deux bandes d'absorption plus faibles localisées à 425 nm et à 317 nm. Ces deux bandes UV sont dues à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  et la bande visible la plus intense est due à la transition  $n \rightarrow \pi^*$  (617nm) [14]. Cette dernière est responsable de la coloration verte (voir figure II.6).

La couleur d'un composé est le complémentaire de ce qu'il absorbe, le vert de malachite est vert et absorbe dans le rouge.



**Figure II.6:** Spectre d'absorption de vert de malachite en différentes concentrations

### 3. Vérification de la loi de Beer Lambert :

Nous avons établi une courbe d'étalonnage qui nous permet de vérifier le domaine de concentration pour lequel la loi de Beer Lambert est respectée.

Dans ce but, nous avons mesuré, à la longueur d'onde maximale (617nm), les absorbances des échantillons de solutions aqueuses colorées de différentes concentrations préparées à partir de la solution mère (10mg de Vert de Malachite dans un litre d'eau distillée).

Les valeurs d'absorbance en fonction de la concentration massique en vert de malachite sont consignées dans le tableau ci-dessous.

C (g/l)	0.01	0.005	0.003	0.002	0.001
C ( $10^{-5}$ mol/l)	2.74	1.73	0.82	0.54	0.27
A (absorbance)	2.6006	1.6508	0.7600	0.4855	0.2200

**Tableau 2:** Absorbance du vert de malachite pour différentes valeurs de concentrations massiques et molaires

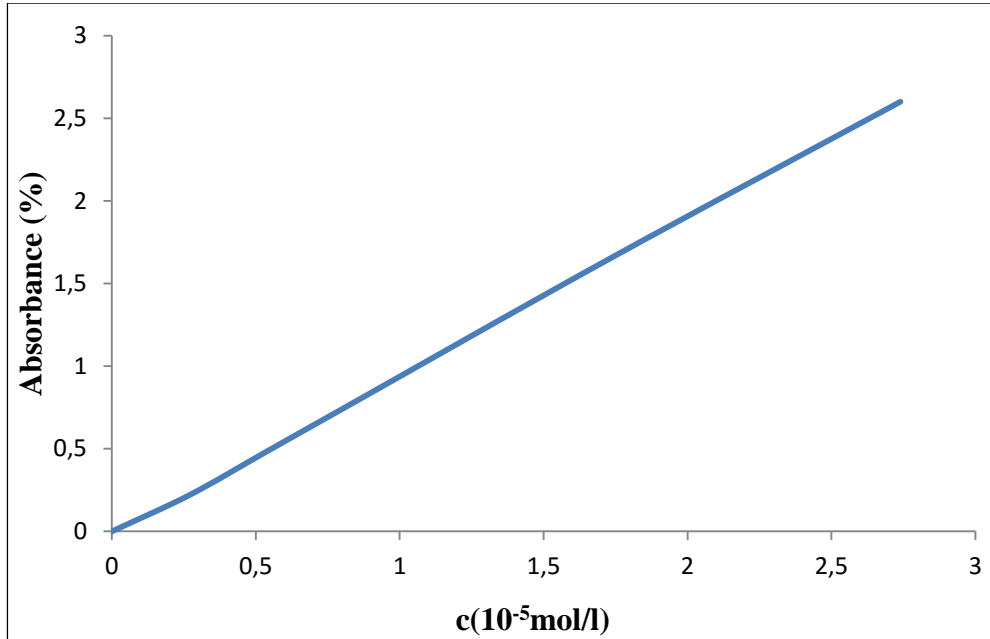
## Chapitre II : Description des techniques de caractérisation et caractérisation du vert de malachite

---

La loi de Beer Lambert indique que l'absorbance d'une espèce chimique en solution diluée est proportionnelle à sa concentration molaire  $C$ .

L'équation de Beer-Lambert s'écrit  $A = \epsilon \cdot C \cdot l$

La courbe d'étalonnage est donnée par la Figure II.7



**Figure II.7 :** Courbe d'étalonnage  $A = f(C)$

Cette courbe d'étalonnage permet de déduire le coefficient d'absorption molaire du vert de malachite :

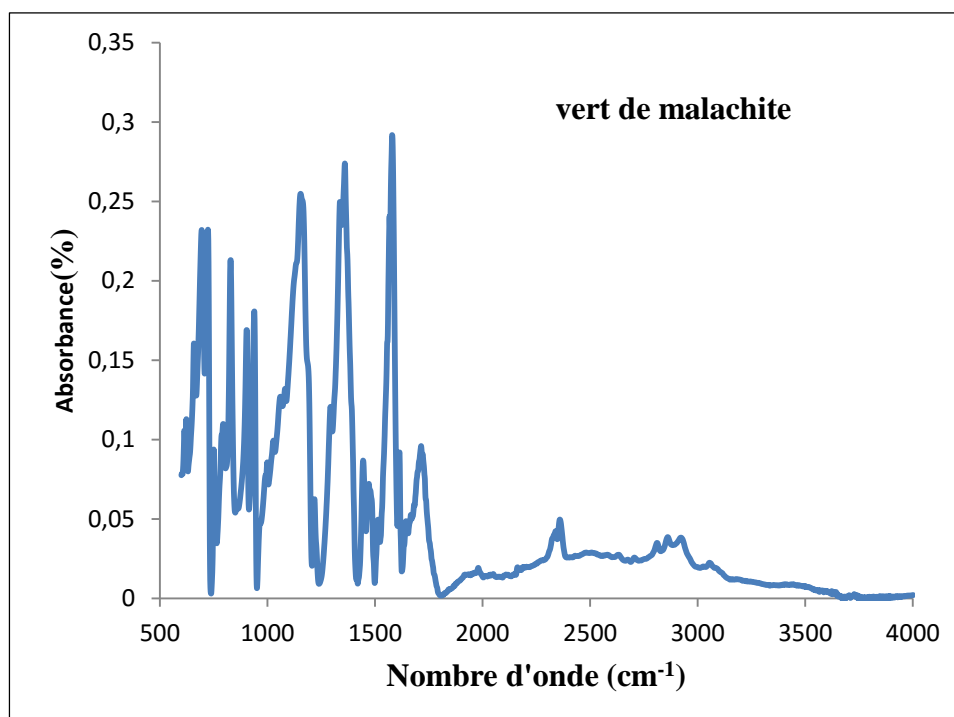
$$\epsilon = \frac{A}{c \cdot l} = 95\,800 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \quad (\text{La longueur de la cuve UV en quartz utilisée est de 1 cm}).$$

### C. Etude du vert de malachite par la spectroscopie FTIR :

#### Interprétation :

D'après le spectre infrarouge du vert de malachite (voir figure II.8), on peut faire l'attribution des principaux pics suivants :

- 1580 $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'élongation de la liaison C=C des aromatiques conjugués ;
- 3060 $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'élongation de la liaison C-H dans les aromatiques ;
- 1360 $\text{cm}^{-1}$  élongation de la liaison N-C ;
- 2870 $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'élongation symétrique -CH<sub>3</sub>.



**Figure II.8:** Spectre infrarouge du vert de malachite

#### **III.4. Conclusion :**

L'étude du spectre d'absorption UV-visible de la molécule de vert de malachite dans une solution aqueuse nous a permis de conclure que la molécule de vert de malachite a une absorbance maximale à 617nm.

Nous avons établi aussi une courbe d'étalonnage qui nous a permis de vérifier la loi de Beer Lambert, et de déduire le coefficient d'absorption molaire du vert de malachite qui est de:  $\epsilon=95\ 800\ \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ .

L'analyse par spectroscopie infrarouge FTIR du vert de malachite nous a permis d'attribuer les différents pics d'absorption de cette molécule.



### *Références bibliographiques*

- [1] N. Zeggai, mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2014.
- [2] Christian, G.D., (1994). Analytic Chemistry, 5th edition. Wiley and Sons, New York, 812p.
- [3] Chabanel , liaison chimique et spectroscopie, éditions Ellipses,1991.
- [4] D. C-Herreillat, des expériences de la famille Acide-Base, 1<sup>ère</sup> Édition, De Boek, 2005.
- [5] Anne Sophie Bernard et al. Techniques expérimentales en Chimie, Dunod, 2012
- [6] UPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition, 1997.
- [7] *Philippe BREUIL, Dominique DI BENEDETTO, techniques de l'ingénieur, 2007.*
- [8] Chabanel , liaison chimique et spectroscopie, éditions Ellipses,1991.
- [9] B. Wojtkowiak, M. Chabanel, « *Spectrochimie moléculaire*», Technique & Documentation, Imprimerie Bayeusaine, France, 1977.
- [10] J.M.Hollas, Spectroscopie, Dunod, Paris, 2003.
- [11] Christian. Mariaud, Spectroscopie UV - Visible Activités 6, Editions Hatier,2012.
- [12] Christine Parle, Lionel Parle, Vert de- malachite, Ebook, 2008.
- [13] S. Chierici, *Fascicules de TP de chimie organique "Chimie expérimentale"*, 2006.
- [14] S. Hamri, *Thèse de Doctorat*, Université de Tlemcen, 2013.

**CHAPITRE III**

**ELABORATION DES RÉSEAUX DE  
POLY(HEMA) AVEC ET SANS COLORANT**

## Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant

---

### III.1. Introduction :

L'un des objectifs de notre travail de ce mémoire de master est d'élaborer des matériaux polymériques en vue de les caractériser.

Dans ce chapitre, nous décrivons la synthèse des réseaux de polymères réticulés sans et avec colorant obtenus par la photo-polymérisation UV à partir des solutions réactives initiales qui sont constitués de monomères monofonctionnels (Hydroxy-ethyl-méth-acrylate) et de monomères difonctionnels (1,6 Hexane-Diol-Di-Acrylate), le (2-Hydroxy-2-Methyl-1-Phenyl-Propane-1-one) qui est utilisé en tant que photo-amorceur, Ensuite, le mélange obtenu, est agité mécaniquement pour obtenir une solution homogène. Qui sera placée sous un rayonnement UV, afin d'obtenir un réseau de polymère réticulé.

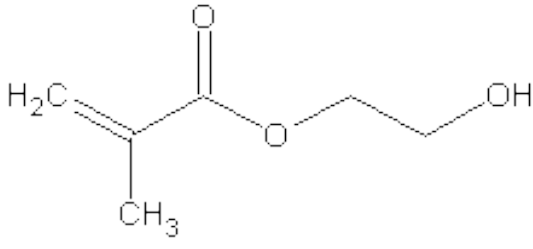
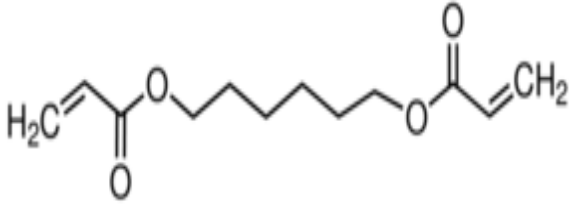
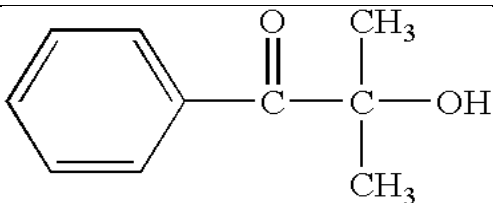
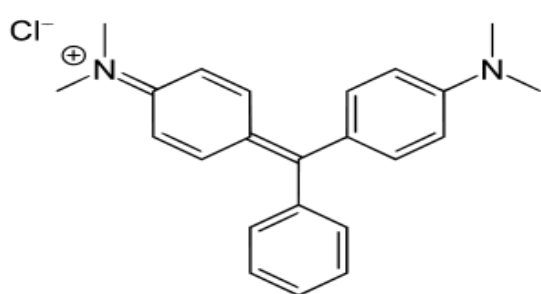
Nous avons utilisé des quantités variables d'agent réticulant, afin d'étudier l'influence de la densité du réseau de polymère sur le taux de gonflement.

### III.2. Produits chimiques utilisés :

Dans notre étude on a choisi le monomère monofonctionnel: l'Hydroxy-ethyl-méth-acrylate (HEMA). L'agent réticulant est le monomère di-fonctionnel: le 1,6 Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA), Pour initier la réaction de photo-polymérisation radicalaire, nous avons utilisé: le 2-Hydroxy-2-Methyl-1-Phenyl-Propane-1-one( Darocur) comme un photo-initiateur, et le vert de malachite est utilisé comme colorant notre étude.

Le tableau présente les formules chimiques de ces composés

## Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant

composant	Structure chimique
Hydroxy-ethyl-méth-acrylate (HEMA)	
1,6 Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA)	
2-Hydroxy-2-Methyl-1-Phenyl-Propane-1-one( Darocur)	
Le vert de malachite	

**Tableau III.1:** La structure chimique des composants utilisés

### III.3. la photo-polymérisation :

#### 1. Principe :

La lumière peut être définie comme un rayonnement électromagnétique, c'est-à-dire un ensemble d'ondes électromagnétiques produites par la propagation de particules lumineuses, les photons [1]. Une radiation électromagnétique est caractérisée par sa longueur d'onde exprimée en mètres (m) [2].

## **Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant**

---

La réaction de photo-polymérisation repose sur le principe des polymérisations photo-amorcées, soit le passage d'un état de liquide visqueux à celui d'un gel élastique sous l'irradiation d'une source lumineuse (dans ce cas, le rayonnement ultra-violet) [2].

La réticulation par irradiation UV est basée sur un mécanisme de polymérisation radicalaire, initiée par du rayonnement UV de longueur d'onde spécifique en présence d'un photo-initiateur, le photo-initiateur (PA) absorbe la lumière UV et forme des radicaux libres ( $R^*$ ). Ces radicaux se combinent avec les fonctions réactives (M) du monomère pour commencer la réaction de polymérisation ( $RM^*$ ) et produire un polymère réticulé à haut poids moléculaire [3].

### **3. Etapes de la photo-polymérisation :**

La réaction de photo-polymérisation est une polymérisation radicalaire, se déroule en 3 étapes:

-phase d'initiation (lente):activation photonique d'un initiateur avec des photons de longueur d'onde spécifique; on a alors la formation des radicaux libres. Les radicaux libres vont réagir avec les monomères environnants, en ouvrant leur double liaison  $C=C$  [4].

-phase de propagation (rapide): les monomères après ouverture de leur double liaison, s'additionnent, formant de longues chaînes de polymères [5].

-phase de terminaison: la réaction s'arrête lorsqu'il n'y'a plus de radicaux libres disponibles. On obtient alors une chaîne linéaire enchevêtrée, si on veut obtenir un réseau réticulé on ajoute un agent réticulent qui va s'additionner a la chaîne lors de la phase de propagation.

### **4. Facteurs influençant sur la polymérisation :**

La composition de la solution réactive initiale (la nature du photo-amorceur, le milieu réactionnel,...) influe directement sur la polymérisation [6].

-Le photo-amorceur doit présenter une forte absorption dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisée [7].

## Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant

---

-Le milieu réactionnel doit être inerte à cause de la forte réactivité de l'oxygène présente dans l'air vis-à-vis des radicaux libres ( $R\bullet$ ).

L'oxygène réagit avec les radicaux engendrés par le photo-initiateur pour produire des espèces peroxydiques ( $RO_2^*$ ) et des hydro-péroxydes ( $RO_2H$ ), qui ne servent pas à la polymérisation. Ces réactions secondaires conduisent à une surface faiblement réticulée voire non réticulée [8].

### III.4. Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de l'étude :

Le dispositif que nous avons utilisé pour la préparation des réseaux de polymères est représenté dans la figure, qui est constituée de deux éléments principaux:

- La chambre de polymérisation (ou chambre réactionnelle):

Elle est constituée d'un boîtier en verre [9], avec deux trous percés pour permettre la circulation d'azote dans le milieu réactionnel (milieu inerte), sachant que la polymérisation radicalaire est sensible à la présence de l'oxygène à l'air libre.

A l'intérieur de la chambre réactionnelle on introduit un porte-échantillon en téflon dans lequel est posé le polymère à préparer, en effet il est un moule démontable composé de deux plaques de téflon, l'une pleine (plaque inférieure) et l'autre percée d'un trou de diamètre de 25 mm (plaque supérieure), assemblées l'une sur l'autre par l'intermédiaire de pinces en métal et formant ainsi un moule cylindrique, permettant l'obtention d'échantillon sous forme de pastille (voir figure III.2).

## Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant

---



**Figure III.2:** Un moule en téflon

- La source lumineuse (ou source UV):

C'est l'élément principal du dispositif, il est constituée d'une lampe de type Philips TL08 ayant une longueur d'onde caractéristique  $\lambda=365$  nm et une densité «  $I_0 = 1.5$  mW/cm<sup>2</sup> » [10] (voir figure III.3).



**Figure III.3:** Dispositif de photo-polymérisation UV

Ainsi que la chambre réactionnelle est constituée d'une porte coulissante qu'on peut fermer pendant la polymérisation pour éviter l'émission des radiations à l'extérieur du dispositif.

## Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant

---

### III.5. Etude expérimentale :

Dans cette partie on va décrire la synthèse des réseaux de polymères réticulés à base de monomères monofonctionnels (2-Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate) (HEMA), on va s'intéresser à des réseaux de polymère PHEMA sans colorant et à des réseaux de polymère PHEMA avec colorant.

#### A. Première partie: étude de système PHEMA sans colorant :

##### 1. Elaboration des réseaux :

Dans cette partie on présente la méthode de préparation de notre réseau acrylique qui est obtenu par la photo-polymérisation UV à partir des solutions réactives initiales qui sont constituées d'un monomère, un agent réticulant et un photo-amorceur.

Nous avons utilisé des quantités variables d'agent réticulant HDDA, afin d'étudier l'influence de la densité du réseau de polymère sur le taux de gonflement.

La pesée des composants est faite dans une salle de très faible luminosité pour éviter le déclenchement de la polymérisation, dû à la lumière de la salle [10], puisque le «Darocur» est sensible à la lumière visible.

Les solutions préparées sont mises dans un agitateur mécanique pendant 24h afin d'être complètement homogènes (voir figure III.4).



**Figure III.4:** Agitateur mécanique



### Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant

---

Après l'agitation, on met une quantité de la solution préparée dans un moule en téflon.

L'épaisseur du réseau doit être inférieure à 3mm pour que la réticulation soit homogène. En effet, la dose de rayonnement reçu par l'échantillon, dépend de son épaisseur, si l'échantillon à polymériser est très épais, la partie supérieure de l'échantillon recevra une dose plus importante que la partie inférieure, et donc le réseau obtenu ne sera pas réticulé d'une façon homogène [11].

Le moule en téflon est ensuite placé dans une enceinte en verre où circule un flux d'azote car le milieu réactionnel doit être inerte à cause de la forte réactivité de l'oxygène présent dans l'air vis-à-vis des radicaux libres ( $R^{\bullet}$ ), puis on l'expose à une source d'irradiation UV de longueur d'onde spécifique.

Le réseau obtenu est une pastille solide transparente. Pour extraire les monomères et les oligomères qui n'ont pas réagi et qui restent piégés à l'intérieur du réseau (de quantité négligeable), on gonfle ces réseaux dans l'eau distillée pendant 24 heures, puis on les laisse se dégonfler et sécher. Finalement on obtient notre échantillon (voir figure III.5).



**Figure III.5:** Réseau de polymère synthétisé par photo-polymérisation (pastille)

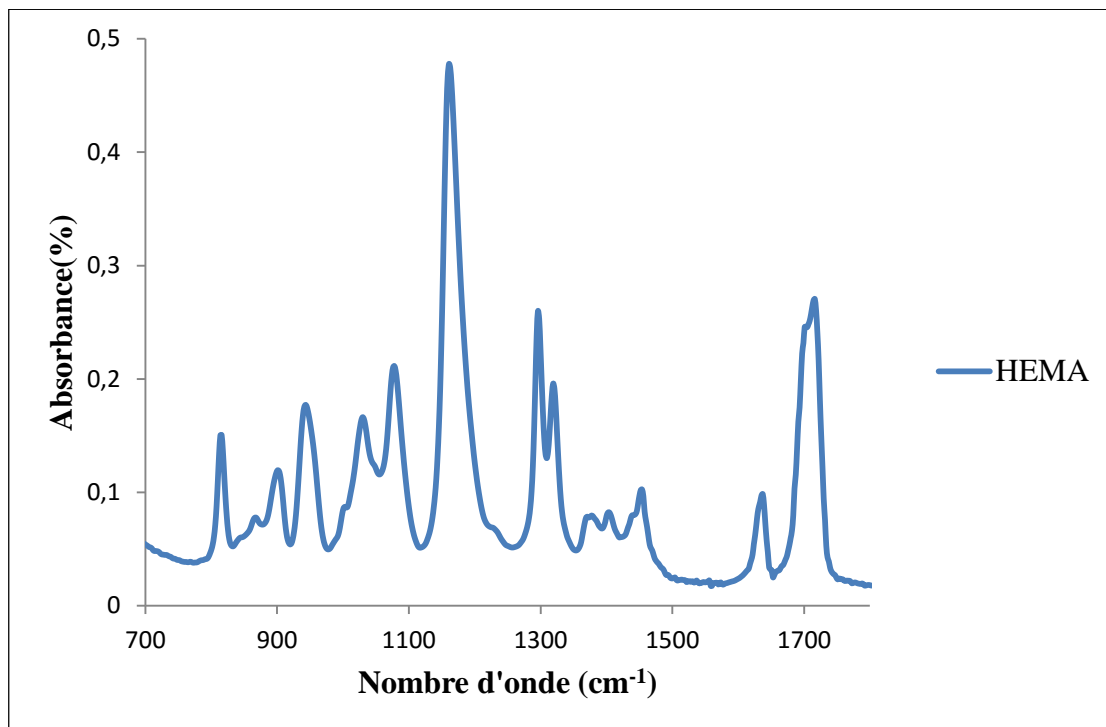
## Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant

### 2. Caractérisation par spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

#### a. Spectre infrarouge des produits initiaux :

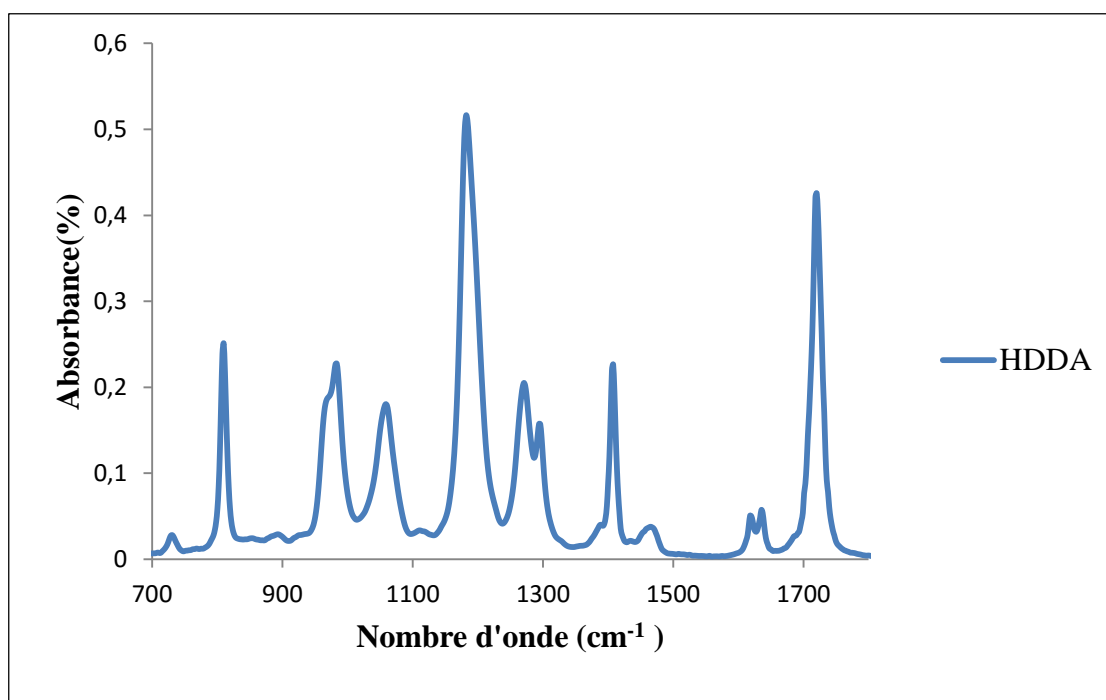
Les figures III.6 et III.7 représente le spectre des produits initiaux pour les deux monomères : Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate (HEMA) et l'Hexyl-Diol-Di-Acrylate (HDDA).

Les deux bandes situées à  $815$  et  $1636\text{cm}^{-1}$  correspondantes aux doubles liaisons C=C. La bande située à  $1735\text{cm}^{-1}$  correspond à la liaison C=O, la bande située à  $1300\text{cm}^{-1}$  correspond a la liaison C-O et la bande située à  $900\text{cm}^{-1}$  correspond au C-H [12].



**Figure III.6:** Spectre infrarouge du produit initial pour le monomère HEMA

## Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant



**Figure III.7:** Spectre infrarouge du produit initial pour le monomère HDDA

### b. Suivi de la cinétique de la photo-polymérisation des réseaux de PHEMA :

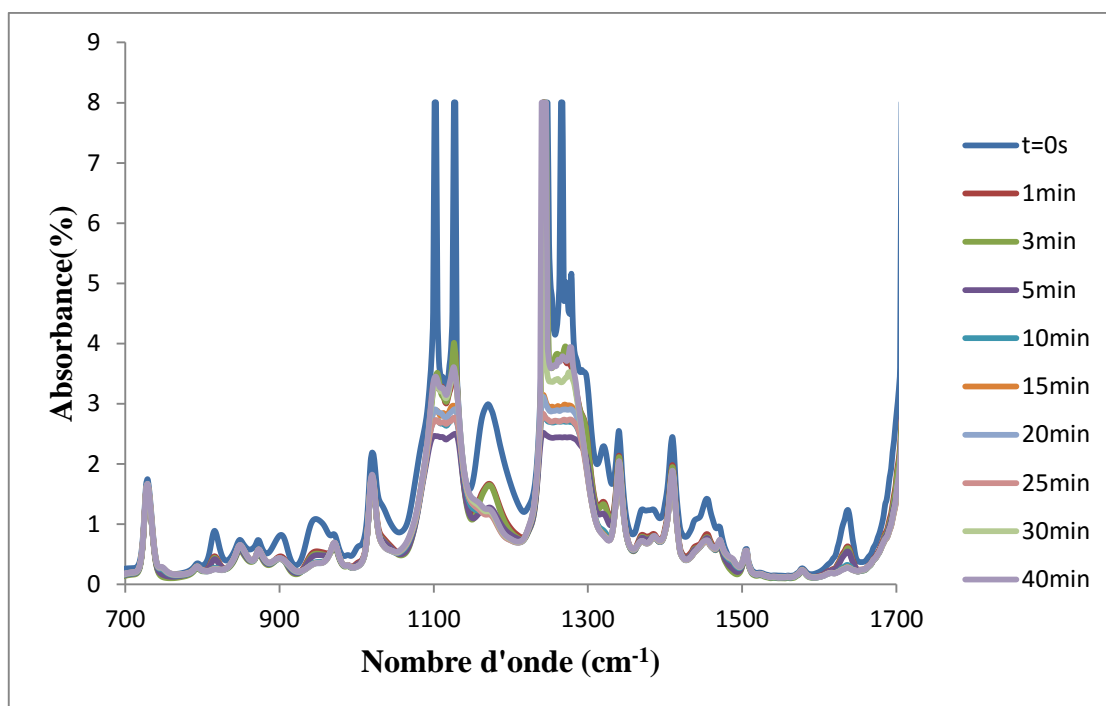
Les figures III.8, III.9 et III.10 représentent le suivi de la cinétique de la réaction de polymérisation du mélange HEMA/0.1%HDDA sans colorant sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV appliquée.

En général, dans le cas des acrylates à chaîne carbonée, on observe deux bandes d'absorption de la double liaison acrylique à 815 et 1636cm<sup>-1</sup>.

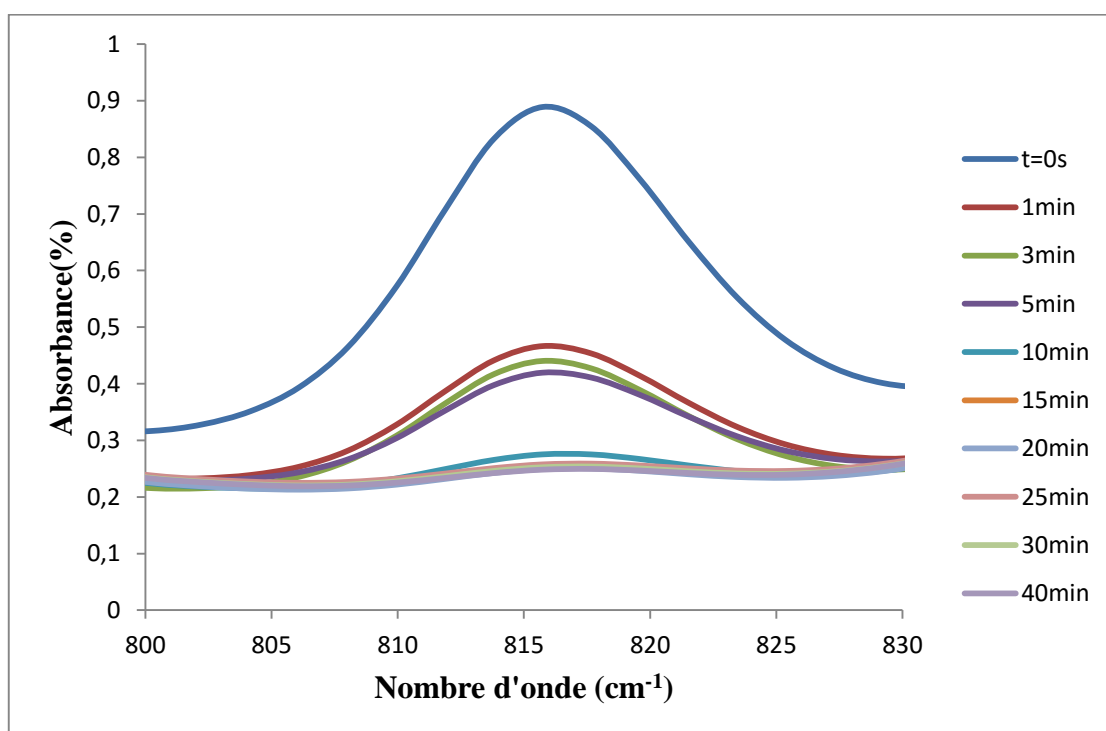
Pour évaluer le taux de conversion on a suivi la décroissance de la double liaison acrylate à 1636 cm<sup>-1</sup> et 815 cm<sup>-1</sup> (élongation de C=C), au cours de la polymérisation.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée pendant 40 minutes. La bande d'absorption du spectromètre infrarouge est comprise entre 700 et 1800cm<sup>-1</sup> pour mieux représenter les bandes d'absorption correspondantes aux doubles liaisons acryliques.

### Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant

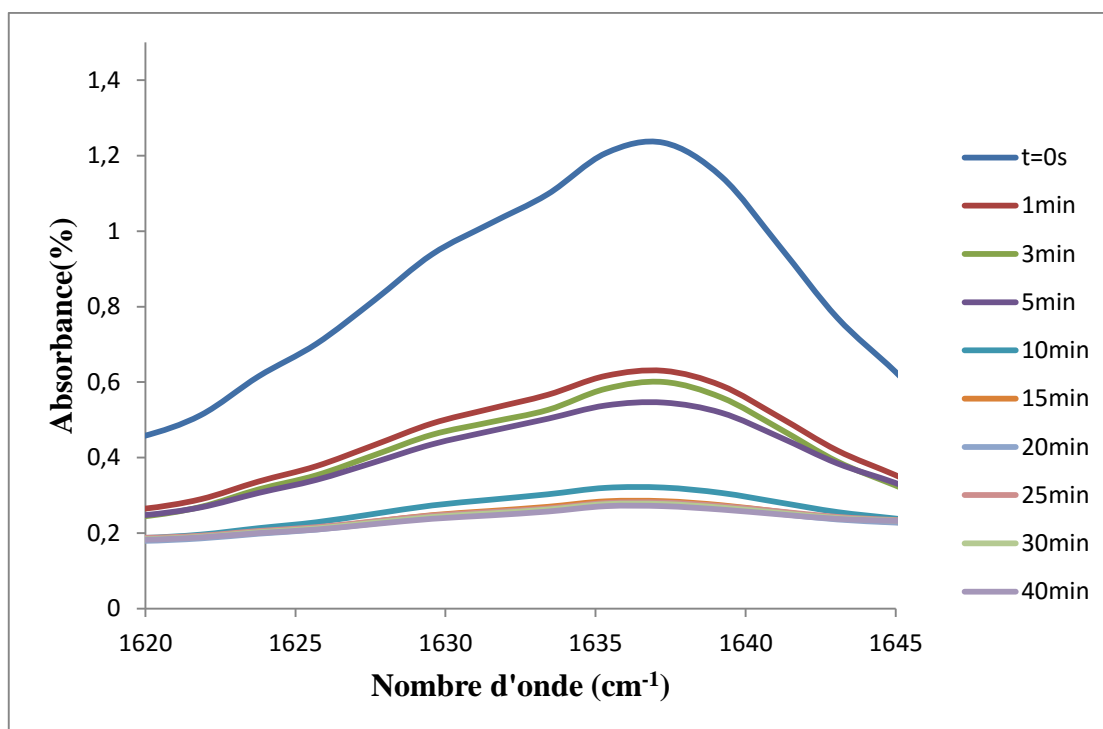


**Figure III.8:** Spectres infrarouges de la cinétique de polymérisation du mélange de HEMA/0.1% HDDA sans colorant



**Figure III.9:** Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique à  $815\text{ cm}^{-1}$

### Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant



**Figure III.10** : Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique à  $1636\text{ cm}^{-1}$

Les figures III.9 et III.10 représentent un agrandissement de la courbe du suivi de la cinétique de photo-polymérisation de la solution réactive sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV pour les bandes  $815$  et  $1636\text{ cm}^{-1}$  respectivement.

Il apparaît clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement ultraviolet, en fait cette diminution explique la conversion de la double liaison vinylique  $[C=C]$  en  $[C-C]$  lors de la réaction de polymérisation au bout de 15 minutes, et donc la progression de la photo-transformation du système analysé.

La faible amplitude du pic observé correspond à  $t = 40\text{ min}$ , indiquant qu'il reste une petite quantité de monomères et d'oligomères restant à l'état liquide.

Pour Le calcul du taux de conversion nous avons utilisé la relation suivante:

$$\tau(\%) = \frac{A_{t=0} - A_{t=40}}{A_{t=0}} * 100 \quad (\text{III.1})$$

### Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant

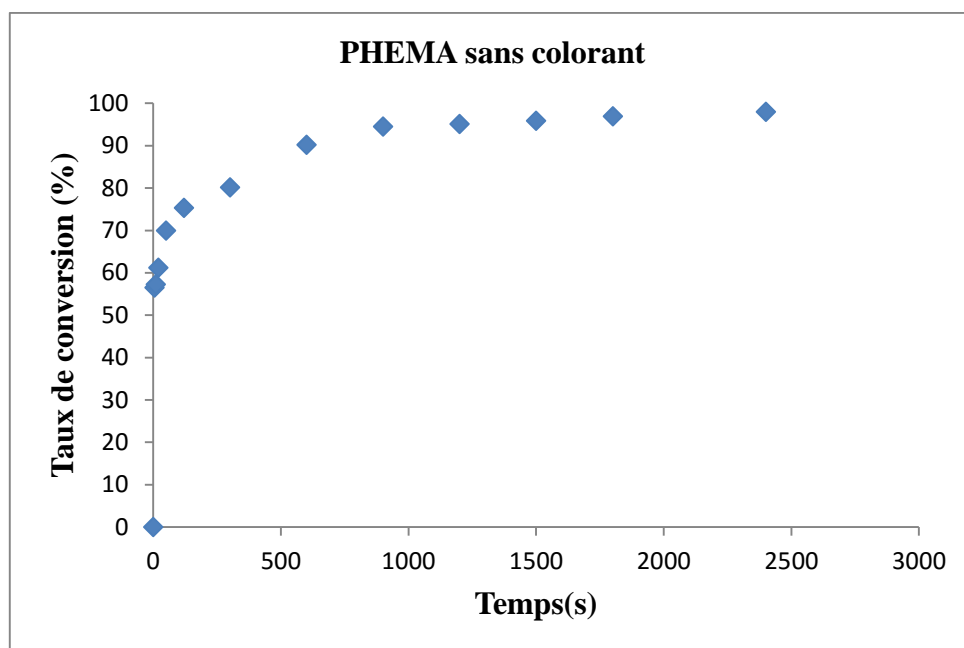


Figure III.11: Taux de conversion de Système PHEMA/HDDA en fonction du temps à 815 cm<sup>-1</sup>

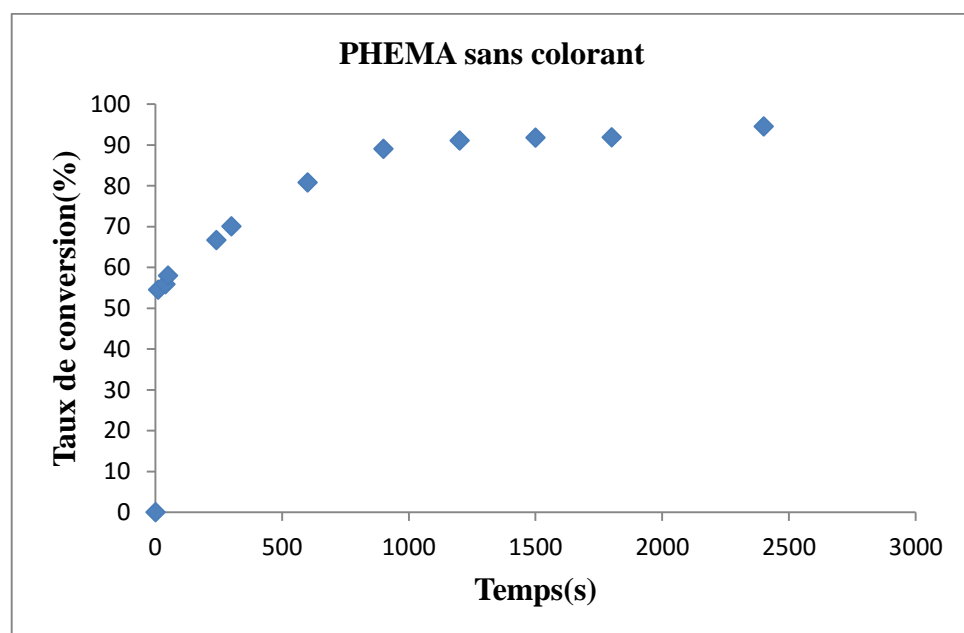


Figure III.12: Taux de conversion de Système PHEMA/HDDA fonction du temps à 1636 cm<sup>-1</sup>

## Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant

---

On remarque une augmentation rapide du taux de conversion jusqu'à environ 10 secondes, pour les deux bandes:  $815\text{ cm}^{-1}$  et  $1636\text{ cm}^{-1}$ . Puis, l'évolution devient plus faible entre 10 et 50s, et en utilisant l'équation précédente, on trouve que les doubles liaisons se convertissent à 98% pour le pic à  $815\text{ cm}^{-1}$  et 94.53% pour le pic à  $1636\text{ cm}^{-1}$ .

### B. Deuxième partie: étude de système PHEMA avec colorant :

#### 1. Elaboration des réseaux :

En utilisant la même méthode de synthèse précédente, nous élaborons notre réseau coloré, en ajoutant le colorant (vert de malachite) à la solution réactive initiale.

Nous utilisons des quantités variables du colorant (1mg/0.5mg/0.25mg) afin de voir l'effet de la concentration en colorant sur le taux de gonflement dans le chapitre suivant.

Les solutions préparées sont mises dans un agitateur mécanique pendant 24h afin d'être complètement homogènes (voir figure III.13).



**Figure III.13 :** Les solutions réactives initiales

Les réseaux obtenus sont des pastilles solides, avec différentes concentrations en colorant (voir figure III.14)



**Figure III.14:** Reseaux de polymères synthétisés avec colorant

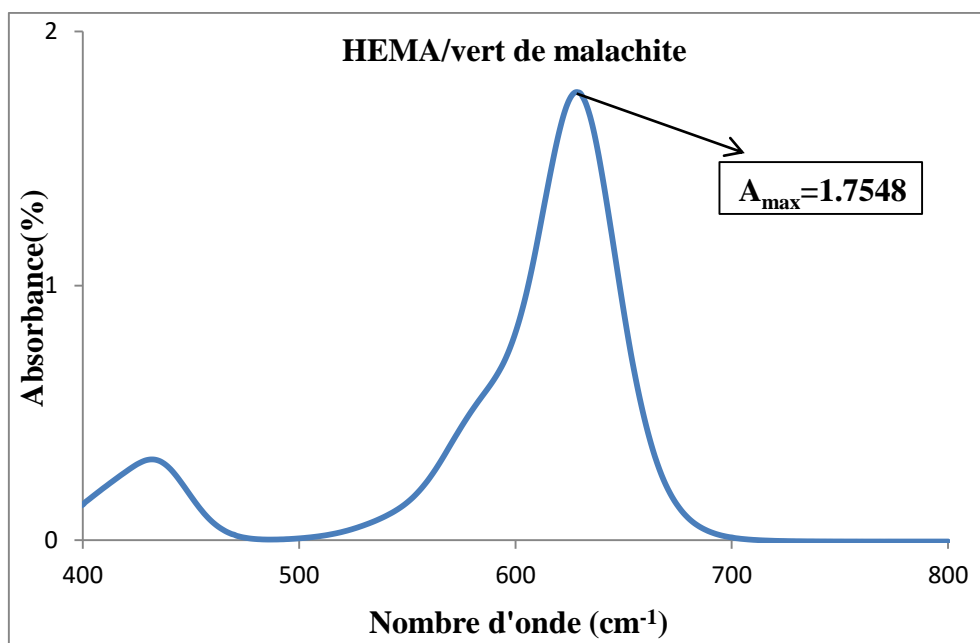
### 2. Spectroscopie UV-visible :

Dans cette partie on va étudier le spectre d'absorption UV-visible de la solution réactive contenant le colorant afin de voir le comportement du colorant lors de la polymérisation.

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution réactive initiale ( $t=0\text{min}$ ) contenant : le vert de malachite, HEMA, Darocur, est donné dans la figure III.15.

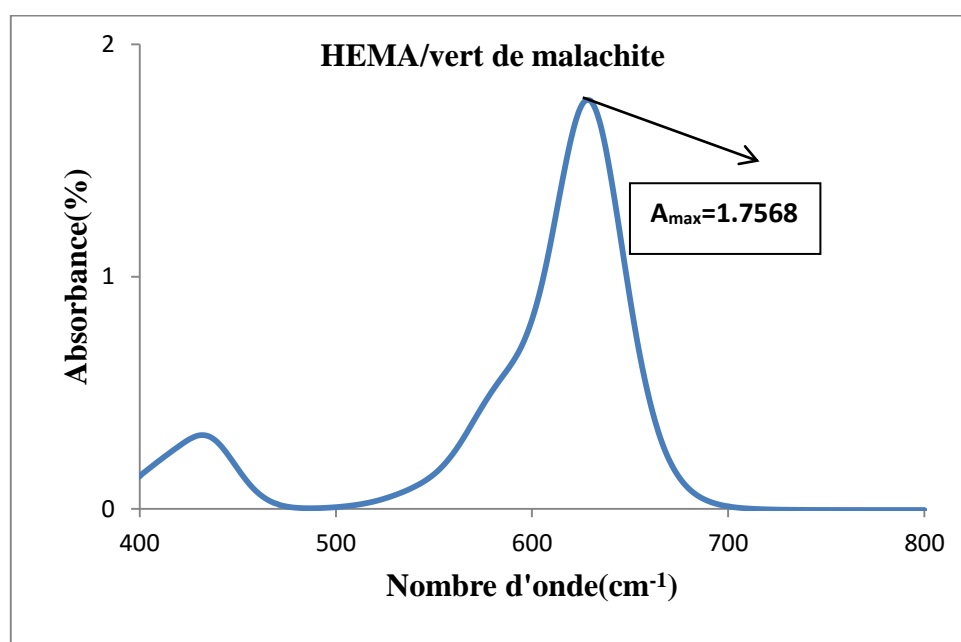


### Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant



**Figure III.15 :** Spectre UV-Visible de la solution réactive initiale (t=0min)

Le spectre d'absorption UV-Visible de la solution réactive après la polymérisation (t=20min) est représenté dans la figure III.16



**Figure III.16:** Spectre UV-Visible de la solution réactive(t=20min)

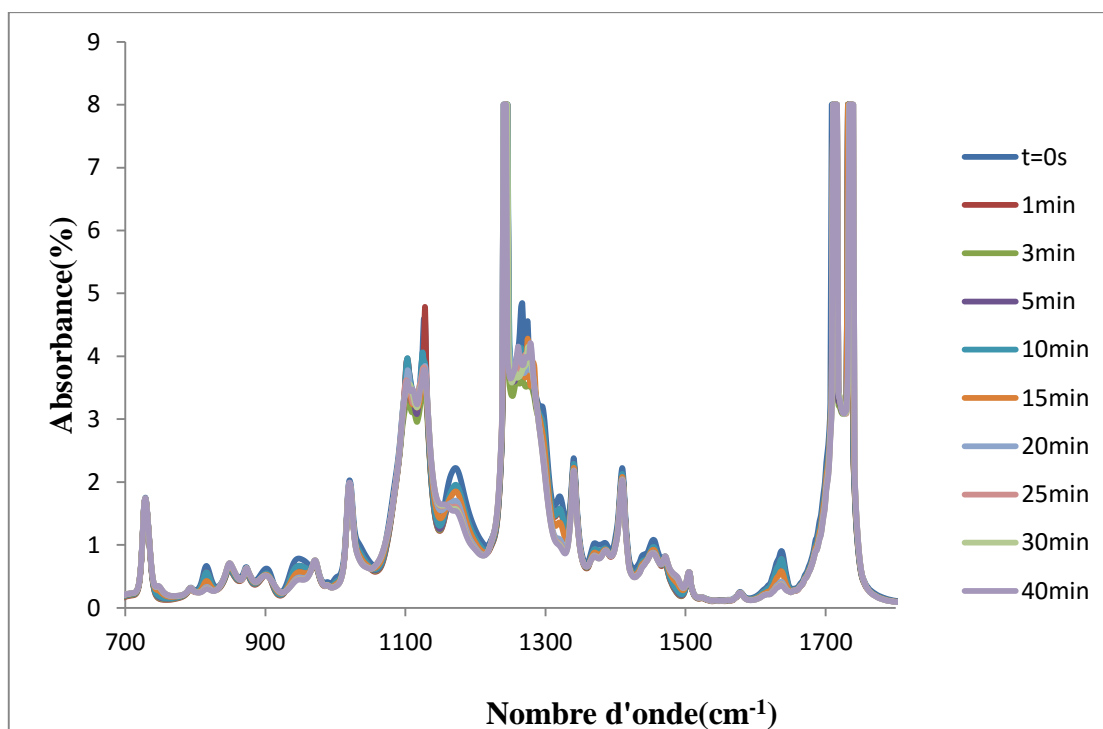
## Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant

On remarque que la molécule du vert de malachite ne change pas son maximum d'absorbance après la polymérisation.

### 3. Suivi de la cinétique de la photo-polymérisation spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) :

Les figures III.17, III.18 et III.19 représentent le suivi de la cinétique de la réaction de polymérisation du mélange HEMA/0.1% HDDA avec colorant sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV appliquée.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée pendant 40 minutes. La bande d'absorption du spectromètre infrarouge est comprise entre  $700$  et  $1800\text{cm}^{-1}$  pour mieux représenter les bandes d'absorption correspondantes aux doubles liaisons acryliques.



**Figure III.17:** Spectres infrarouges de la cinétique de polymérisation du mélange de HEMA/0.1% HDDA avec colorant

### Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant

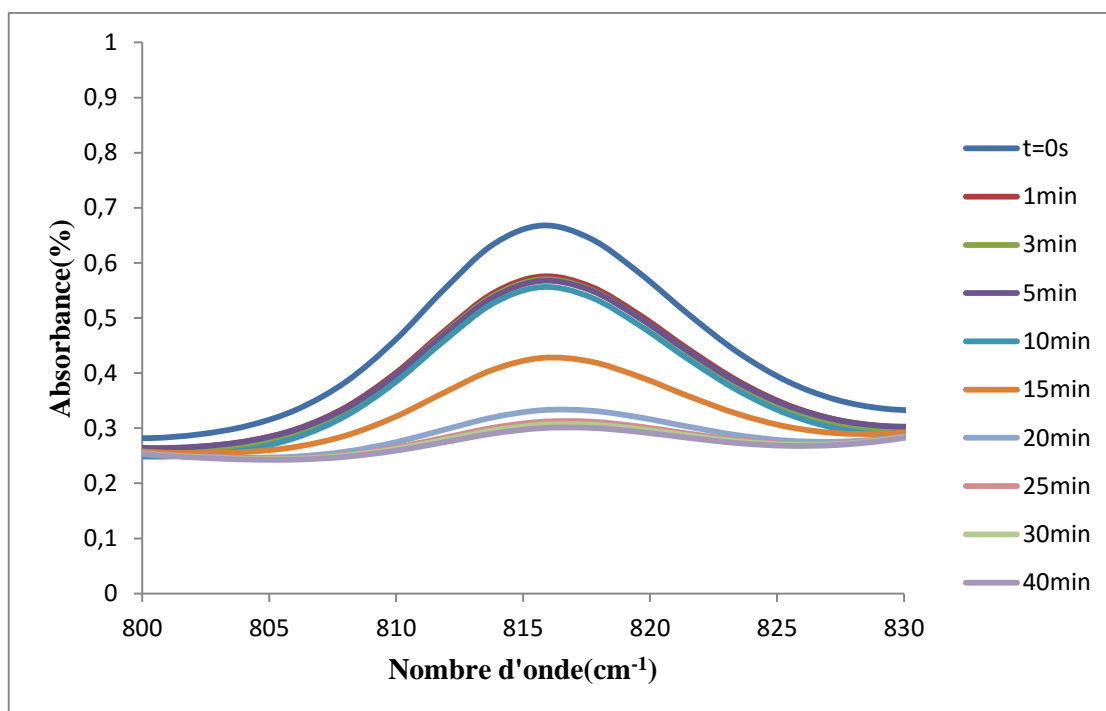


Figure III.18: Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique à 815 cm<sup>-1</sup>

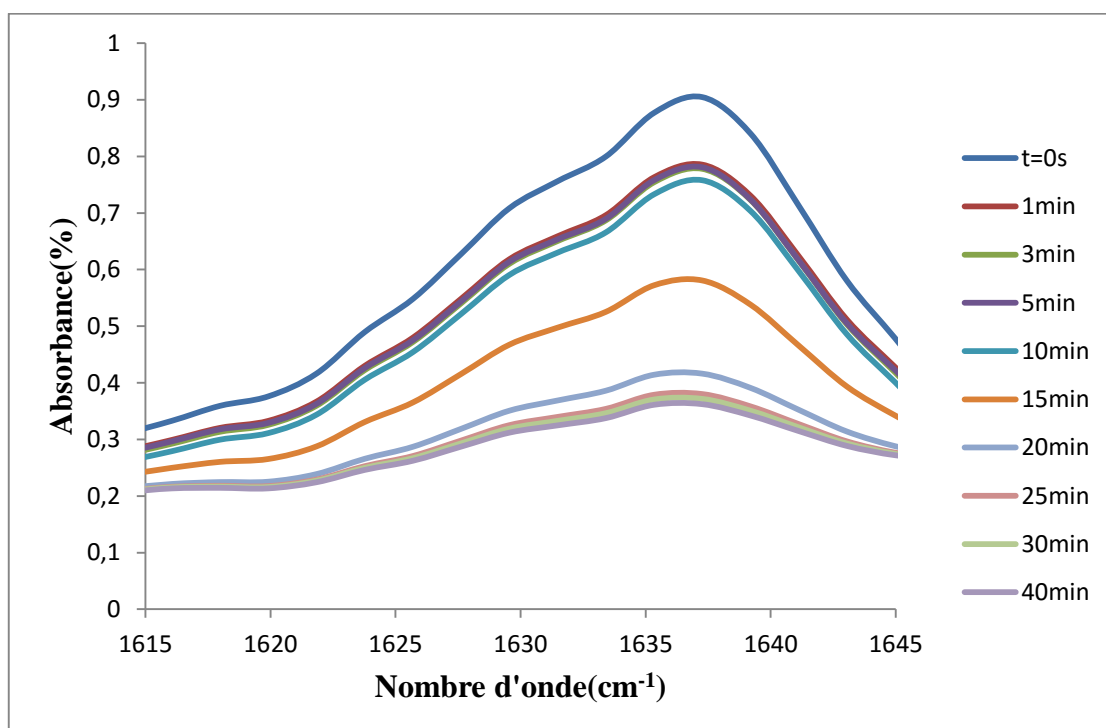


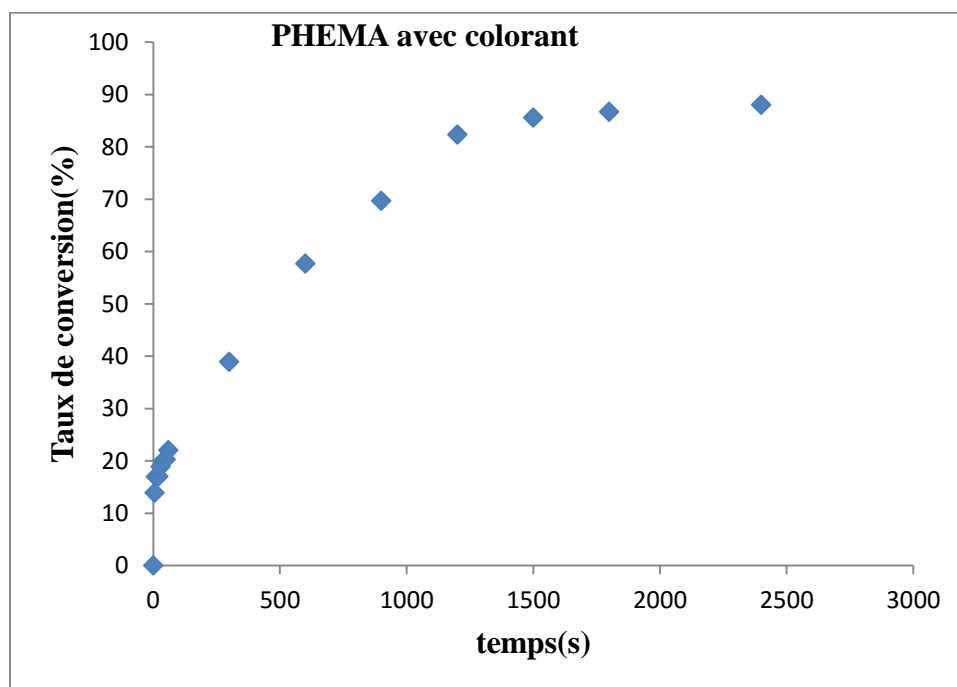
Figure III.19: Bande d'absorption du spectromètre infrarouge de la double liaison acrylique à 1636 cm<sup>-1</sup>

### Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant

Les figures III.18 et III.19 représentent un agrandissement de la courbe du suivi de la cinétique de photo-polymérisation de la solution réactive sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV pour les bandes 815 et 1636  $\text{cm}^{-1}$  respectivement.

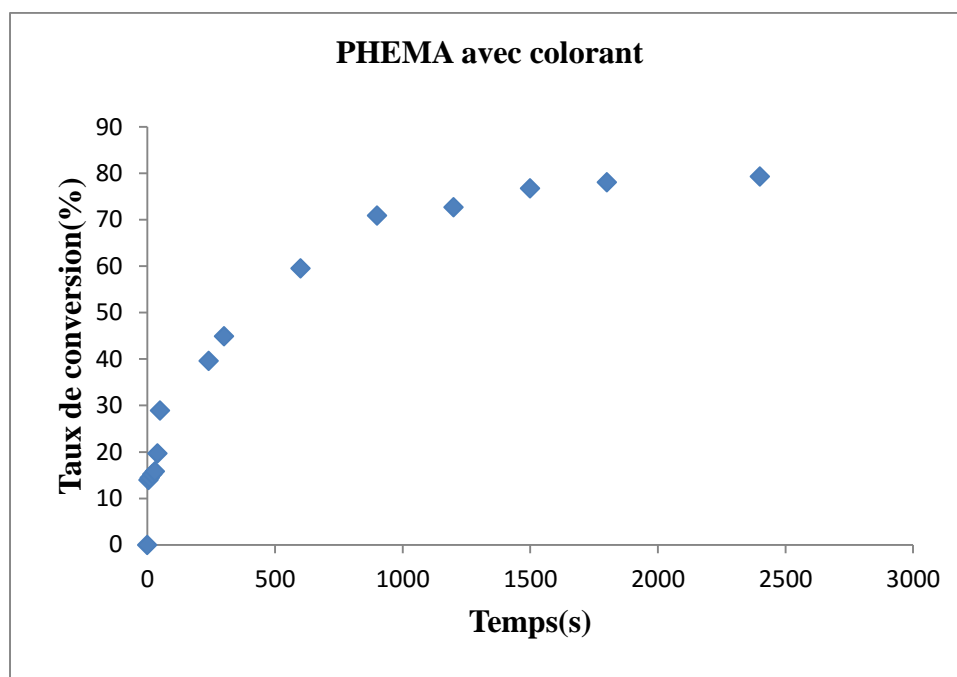
L'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement ultraviolet, ce qui explique la progression de la conversion du système analysé en réseau au bout de 15 minutes.

En utilisant la même équation (III.1), on a calculé le taux de conversion pour le système PHEMA avec colorant pour les deux bandes d'absorption 815 $\text{cm}^{-1}$  et 1636 $\text{cm}^{-1}$ .



**Figure III.20:** Taux de conversion de système PHEMA/HDDA fonction du temps à 815 $\text{cm}^{-1}$

## Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant



**Figure III.21:** Taux de conversion de système PHEMA/HDDA fonction du temps à  $1636\text{cm}^{-1}$

On remarque que l'augmentation du taux de conversion est très rapide au début puis atteint le plateau plus lentement au bout de 15 minutes.

En utilisant la même équation, on trouve que les doubles liaisons se convertissent à 88.05% pour le pic à  $815\text{ cm}^{-1}$  et 79.31% pour le pic à  $1636\text{ cm}^{-1}$ .

### III.6. Conclusion :

Dans ce chapitre, on a présenté la méthodologie pour la préparation des réseaux acryliques à base de monomère HEMA élaborés par la technique de photo-polymérisation radicalaire sous UV. Il s'agit de réseaux de PHEMA réticulés (sans et avec colorant) qui seront caractérisés dans le chapitre suivant.

Le suivi de la cinétique de polymérisation par la spectroscopie infrarouge (FTIR) pour les deux types de réseaux élaborés, montrent que pour les réseaux sans colorant, on a un taux de conversion de 98%, tandis que pour les réseaux colorés on a un taux de conversion de 88.05%. On peut conclure que le colorant ne joue pas un rôle dans la réaction de photo-polymérisation (inerte), mais sa structure peut provoquer une gêne stérique empêchant un taux de conversion plus important que le premier cas.

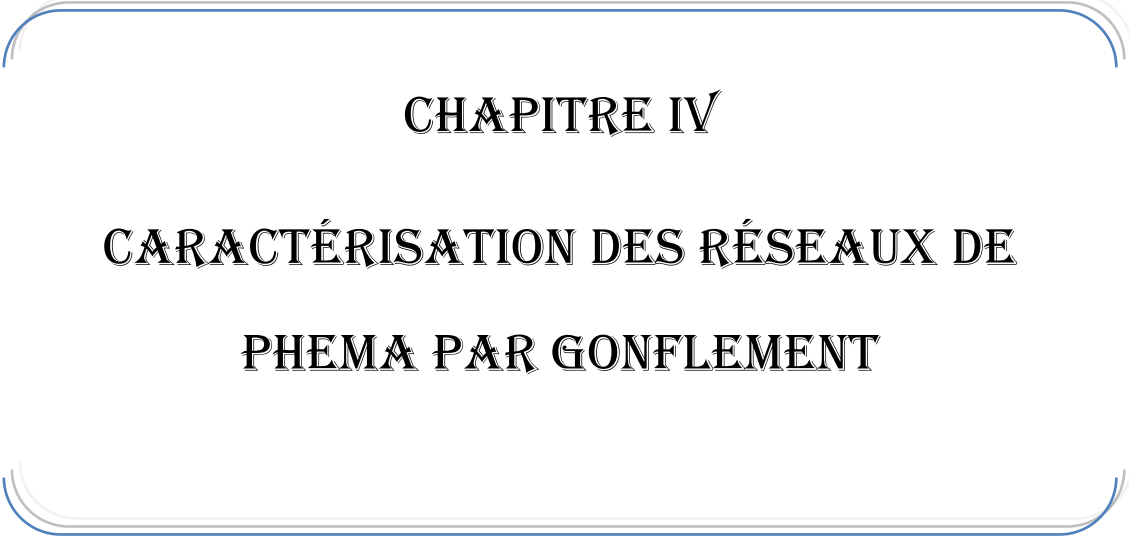
### **Chapitre III : Elaboration des réseaux de poly(HEMA) avec et sans colorant**

---

Ainsi la bande d'absorbance maximale d'UV-visible du colorant ne change pas après la polymérisation, donc on peut dire qu'il ne participe pas à la réaction de polymérisation, et qu'il est inerte chimiquement.

### *Références bibliographiques*

- [1] S.Thon. Physique de la lumière, IUT de l'Université de Provence, 2011-2012.
- [2] CHAUMONT pierre-Emmanuel, thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2012.
- [3] Y.H. Bendahma, *Mémoire de magister*, Université de Tlemcen, 2011.
- [4] Leprince J.G., Palin W.M., Hadis M.A., Devaux J., Leloup G. Progress in dimethacrylate-based dental composite technology and curing efficiency dental Materials, 29(2):139-156, 2013.
- [5] L. Métais, Thèse de doctorat, Université de BRETAGNE, 2014.
- [6] W. GHORZI, mémoire de Master, Option : Systèmes macromoléculaires et leurs applications, Université de Tlemcen, 2014.
- [7] Y.IRMOULI, *Thèse de Doctorat*, Université HENRI POINCARÉ, NANCY I, France, 2007.
- [8] D. Kim, A.B. Scranton, J.W. Stansbury, J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem. , 47(2009)1429.
- [9] T. Bouchaour, *Thèse de doctorat d'état*, Université de Tlemcen, 2003.
- [10] Z. Nouh, Mémoire de Master, Université de Tlemcen, 2014.
- [11] K. Boudraa, Mémoire de magister, Option : physique des polymères, Université de Tlemcen, 2006.
- [12] B. Wojtkowiak, M. Chabanel, « Spectrochimie moléculaire », Technique & Documentation, Imprimerie Bayeusaine, France, 1977.



**CHAPITRE IV**

**CARACTÉRISATION DES RÉSEAUX DE  
PHEMA PAR GONFLEMENT**



### IV.1.Introduction :

Le processus de gonflement et le suivi de sa cinétique, renseignent sur la capacité d'un polymère réticulé à être gonflé. La masse et l'architecture des réseaux de polymères peuvent varier suite à la pénétration du solvant dans l'échantillon gonflé [1].

Le gonflement des réseaux de polymères réticulés en présence d'un solvant est un phénomène d'une grande importance théorique [2, 3, 4] et pratique [5,6] ayant par exemple des applications dans les transferts de masse, les séparations par membrane, l'extraction organique ou le domaine biomédical. Dans le domaine des polymères, le gonflement des réseaux est une méthode standard pour déterminer la densité de réticulation des réseaux et est parfois utilisé pour déterminer le paramètre d'interaction polymère-solvant de Flory [7, 8].

Les polymères hydrophiles à base du monomère : 2-Hydroxy-Ethyl-Méth-Acrylate (HEMA) sont très étudiés en raison de leur forte teneur en eau, la non-toxicité et de leur capacité à simuler les tissus biologiques, ce qui conduit à de nombreuses applications comme des matériaux biocompatibles [9,10].

Dans ce chapitre nous nous intéressons à la caractérisation de deux types de réseaux de polymères réticulés:

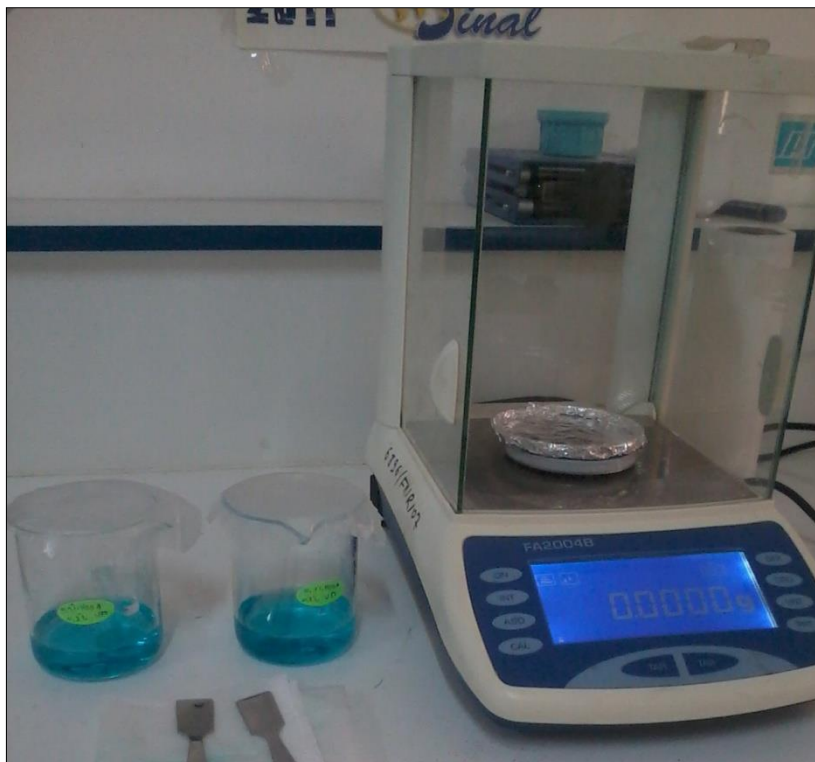
- nous allons d'une part gonfler les réseaux réticulés de PHEMA dans des solutions aqueuses colorées pour étudier la diffusion et la rétention éventuelle du colorant dans le réseau de polymère.

- d'autre part gonfler les réseaux de PHEMA colorés par fabrication dans des solvants différents pour examiner la décoloration éventuelle du réseau.

L'influence de l'architecture du réseau de polymère (taux de réticulation) est également examinée.

### IV.2. Dispositif expérimental :

Pour l'étude de gonflement, nous disposons d'une balance de précision, et d'un bécher contenant le solvant dont on va gonfler notre échantillon (voir figure IV.1).



**Figure IV.1:** Dispositif utilisé pour l'étude du gonflement des réseaux de polymères

Pour étudier le comportement dynamique du gonflement il faut d'abord qu'on pèse le réseau à l'état sec avant qu'il ne soit trempé dans le solvant.

Pour suivre la cinétique de gonflement de ce réseau réticulé en fonction du temps la pastille est retirée du solvant, essuyée pour enlever le solvant de la surface et pesée toutes les 5 minutes, puis on la remet aussitôt dans le solvant pour continuer son phénomène de gonflement, jusqu'à ce que l'on obtient une valeur limite de saturation de réseau de polymère.

Pour suivre le phénomène inverse, la pastille gonflée est placée à l'air libre sur une balance analytique pour suivre la variation de la masse en fonction du temps, lors de l'évaporation du solvant: c'est le phénomène de dégonflement. L'état de gonflement est caractérisé généralement par le taux de gonflement.

Ce paramètre est défini comme étant le rapport entre la masse finale et la masse initiale ou encore le volume final et initial [11]:

$$\tau = \left( \frac{M_t - M_0}{M_0} \right) * 100 \quad (\text{IV.1})$$

$\tau$  : Taux de gonflement (%) ;

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

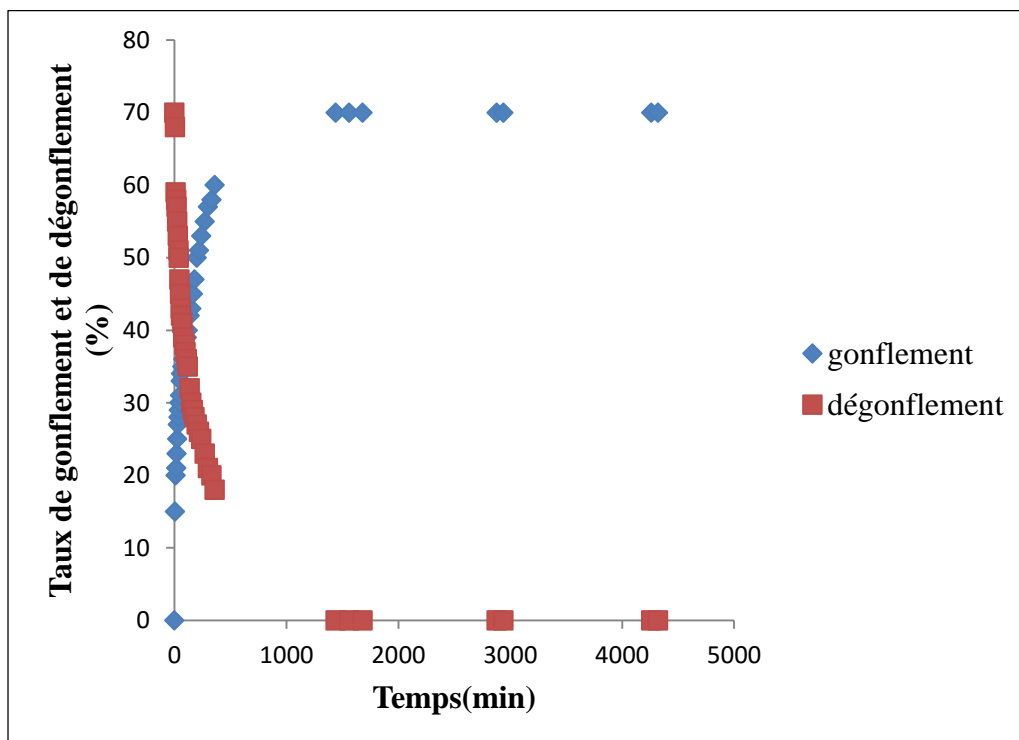
$M_0$  : la masse du réseau à l'état initial «l'état sec » (g).

### IV.3. caractérisation des réseaux de polymère PHEMA :

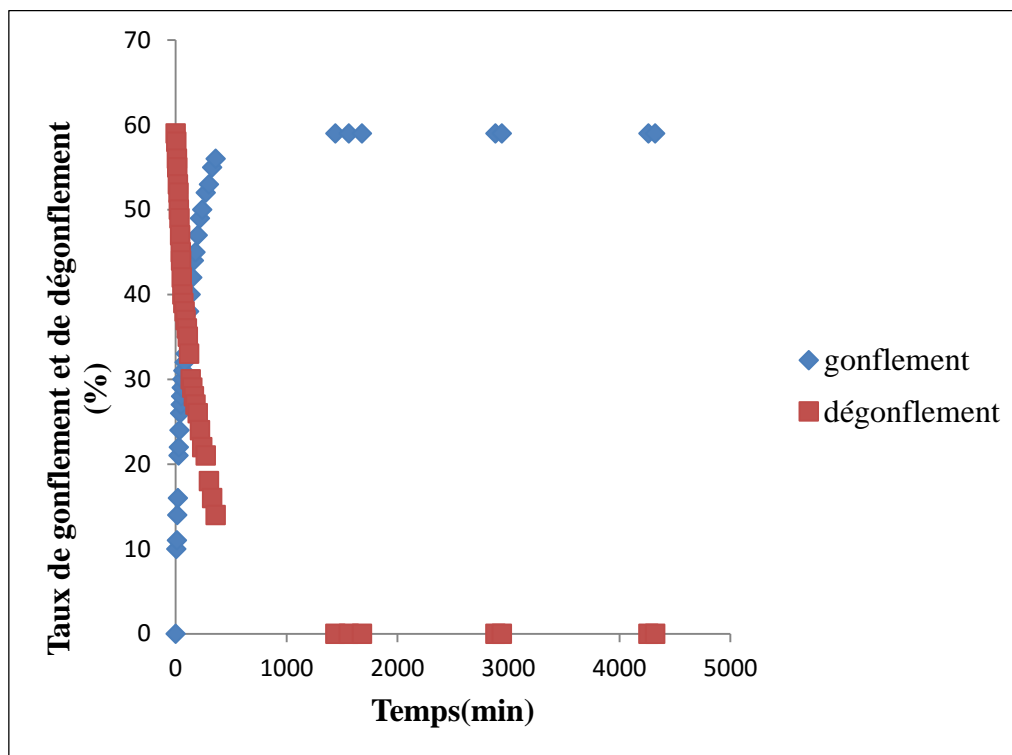
#### A. Première partie: Etude de la cinétique de gonflement des réseaux de PHEMA sans colorant :

##### 1. Etude de la cinétique de gonflement dans l'eau distillée :

Les figure (IV.2), (IV.3) représentent la cinétique de gonflement et de dégonflement respectivement du réseau PHEMA réticulé à 0.1% HDDA et à 0.5% HDDA à température ambiante (T=20°C) dans l'eau distillée.



**Figure IV.2:** La cinétique de gonflement et de dégonflement du réseau Poly(HEMA/0.1% HDDA) dans l'eau distillée



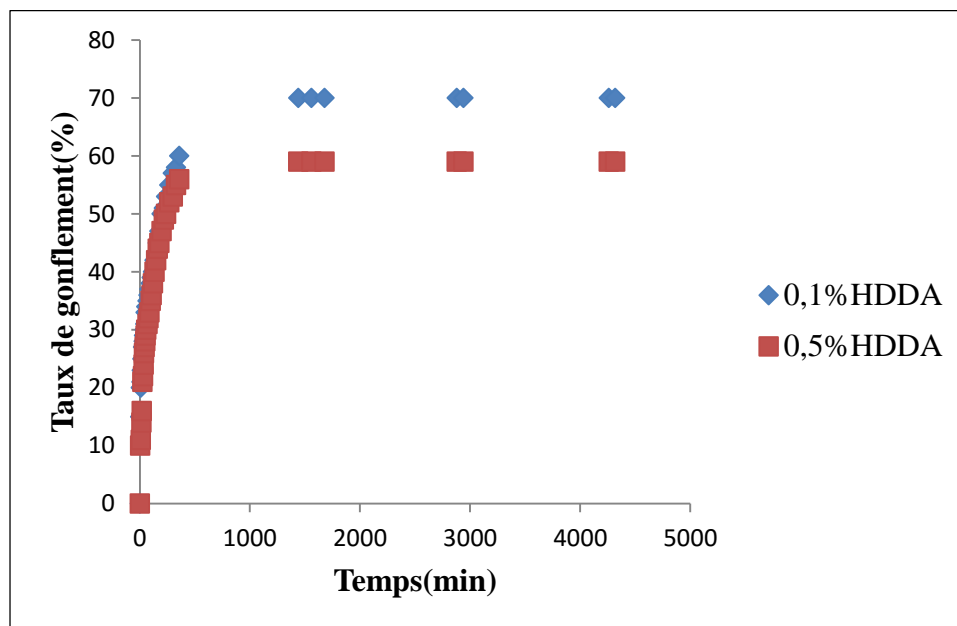
**Figure IV.3:** La cinétique de gonflement et de dégonflement du réseau Poly(HEMA/0.5%HDDA) dans l'eau distillée

Pour les deux taux de réticulation, on remarque une augmentation rapide du taux de gonflement au début de la cinétique puis on atteint le plateau plus lentement le taux de gonflement devient constant, ce qui explique la saturation du réseau.

D'après les résultats (voir figure IV.4), on remarque clairement que la variation de la quantité d'agent réticulant (HDDA) dans les mélanges initiaux (les solutions photo réactives) influe fortement sur le comportement du gonflement du réseau de PHEMA ceci du à la mobilité des chaînes polymériques qui entraîne un faible gonflement.

Le maximum atteint pour le réseau réticulé à 0.5%HDDA est de 59% alors qu'il est 70% pour le réseau réticulé à 0.1%HDDA. La différence du taux de gonflement entre ces deux réseaux d'architecture différente est de 11%. Le taux de gonflement augmente donc avec la diminution de la densité de réticulation du réseau de polymère.

En comparant ces deux résultats, on peut conclure que la concentration en agent réticulant (HDDA) et par suite l'architecture du réseau, joue un rôle important sur le taux de gonflement.



**Figure IV.4:** La cinétique de gonflement du réseau Poly(HEMA/0.5% HDDA), Poly(HEMA/0.1% HDDA) dans l'eau distillée

## 2. Etude de la cinétique de gonflement dans des solutions aqueuses colorées :

Dans cette partie on va suivre la même méthodologie du gonflement précédente mais dans des solutions colorées. Les solutions colorées sont préparées en utilisant l'eau distillée et le colorant (vert de malachite). Pour préparer les solutions colorées, on prépare d'abord la solution mère en ajoutant 1mg du vert de malachite dans 100ml d'eau distillée, le mélange est posé sur l'agitateur pour homogénéiser la solution (voir figure IV.5). En diluant cette solution on obtient différentes concentrations en vert de malachite.



**Figure IV.5:** la solution mère du vert de malachite

Les figures IV.6 et IV.7 représentent respectivement les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement du réseau de HEMA réticulé à 0.1% HDDA et à 0.5% HDDA à température ambiante ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ), dans les solutions colorées.

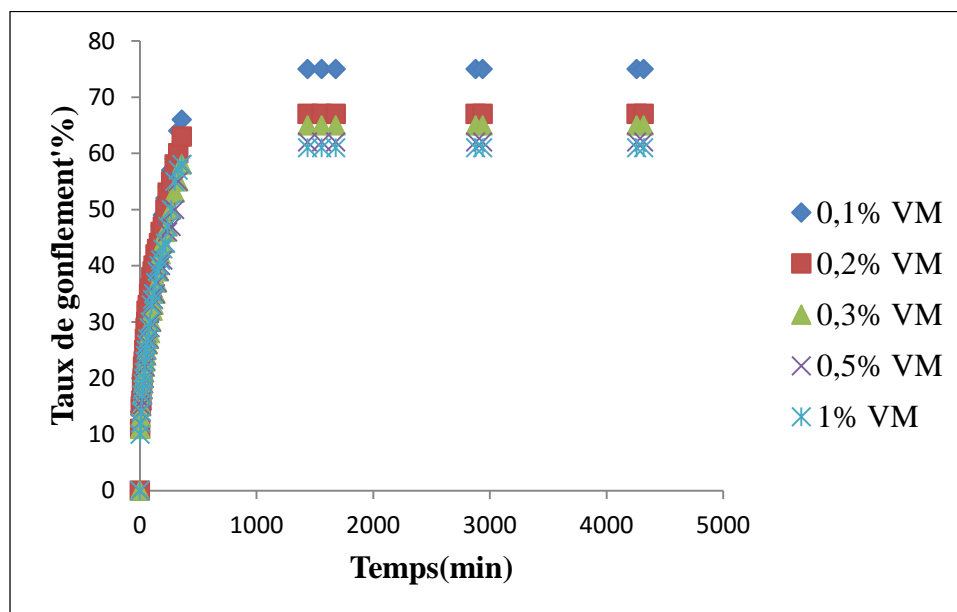


Figure IV.6: La cinétique de gonflement du réseau Poly(HEMA/0.1%HDDA) dans des solutions à différentes concentrations du colorant

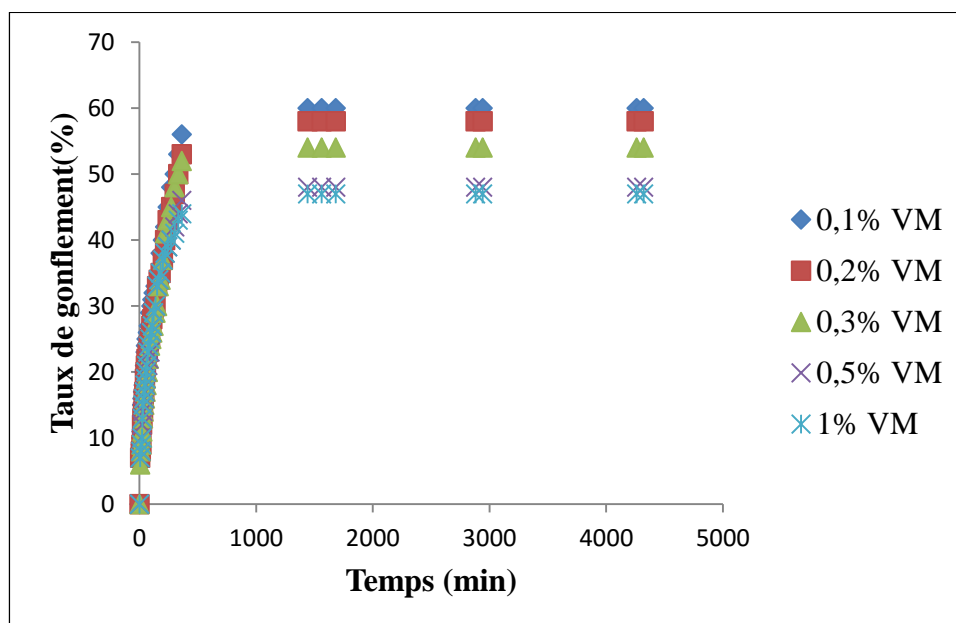
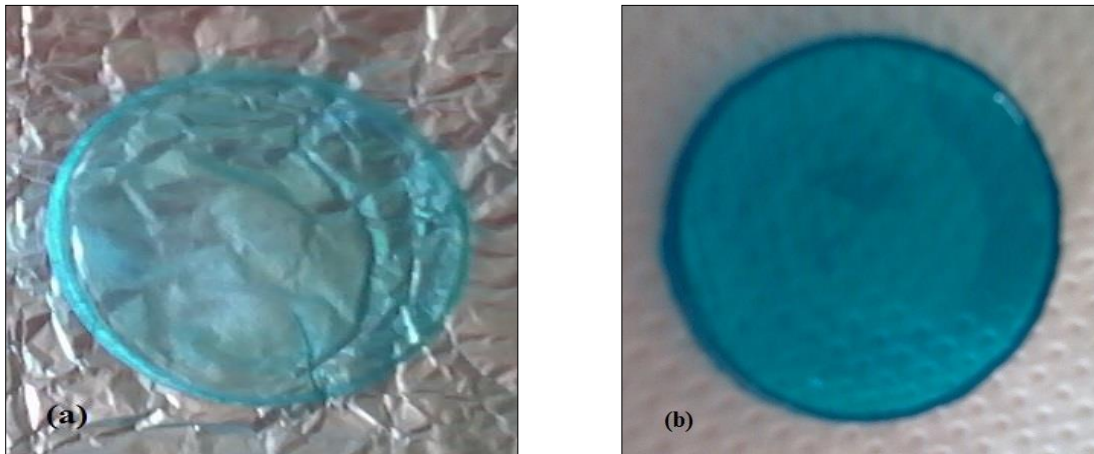


Figure IV.7: La cinétique de gonflement du réseau Poly(HEMA/0.5%HDDA) dans des solutions à différentes concentrations du colorant

Dans les mêmes conditions expérimentales, on observe qu'il y'a une différence entre les valeurs des plateaux pour chaque concentration.

Lorsqu'on augmente la quantité du colorant dans les solutions, le taux de gonflement lors de la saturation diminue légèrement, cette diminution est due aux molécules de vert de malachite qui occupent un volume important, et qui provoquent un gêne stérique empêchant la diffusion des molécules d'eau dans le réseau.

Le gonflement du réseau et la diffusion du colorant, se passent en même temps, après le dégonflement le polymère prend la couleur du colorant démontrant ainsi le pouvoir de rétention du réseau du colorant. Comme il est montré sur la figure IV.8



**Figure IV.8:** Réseau Poly(HEMA) gonflé dans une solution aqueuse colorée

(a): le début du gonflement et de la diffusion

(b): le réseau coloré après le dégonflement

Pour déterminer le pourcentage de la rétention du colorant on a utilisé la spectroscopie UV-visible

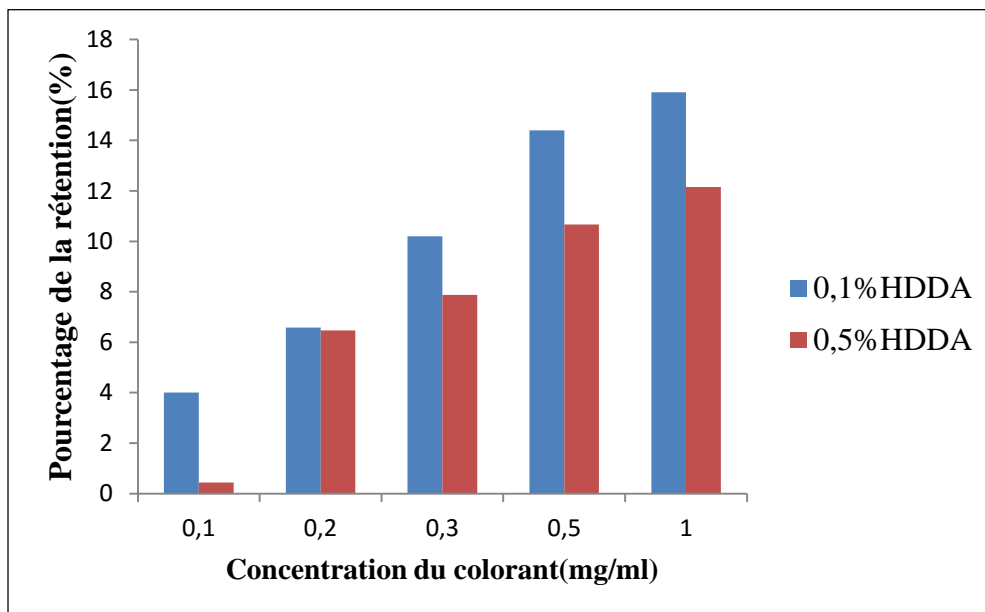
### **3. Etude de la rétention du colorant par le réseau PHEMA par spectroscopie UV-visible :**

On a mesuré l'absorbance maximale (à 617nm) des solutions colorées avant et après le gonflement, pour les deux taux de réticulation.

En utilisant l'équation suivante on a calculé le pourcentage de la rétention

$$\% \text{ de rétention} = \frac{\text{Absorbance après le gonflement}}{\text{Absorbance avant le gonflement}} * 100 \quad (\text{IV.2})$$

Les pourcentages de la rétention du colorant pour le réseau Poly(HEMA/0.1% HDDA) et le réseau Poly(HEMA/0.5% HDDA) gonflés dans des solutions colorées à différentes concentrations sont représentés dans la figure IV.9.



**Figure IV.9:** Pourcentage de la rétention pour le Poly(HEMA) réticulé à 0.1% HDDA et à 0.5% HDDA


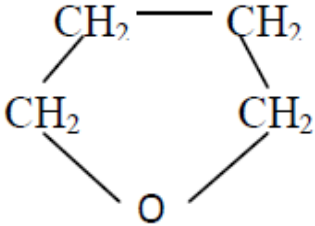
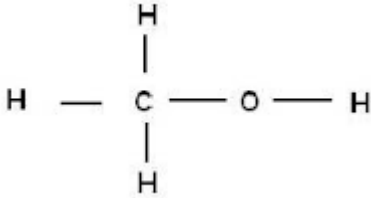
On remarque clairement que lorsqu'on augmente la concentration du colorant dans la solution, le réseau absorbe beaucoup plus le colorant, ainsi que le Poly(HEMA) réticulé à 0.1% HDDA absorbe le colorant plus que le Poly(HEMA) réticulé à 0.5% HDDA, cette différence est due à l'architecture du réseau Poly(HEMA/0.5% HDDA) qui est plus dense, et moins poreux. Cette propriété empêche la diffusion du colorant.

### **B. Deuxième partie: Etude de la cinétique de gonflement des réseaux colorés :**

Dans cette partie on va suivre la même méthodologie du gonflement précédente mais dans différents solvants



**1. Solvants utilisés :**

Solvants utilisés	Structures chimiques
Eau	
Tétrahydrofurane(THF)	
Méthanol	

**Tableau IV.1:** les structures chimiques des solvants utilisés

**IV.4.2. Etude de la cinétique de gonflement des réseaux de PHEMA colorés dans l'eau :**

Les figures (IV.10), (IV.11) représentent la cinétique de gonflement respectivement du réseau PHEMA coloré réticulé à 0.1% HDDA et à 0.5% HDDA à température ambiante (T=20°C) dans l'eau distillée.

Nous avons utilisé des quantités variables du colorant (1mg/0.5mg/0.25mg) pour l'élaboration des réseaux colorés dans le but de voir l'effet de la concentration en colorant sur le taux de gonflement.

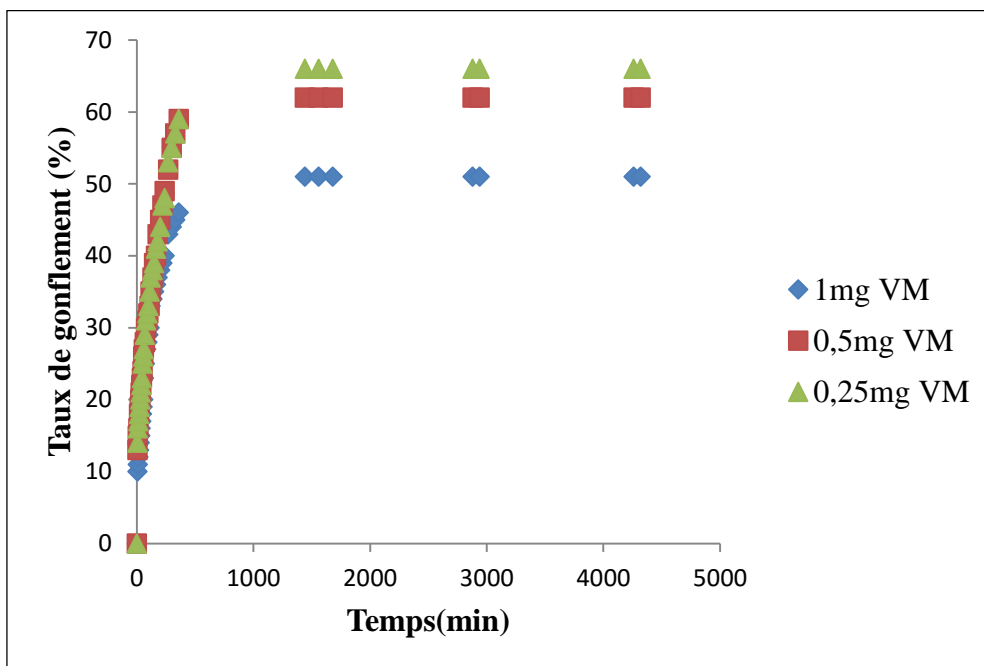


Figure IV.10: La cinétique de gonflement du réseau coloré Poly(HEMA/0.1% HDDA) dans l'eau distillée

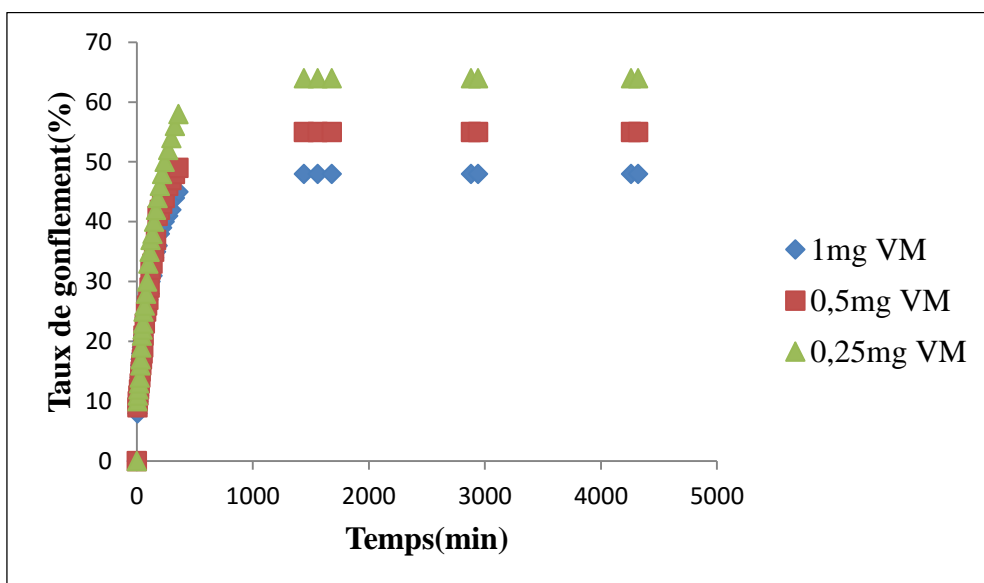


Figure IV.11: La cinétique de gonflement du réseau coloré Poly(HEMA/0.5% HDDA) dans l'eau distillée

### 3. Etude de la cinétique de gonflement dans le THF :

Les figures (IV.12), (IV.13) représentent la cinétique de gonflement respectivement du réseau PHEMA coloré réticulé à 0.1% HDDA et à 0.5% HDDA à température ambiante (T=20°C) dans le THF.

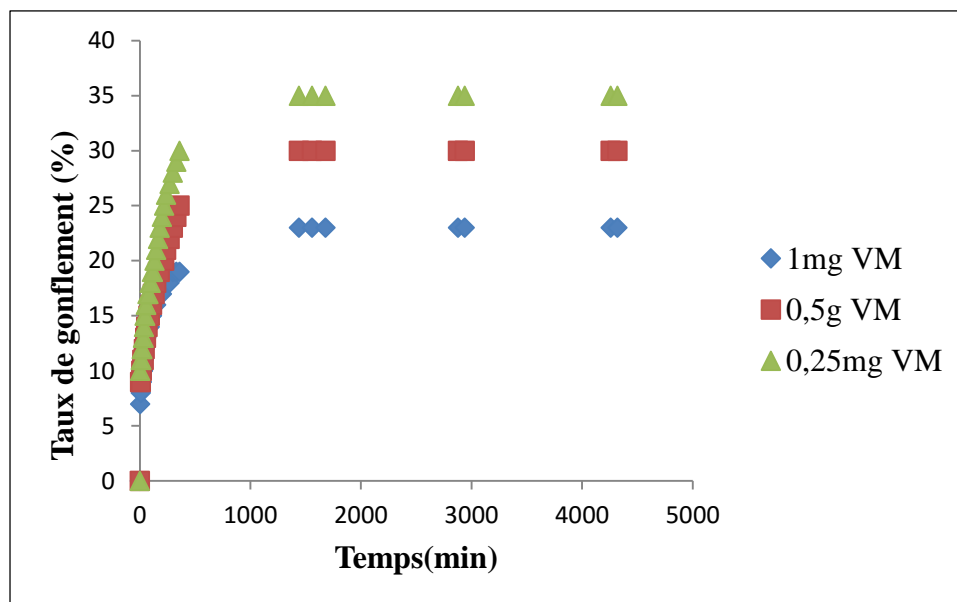


Figure IV.12: La cinétique de gonflement du réseau coloré Poly(HEMA/0.1% HDDA) dans le THF

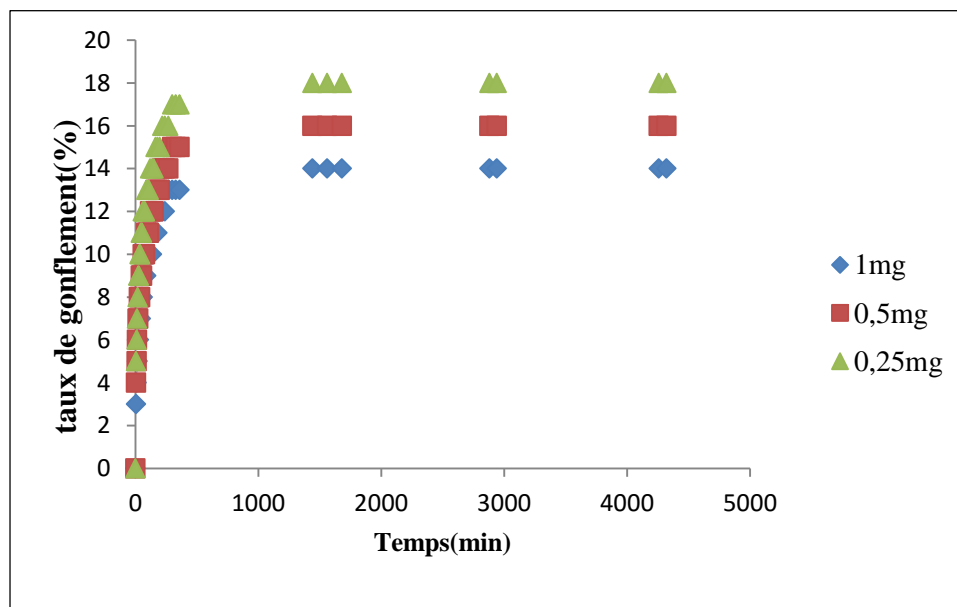


Figure IV.13: La cinétique de gonflement du réseau coloré Poly(HEMA/0.5% HDDA) dans le THF

#### 4. Etude de la cinétique de gonflement dans le méthanol :

Les figure (IV.12), (IV.13) représentent la cinétique de gonflement respectivement du réseau PHEMA coloré réticulé à 0.1% HDDA et à 0.5% HDDA à température ambiante ( $T=20^{\circ}\text{C}$ ) dans le méthanol.

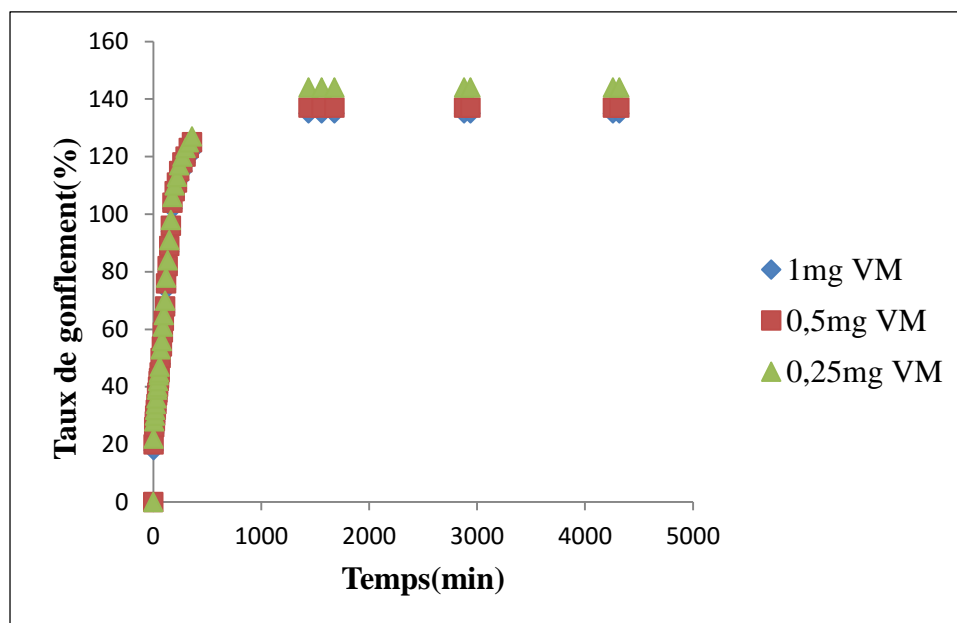


Figure IV.14: La cinétique de gonflement du réseau coloré Poly(HEMA/0.1%HDDA) dans le méthanol

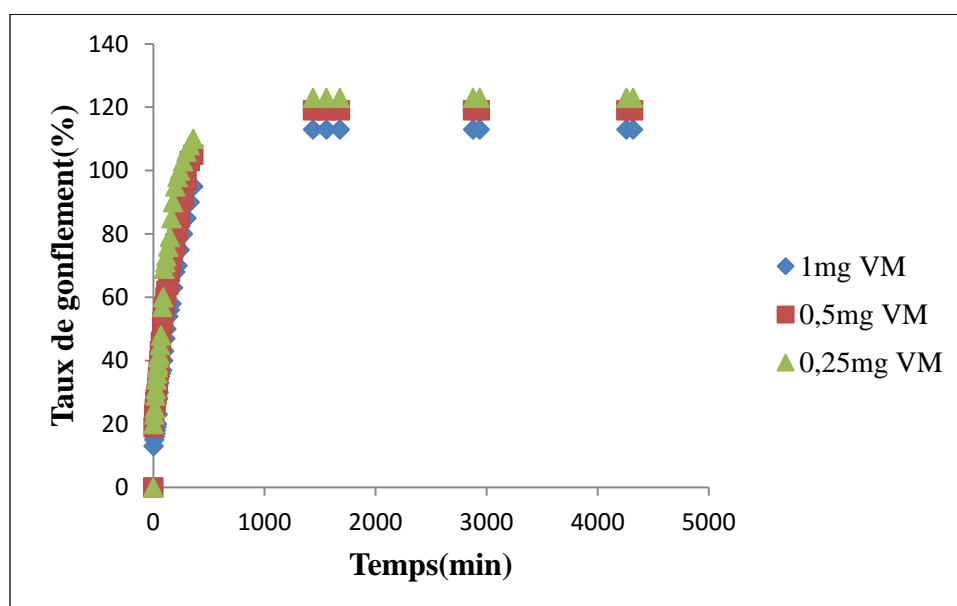


Figure IV.14: La cinétique de gonflement du réseau coloré Poly(HEMA/0.5%HDDA) dans le méthanol

### **5. Résultats et interprétations :**

#### **A. interprétation des résultats expérimentaux :**

Pour les trois solvants, on remarque qu'il y'a une augmentation rapide du taux de gonflement obtenue au début de la cinétique, tandis que le plateau est lentement atteint indiquant une saturation du réseau.

Les valeurs du plateau correspondant au gonflement du réseau PHEMA réticulé a 0.1% HDDA dans le méthanol, l'eau, et le THF, sont respectivement de 144%,66%, et 35%.Les résultats montrent que le réseau poly(HEMA) immergé dans le méthanol présente un taux de gonflement très important, dans l'eau distillée le taux de gonflement est moyen, dans le THF le taux de gonflement est très faible.

Ces résultats nous renseignent sur la compatibilité du mélange réseau de polymère/solvant. On peut ainsi noter que le méthanol est un bon solvant pour le réseau HEMA, tandis que le THF est un mauvais solvant pour ce dernier. L'eau distillée présente un taux de gonflement intermédiaire comparé à ceux du méthanol et du THF. On peut dire que l'eau distillée est un solvant moyen pour le réseau HEMA.

Une étude comparative a été faite en utilisant le réseau poly(HEMA) réticulé à 0.5%HDDA, dans les mêmes conditions expérimentales que celles du réseau précédant. Le comportement du gonflement est identique à celui du premier réseau réticulé à 0.1%HDDA, c'est-à dire le réseau le plus lâche, mais le taux de gonflement est très réduit par rapport au précédent. Le méthanol est toujours considéré comme un bon solvant pour le réseau de HEMA, tandis que le THF est un mauvais solvant pour ce dernier. L'eau distillée est un solvant moyen pour ce réseau.

#### **B. calcul de la solubilité :**

Dans la partie précédente, les résultats de l'étude de gonflement des réseaux de PHEMA dans différents solvants montrent que le méthanol est le bon solvant.

Dans cette partie on va déterminer la solubilité des réseaux élaborés (transparents et colorés), vis-à-vis des solvants utilisés, en utilisant la méthode de FEDORS [12].Il existe d'autres méthodes telles que la méthode d'HILDEBRAND [13], et la méthode d'HANSEN

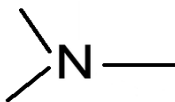
[14], mais nous nous intéressons de la méthode de FEDORS. Les paramètres de solubilité des solvants seront déterminés de la littérature [15].

### 1. Paramètre de solubilité des différents composants :

Pour déterminer la solubilité des réseaux élaborés dans les solvants utilisés, il faut d'abord calculer le paramètre de la solubilité pour chaque composant du réseau.

Nous allons calculer le paramètre de la solubilité du colorant (vert de malachite), puisque les paramètres des autres composants sont déjà calculés.

#### a. Le paramètre de solubilité du vert de malachite :

Nature de groupement	Nombre de groupe	$\Delta e_i$ (J/mol)	$\Delta v_i$ (cm <sup>3</sup> /mol)
-CH <sub>3</sub>	4	4710	33.5
	2	4190	-9.0
Phényle	1	31940	71.4
Phényle (o,m,p)	2	31940	52.4
somme	9	27315.82	292.2

**Tableau IV.1:** Les formules chimiques composant le colorant vert de malachite

Le paramètre de solubilité du colorant est donné comme suit :

$$\delta_{\text{colorant}} = \sqrt{\frac{\sum \Delta e}{\sum V_i}} \quad (\text{IV.3})$$

$$\delta_{\text{colorant}} = \sqrt{\frac{4*4710 + 2*4190 + 1*31940 + 2*31940}{4*33.5 + 2*(-9) + 1*71.4 + 2*52.4}} = \sqrt{\frac{123040}{292.2}} = 20.52 \text{ J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$$

**b. Le paramètre de solubilité du monomère (HEMA) [16] :**

Nature de groupement	Nombre de groupe	$\Delta e_i$ (J/mol)	$\Delta v_i$ (cm <sup>3</sup> /mol)
-CH <sub>2</sub> -	3	4940	16.1
-CH <sub>3</sub>	1	4710	33.5
>C=	2	4310	-5.5
-O-	1	3350	3.8
-OH	1	29.800	10
Somme	8	31529.8	84.6

**Tableau IV.2 :** Les formules chimiques composant le monomère HEMA

$$\delta_{\text{HEMA}} = \sqrt{\frac{31529.8}{84.6}} = 19.30 \text{ J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$$

c. Le paramètre de solubilité du monomère (HDDA) [16]:

Nature de groupement	Nombre de groupe	$\Delta e_i$ (J/mol)	$\Delta v_i$ (cm <sup>3</sup> /mol)
H <sub>2</sub> C=	2	4310	28.5
=C<H	2	4310	13.5
O=C<O	2	18000	18
-CH <sub>2</sub> -	6	4940	16.1
Somme	8	82880	216.6

**Tableau IV.3** : Les formules chimiques composant le monomère HDDA

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



**d. Le paramètre de solubilité du photo-amorceur Darocur [17]:**

Nature du groupement	Nombre de groupements	$\Delta e_i$ (j/mol)	$\Delta v_i$ (cm <sup>3</sup> /mol)
Phényle	1	31940	71.4
>C=O	1	17370	1.8
>C<	1	1470	-19.2
-CH <sub>3</sub>	2	4710	33.5
-OH	1	29800	10
somme	6	89990	140

**Tableau IV.4:** Les formules chimiques composant le photo-amorceur Darocur

$$\delta_{\text{Darocur}} = \sqrt{\frac{89990}{140}} = 25.35 \text{ J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$$

**e. Les paramètres de solubilité de système PHEMA/0.1% HDDA sans colorant :**

HEMA : 99.4%

HDDA : 0.1%

Darocur : 0.5%

$$\Delta_{\text{PHEMA}} = \sqrt{\frac{(0.994 \cdot 31529.8) + (0.001 \cdot 82880) + (0.005 \cdot 89990)}{(0.994 \cdot 84.6) + (0.001 \cdot 216.6) + (0.005 \cdot 140)}} = 19.36 \text{ J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$$

**f. les paramètres de solubilité de système PHEMA/0.5% HDDA sans colorant :**

HEMA : 99%

HDDA : 0.5%

Darocur : 0.5%

$$\Delta_{\text{PHEMA}} = \sqrt{\frac{(0.99*31529.8)+(0.005*82880)+(0.005*89990)}{(0.99*84.6)+(0.005*216.6)+(0.005*140)}} = 19.37 \text{ J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$$

**g. Les paramètres de solubilité de système PHEMA/0.1% HDDA avec colorant :**

HEMA : 99.4%

HDDA : 0.1%

Darocur : 0.5%

Vert de Malachite : 0.1%

$$\Delta_{\text{PHEMA, colorant}} = \sqrt{\frac{(0.99*31529.8)+(0.001*82880)+(0.005*89990)+ (0.001*27315.82)}{(0.99*84.6)+(0.001*216.6)+(0.005*140)+ (0.001*292.2)}}$$

$$\Delta_{\text{PHEMA, colorant}} = 19.33 \text{ J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$$

**h. Les paramètres de solubilité de système PHEMA/0.1% HDDA avec colorant :**

HEMA : 99%

HDDA : 0.5%

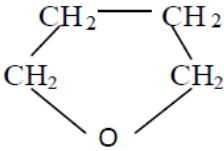
Darocur : 0.5%

Vert de Malachite : 0.1%

$$\Delta_{\text{PHEMA, colorant}} = \sqrt{\frac{(0.99*31529.8)+(0.005*82880)+(0.005*89990)+ (0.001*27315.82)}{(0.99*84.6)+(0.005*216.6)+(0.005*140)+ (0.001*292.2)}}$$

$$\Delta_{\text{PHEMA, colorant}} = 19.34 \text{ J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$$

**2. Le paramètre de solubilité des solvants [15] :**

Nature des solvants	Nature de groupement	Paramètre de solubilité $\delta_{\text{solvant}}(\text{J}^{1/2}.\text{cm}^{-3/2})$
THF		34.07
Eau distillée	-O-	29.69
Méthanol	CH <sub>3</sub> - OH	10.43

**Tableau IV.5:** Le tableau récapitulatif des paramètres de solubilité des systèmes étudiés

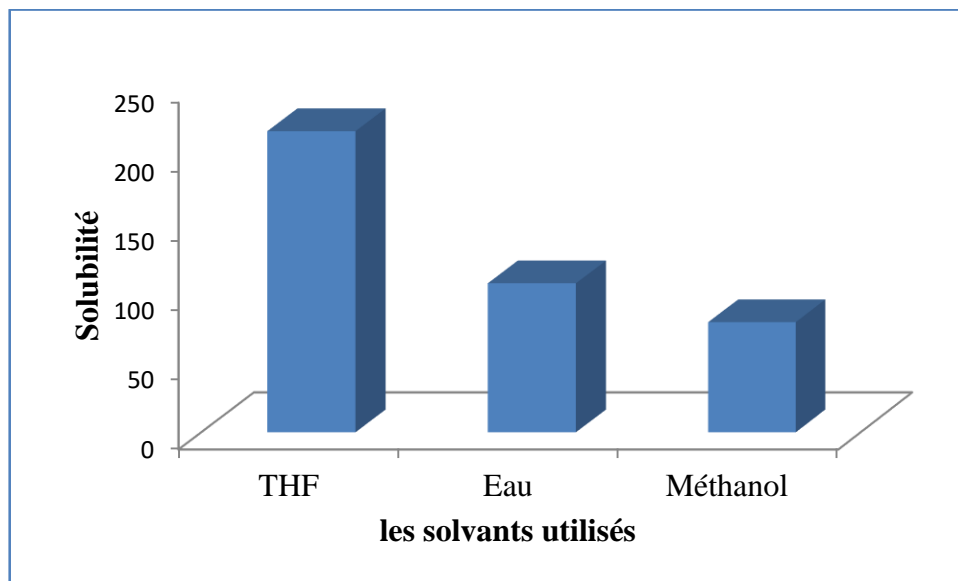
**3. Solubilité « S » :**

Pour le calcul de la solubilité du réseau, on utilise l'équation suivante :

$$S = (\delta_p - \delta_s)^2 \quad (\text{IV.4})$$

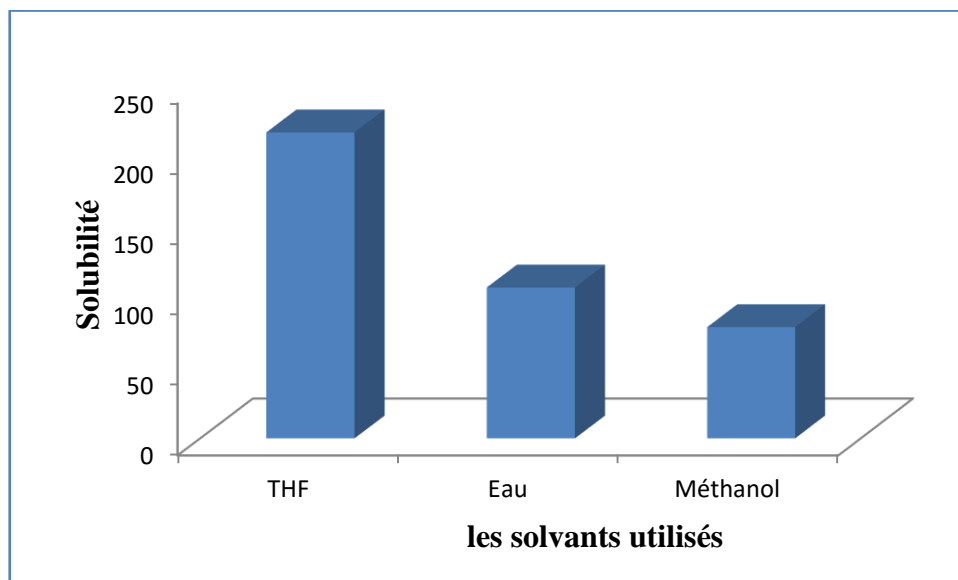
Selon les valeurs de la solubilité obtenues, on peut prédire le comportement du réseau, les résultats obtenus sont présentés dans les figures

**a. Solubilité du système PHEMA/0.1% HDDA sans colorant :**



**Figure IV.15 :** Solubilité du système PHEMA/0.1% HDDA sans colorant

**b. Solubilité du système PHEMA/0.1% HDDA avec colorant :**



**Figure IV.16 :** Solubilité du système PHEMA/0.1% HDDA avec colorant

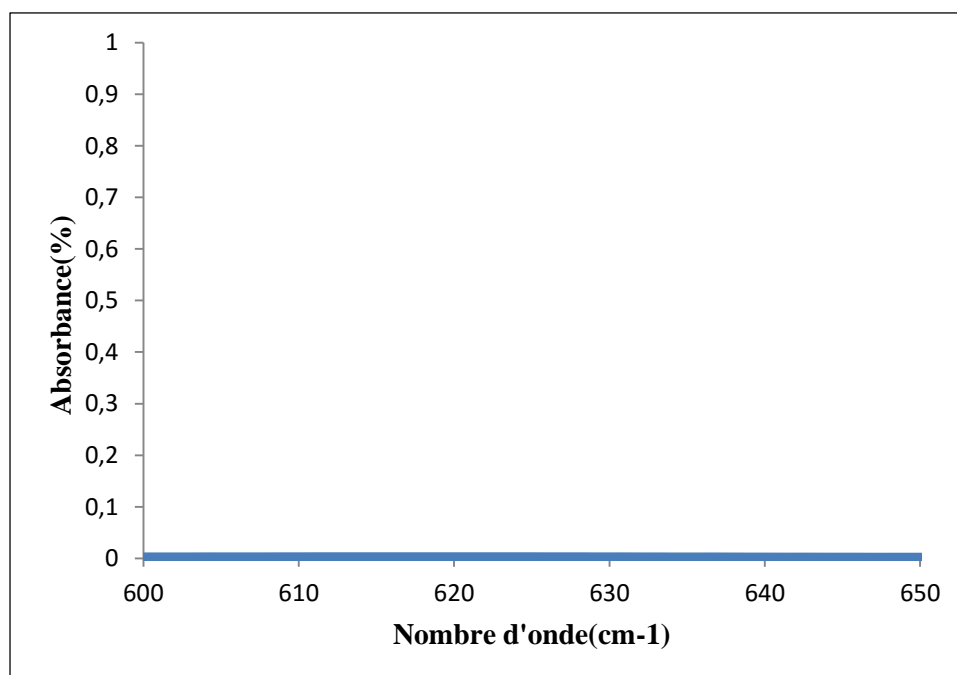
### C. Comparaison :

Selon les résultats obtenus on peut conclure que le réseau présente une très bonne solubilité dans le méthanol, une solubilité moyenne dans l'eau distillée, et une mauvaise solubilité dans le THF, ce qui montre qu'il y'a une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et les valeurs théorique.

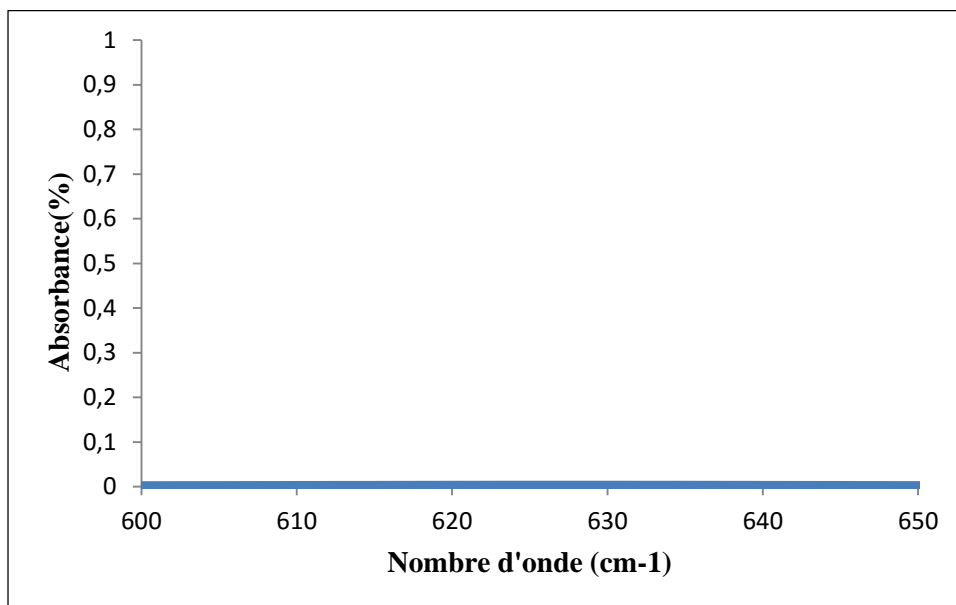
### 6. Etude de la décoloration du réseau de PHEMA coloré par spectroscopie UV-visible :

En utilisant la spectroscopie UV-visible on a mesuré l'absorbance des solvants après le gonflement afin de voir si le réseau poly(HEMA) se décolore.

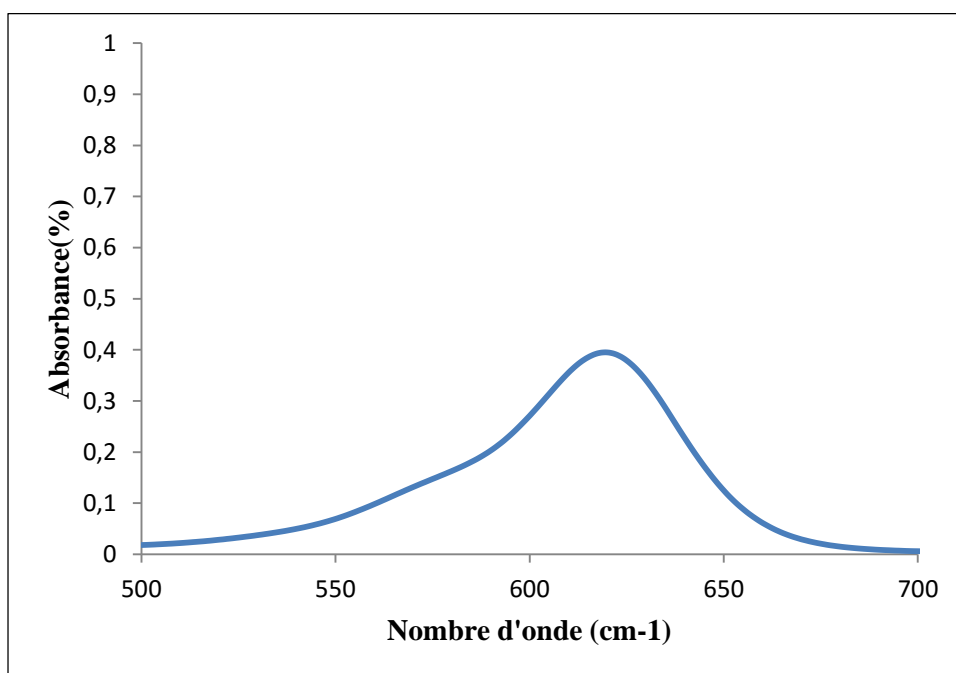
Les figure IV.15, IV.16, IV.17 représentent respectivement les spectres d'absorption UV-visible de l'eau, THF, et le méthanol, après le gonflement.



**Figure IV.17:** spectre UV-visible de l'eau après le gonflement



**Figure IV.18:** spectre UV-visible du THF après le gonflement



**Figure IV.19:** spectre UV-visible du méthanol après le gonflement

On observe clairement que pour les deux solvants l'eau distillée et le THF l'absorbance est nulle à 617nm, ce qui explique l'absence du colorant dans la solution, c'est-à-dire qu'il reste piégé dans le réseau.

Contrairement, dans le méthanol on remarque que l'absorbance à  $\lambda_{\max}=617\text{nm}$  est de 0.39%, ce qui montre la présence du colorant dans la solution, c'est-à-dire le réseau perd une quantité du colorant dans le méthanol.

Lorsque le réseau poly(HEMA) est immergé dans le méthanol, et au cours du gonflement il y'a une augmentation de volume des pores du réseau puisque le méthanol est un très bon solvant pour le PHEMA, et tant que les pores sont élargies le réseau perd une quantité du colorant.

### **IV.5. Conclusion :**

L'analyse quantitative des taux de gonflement des réseaux étudiés montre que la modification de la concentration d'agent réticulant HDDA dans les mélanges initiaux influe fortement sur le comportement du gonflement du réseau, en bref le taux de gonflement varie inversement proportionnel au taux de réticulation du réseau étudié.

Ainsi nous avons vu le gonflement des réseaux poly(HEMA) dans des solutions colorées, les résultats montrent que le PHEMA a le pouvoir de la rétention du colorant.

On peut ainsi noter que le réseau de Poly(HEMA) présente une miscibilité importante avec les molécules de méthanol. L'eau distillée est un solvant moyen pour ce dernier. Le tétrahydrofurane est considéré comme le mauvais solvant pour le réseau poly (HEMA).

Le calcul de la solubilité nous a permis de trouver une bonne corrélation entre nos résultats expérimentaux et les valeurs théoriques.

### *Références bibliographiques*

- [1] A. Dufresne, Les nanotechnologies dans l'industrie papetière - Propriétés de gonflement, 10 sept. 2010.
- [2] H.M.Boots, Kloosterboer J., Serbutoviez J. G., Touwslager C. F., J. Macromolecules, 29, 7683,1996.
- [3] M. Warner, Wang X.-J., Macromolecules, 25, 445,1992.
- [4] B. Erman , P.Flory, Macromolecules,15, 806-881,1982.
- [5] E. A. Foegeding et al. , "Food Hydrocoll", 8, 125-134,1994.
- [6] S. Adkins, M. Burmeister, "Analytical Biochemistry", 240, 17-234,1996.
- [7] P.J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York 1965.
- [8] M. Gottlieb, "Physical Properties of Polymers", Chapitre 27, 403-414, 1993.
- [9] O. Wichterleand, D. Lim., Nature, 185(1960)117.
- [10] M. Tollar, M. Stol, K. Kliment, J. Biomed. Mater. Res, 3(1969)305.
- [11] B. Dali Youcef, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen, 2009.
- [12] D.W. van Krevelen, K. te Nijenhuis. Properties of polymer. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive Group contributions. Copyright, Elsevier B.V. 2009.
- [13] J. Hildebrand, R.L. Scott, «The solubility of nonelectrolytes», 3rdEd. Reinhold, New-York, 1950.
- [14] C. Hansen, «solubility parameters», Handbook, CRC Press, Boca Raton, 1999.



- [15] Y.H. Bendahma, Mémoire de magister, Université de Tlemcen (2011).
  
- [16] S. Hamri, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2013).
  
- [17] K. Boudraa, Mémoire de magister, Option : physique des polymères, Université de Tlemcen, 2006.



# CONCLUSION GÉNÉRALE

### *Conclusion et perspectives*

L'objectif principal de notre travail est l'élaboration d'un réseau de polymère acrylique pour une étude fondamentale et étudier la rétention ou la diffusion de molécules de bas poids moléculaire (colorants) respectivement dans des réseaux de polymères acryliques transparents ou colorés.

Le colorant de la famille des triphénylméthanes, le vert de malachite est utilisé comme molécule de bas poids moléculaire et le poly(HEMA) réticulé comme réseau de polymère acrylique.

Trois étapes essentielles ont été suivies dans notre étude :

♦La première est dédiée à une étude du spectre d'absorption UV-visible de la molécule de vert de malachite dans une solution aqueuse, cette étude nous a permis de conclure que la molécule de vert de malachite a une absorbance maximale à 617nm. Ainsi une analyse par spectroscopie infrarouge afin d'attribuer les différents pics de cette molécule.

Nous avons aussi établi une courbe d'étalonnage qui nous a permis de déduire le coefficient d'absorption molaire du vert de malachite qui est  $\epsilon=95\ 800\ L.mol^{-1}.cm^{-1}$ .

♦La seconde partie concerne la méthodologie de la synthèse des réseaux de polymères réticulés acryliques transparents et colorés à base de monomères hydrophiles (HEMA) par la photo polymérisation UV.

La technique de photo polymérisation radicalaire par rayonnement UV nous a permis de préparer les échantillons de réseaux de polymères étudiés. Cette technique s'est avérée très efficace et permet à la fois une bonne conversion des fonctions acryliques contenues dans les solutions réactives initiales et une structure homogène des matrices obtenues.

Le suivi de la cinétique de la polymérisation nous a permis de déduire le taux de conversion des fonctions acryliques pour les deux types de réseaux (transparents et colorés).

Une légère diminution du taux de conversion est marquée pour le système poly(HEMA) coloré. Ainsi une étude spectroscopique d'UV-visible de ce réseau avant et après la polymérisation, les résultats montrent que le colorant utilisé pour cette étude est chimiquement inerte.

♦La troisième partie est consacrée :

## Conclusion générale

---

-d'une part à la caractérisation des réseaux de polymères réticulés par gonflement dans des solutions colorées pour le système poly(HEMA) transparent, les résultats montrent une bonne diffusion du colorant dans le réseau de polymère PHEMA. Une étude spectroscopique par UV-visible a été faite afin de déduire les pourcentages de la rétention du colorant pour ce réseau.

-d'autre part à la caractérisation du taux de gonflement du système poly(HEMA) coloré dans différents solvants, Les résultats obtenus montrent que le taux de gonflement varie d'un solvant à un autre. Le méthanol est considéré comme un très bon solvant car le taux de gonflement est très important (taux de gonflement de 144%), l'eau est considéré comme un bon solvant (taux de gonflement de 66%), alors que le THF (taux de gonflement de 35%) est considéré comme un mauvais solvant. L'utilisation de la spectroscopie UV-visible montre que le poly(HEMA) perd une quantité du colorant dans le méthanol.

Le calcul de la solubilité à partir de la méthode de FEDORS montre une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux.

Le travail entrepris a permis de montrer que :

-Le réseau de PHEMA (transparent) mis dans une solution aqueuse colorée, peut retenir une quantité du colorant.

-inversement le même réseau élaboré en présence du même colorant (chimiquement inerte) garde sa coloration (en totalité ou partiellement) dans tous les solvants étudiés.

En perspective il est nécessaire de confirmer ces résultats en considérant d'autres colorants et en faisant varier l'architecture du réseau (différents taux de réticulation).

## Résumé

Ce travail porte sur l'élaboration d'un réseau de polymère acrylique réticulé pour une étude fondamentale et étudier la rétention ou la diffusion de molécules de bas poids moléculaire (colorants) respectivement dans des réseaux de polymères acryliques transparents ou colorés.

La caractérisation des réseaux de polymères s'effectue en premier lieu par l'étude de gonflement du système poly(2-Hydroxy-Ethyl-Meth-Acrylate) transparents dans des solutions colorées, puis la caractérisation du taux de gonflement du système poly(HEMA) coloré dans différents solvants. Le modèle de FEDORS est utilisé pour comparer les résultats de la solubilité expérimentaux avec les résultats théoriques.

**Mots-clés :** polymère réticulé, gonflement, la solubilité, modèle de FEDORS

## Abstract

This work concerns the development of a cross-linked acrylic polymer network for a fundamental study and for study of retention or dissemination of low molecular weight molecules (dyes) respectively in transparent or colored acrylic polymer networks.

The characterization of polymer networks is carried out firstly by the swelling study system poly (2-Hydroxy-ethyl-Meth-Acrylate) transparent in colored solutions, then the characterization of the degree of swelling of the system poly (HEMA ) colored in different solvents. The Fedors model is used to compare the experimental results of the solubility with the theoretical results.

**Keywords:** cross-linked polymer, swelling, solubility, Fedors' model

## ملخص

هذا العمل يركز على توصيف شبكات البوليمر المتشابكة لدراسة أساسية و دراسة الاحتفاظ بها أو نشر الجزيئات منخفضة الوزن الجزيئي (الأصبغ) على التوالي في شبكات الاكريليك البوليمر شفافة أو ملونة.

يتم توصيف شبكات البوليمر أولاً عن طريق دراسة تورم نظام بولي-2-هيدروكسي إيثيل ميث أكريليت الشفاف في محاليل ملونة، ثم على توصيف شبكات البوليمر الملونة في مختلف المذيبات. نموذج فدورس يستخدم للمقارنة بين نتائج الذوبان التجريبية و النظرية.

**كلمات مفتاحية :** بوليمر متشابك, انتفاخ, الذوبان, نموذج فدورس.