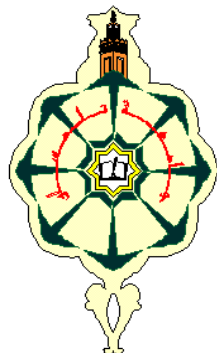
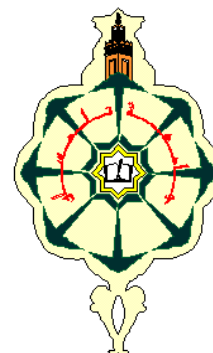


*République Algérienne Démocratique et Populaire*  
*Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique*



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID TLEMEN  
Faculté des Sciences  
Département de Physique



## ***MEMOIRE***

Présenté pour obtenir le diplôme de

# **MAGISTER EN PHYSIQUE**

Option : physique des polymères  
Présenté par

M<sup>r</sup> : ***BELAIDI OTHMAN***

**Etude d'un réseau de polymères à base d'Ethyl Hexyl Acrylate (EHA) et de Tri Propylene Glycol Diacrylate (TPGDA) : Cinétique de gonflement dans des solvants isotropes – Diagrammes de phases expérimentaux**

Soutenu publiquement le *2007* devant le jury composé de :

### **Président de Jury**

M<sup>r</sup> L. MÉCHERNÈNE: Professeur à l'Université de Tlemcen

### **Examineurs**

M<sup>r</sup> S. KHALDI

Professeur à l'Université de Tlemcen

M<sup>r</sup> A. BENOSMAN

Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen

M<sup>r</sup> A. BOUSSAID

Chargé de Cours à l'Université de Tlemcen

M<sup>r</sup> U. MASCHKE

HDR, Chargé de Recherches CNRS USTLille1 France

### **Encadreur**

M<sup>r</sup> T. BOUCHAOUR : Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen

## Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de recherche sur les macromolécules, à l'université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, sous la direction de monsieur **T. BOUCHAOUR**, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen.

Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements pour l'aide précieuse, ses conseils et encouragements durant tout le temps qu'il m'a consacré au cours de l'élaboration de ce travail.

J'exprime toute ma gratitude à monsieur **L. MÉCHERNÈNE**, Professeur à l'université de Tlemcen, pour avoir accepté de présider le jury de ce mémoire

Que monsieur **S. KHALDI**, Professeur à l'Université de Tlemcen et responsable de la post-graduation de la Physique des Polymères trouve ici toute ma gratitude pour avoir voulu bien examiner ce travail.

Monsieur **A. BENOSMAN**, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, a bien voulu examiner ce travail, qu'il trouve ici l'expression de mes vifs remerciements.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Mr **A. BOUSSAID**, Chargé de Cours à l'Université de Tlemcen qui a accepté d'examiner ce travail, je le remercie vivement.

Mes remerciements s'adressent également au Docteur U. MASCHKE de l'Université de Lille 1 pour m'avoir honoré d'examiner ce travail.

Enfin, que toutes les personnes qui m'ont apporté aide et soutien au cours de la réalisation de ce présent mémoire soient sincèrement remerciées.

Mr O. BELAIDI.

Au nom de Dieu Le Clément et Le  
Miséricordieux  
Louange à ALLAH le Tout-puissant

À mes très chers parents et ma grand-mère

À mes frères

À tous mes oncles, tantes et cousins (es)

À tous (es) mes  
amis (es)

À tous ceux qui me sont chers

Othman

## **Introduction générale**

Macromolécule, une notion introduite la première fois en 1952 par STAUDINGER décrivant l'aspect moléculaire des matériaux polymères. Ce premier pas a été le point de départ de nombreuses études sur ces nouveaux matériaux combinant à la fois souplesse, légèreté et résistance.....[1,2].

Les matériaux polymères 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 etc. La conception de matériaux composites nécessite une étude fondamentale et appliquée pour la compréhension des propriétés physico-chimiques tels que : la structure chimique et les phénomènes interactionnels existant entre les différents constituants du matériau composite.

A titre d'exemple on peut citer le matériau composite dénommé PDLC (de l'anglais Polymer Dispersed Liquid Crystals) qui a été élaboré pour la première fois en 1985. Ce matériau provient de l'association du caractère mésomorphe d'un cristal liquide et le caractère amorphe du polymère.

Ces matériaux « PDLC » trouvent des applications potentielles notamment dans les vitrages à opacité contrôlable électriquement, la visualisation et les télécommunications.

Le travail entrepris dans ce mémoire entre dans le cadre thématique développée dans le programme de collaboration entre Lille (LCM) et Tlemcen (LRM). « Elaboration et caractérisation des réseaux de polymères à base d'acrylate dans des solvants isotropes », ce travail fait suite aux travaux entrepris dernièrement par d'autres membres de l'équipe [3,4,5]. Du point de vue fondamental le comportement des molécules diffusantes à l'intérieur d'un matériau polymère est influencé par la structure chimique des composés d'où l'effet interactionnel et l'effet de taille qui rentrent en compétition. Du point de vue application des études en cours visent à mettre en œuvre,

entre autres des muscles artificiels[6] et la libération contrôlée des médicaments ou de substances actives[7,8,9].

Ce mémoire est constitué de quatre chapitres :

-Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique, introduisant la méthode pour évaluer la miscibilité et la solubilité des mélanges polymères/solvant.

-Le deuxième chapitre : présente le travail expérimental effectué. il traite de l'élaboration et la caractérisation par gonflement dans des solvants isotropes. Un calcul des paramètres de solubilité est introduit par la méthode de FEDORS comme méthode de prédiction de la solubilité.

-Dans le troisième chapitre un modèle théorique est utilisé pour décrire le comportement des courbes de cinétique de gonflement.

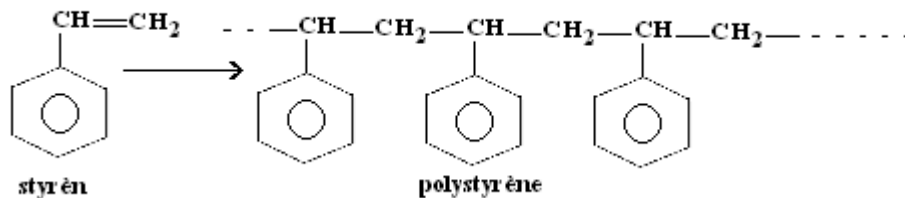
-Dans le chapitre quatre, une étude de gonflement du réseau poly(EHA à 0.5%TPGDA) dans des solvants anisotropes (cristaux liquides : 5CB et E7) est présentée avec un traitement par un modèle théorique et une comparaison avec les résultats des solvants isotropes.

## 1. Notions sur les macromolécules :

### 1.1 Définition :

Les macromolécules sont des molécules géantes, formées de plusieurs milliers de motifs structuraux simples appelés mères, du grec « meros » qui signifie « partie », liés entre eux par des liaisons covalentes [10]. Le point de départ du développement scientifique des macromolécules remonte aux travaux entrepris aux environs de 1925 par STAUDINGER qui a été le premier à introduire la notion de macromolécules [11].

Exemple :



**Figure (I.1) :** la polymérisation de la molécule de styrène donne une molécule géante qui est le Polystyrène.

Ces macromolécules peuvent être d'origine naturel (ADN, ARN, caoutchouc naturel) où d'origine synthétique, ces derniers sont synthétisés au laboratoire à partir des monomères (molécules, dériver des hydrocarbures). Ces matériaux polymères sont caractérisés par leurs propriétés mécaniques, thermiques, optiques intéressantes et variés, leurs domaine d'application et très vaste et il remplacent de plus en plus les matériaux classiques.

Dans un polymère la nature de la chaîne principale détermine pour une grande part les propriétés mécaniques du polymère, les atomes sont liés de façon rigide dans le sens de la chaîne, ainsi une fois le choix du monomère (molécules et atomes) est faite, la configuration de la chaîne est faite et ne peut être modifiée par la suite que par réaction chimique, en aucun cas par des processus physiques comme les mouvement thermiques ou mécaniques ou la dissolution dans un solvant. En revanche la nature et le chimiste disposent de possibilités pour modifier ou varier la configuration d'une macromolécule en jouant sur la disposition des atomes, les liaisons des

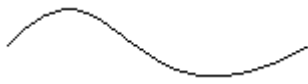

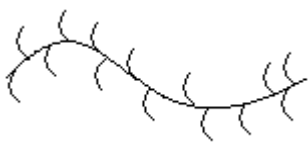
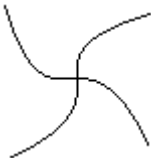


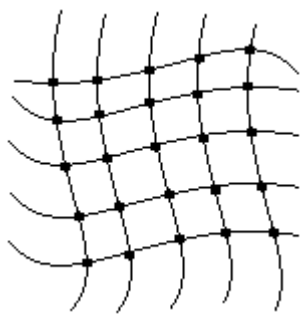
monomères et sur leurs enchaînement, En effet l'enchaînement et l'arrangement régulier ou pas des molécules joue un rôle très important sur les propriétés finales du matériau tel que la cohésion. Il est bien connu dans le domaine biologique que ces propriétés sont capitales pour le fonctionnement des protéines (ADN : emplacement des acides aminés).

Les macromolécules de synthèse sont très souvent caractérisées par une structure moléculaire complexe et irrégulière et par une polymolécularité relativement large, car la plu part des réactions de polymérisations sont des processus aléatoires , ce qui engendre une croissance et une terminaisons qui diffère d'une chaîne à une autre[1,2,12].

La composition élémentaire, la disposition des atomes et liaisons, l'ordre d'enchaînement et les aspects topologiques définissent la structure de base d'une macromolécule [13,14]. Il est à noter que si la nature chimique des monomères de base est du même type, On a formation d'un homopolymère; sinon avec l'utilisation de monomères de différents types on obtient des macromolécules dont les unités sont disposées selon une séquence contrôlable, suivant le type de réaction ces copolymères combinent les propriétés des polymères purs (homopolymères) qui les constituent. Ainsi une bonne maîtrise des méthodes de synthèses par le control des différents paramètres (température, pression, nature de l'amorceur et des catalyseurs, rapport de réactivité des monomères, milieu réactionnel.....) a fait que des milliers de structures macromoléculaires on été élaborées, ce qui explique la grande variété de produits fabriqués des matières plastiques et élastomères disponibles sur le marché [15].

## **1.2. Architecture des macromolécules :**

La chimie moderne permet la réalisation des édifices macromoléculaires non linéaires d'architectures très variées et ceci en jouant sur la fonctionnalité des monomères. Le tableau suivant indique les plus importantes [10,11].

Désignation	Architecture moléculaire	exemples
Macromolécule linéaire		Polyéthylène de haute Densité (HPPE)
Homopolymère branché		Polyéthylène à basse densité (LDPE)
Homopolymère à branches courtes		Polyéthylène linéaire de basse densité (LLDPE)
Polymère en étoile de $f = 4$		Styrène- butadiène bloc copolymère.
Polymère en peigne		Polymacromonomère de styrène
Polymère cyclique		Polycarbonate cyclique
Polymère réticulé, la réticulation est assurée par des liaisons covalentes.		Résines époxydes, caoutchouc vulcanisé.

**Tableau (I.1) :** L'influence de la fonctionnalité du monomère sur l'architecture du polymère.



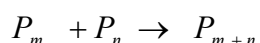
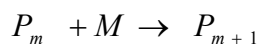
## 2. Méthodes de polymérisations :

La structure moléculaire du monomère joue un rôle important dans le choix de la méthode de polymérisation à retenir et vis-à-vis de la technique à mettre en œuvre pour la production d'un polymère [15].

Les principales méthodes de polymérisation sont au nombre de deux : la polymérisation par étape (polycondensation) et la polymérisation en chaîne, chacune d'elles utilise différents types de réactions et ce différencie l'une de l'autre par le comportement cinétique du processus de réaction qui préside la formation du polymère [16].

### 2.1. Polycondensation et polyaddition :

Ce type de polymérisation se fait par des réactions classiques de chimie organique entre molécules qui portent des fonctions antagonistes de fonctionnalité supérieure ou égale à 2. Cette polymérisation se fait par étapes, car les chaînes de polymères croissent par des réactions de condensation se produisant entre des molécules ayant des degrés de polymérisation différents [17], ce qui est montré dans les deux équations suivantes [18] :



$M$  : monomère

$P_{m+n}$  : la chaîne cinétique

Ainsi, une polymérisation de molécules bifonctionnelles conduit à des macromolécules linéaires et dans le cas de molécules de fonctionnalité supérieure à deux on a formation d'un réseau tridimensionnel.

Il existe trois types de réaction de polycondensation [15,18]:

#### 2.1.1. Réaction avec élimination du produit de condensation :

Dans ce cas on peut citer deux exemples tel que, la formation du polyester et du polyamide. Pour les polyesters ça consiste en une réaction d'estérification entre les fonctions acides et les fonctions alcool et pour les

polyamides, ça consiste en une réaction d'amidification entre la fonction acide et la fonction amine.

### **2.1.2. Réaction sans formation d'un produit secondaire :**

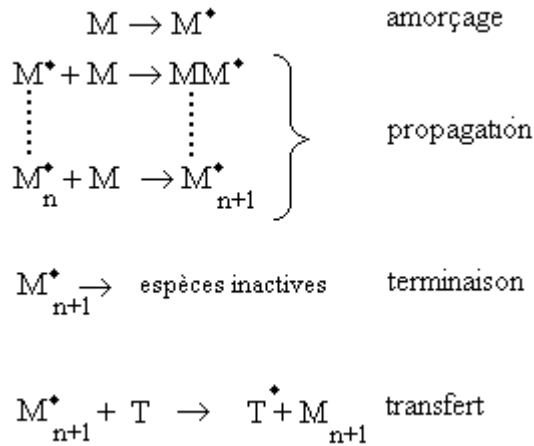
Les réactions dans ce cas sont successives et s'effectuent sans variation de la composition stoechiométrique du système ; on peut citer comme exemple, les condensations des dialcools avec les di-isocyanates qui donnent des polyuréthanes.

### **2.1.3. Polymérisation par recombinaison des radicaux :**

Cette méthode consiste en une combinaison de transfert de radicaux et de recombinaison : pour ce faire, on laisse réagir une molécule d'un hydrocarbure aromatique comprenant deux groupements susceptibles de donner un transfert de chaîne [19].

## **2.2. Polymérisation en chaîne :**

Ce type de polymérisation repose sur le fait qu'il y'a création d'un centre actif (radicalaire, ionique) qui est a l'origine des réactions d'addition successives des monomères sur la chaîne cinétique. La création du centre actif ainsi que sa réaction avec la première molécule monomère constitue ce que l'on appelle l'amorçage. La croissance de la chaîne macromoléculaire se fait dans la deuxième étape (propagation) qui consiste en une addition successive des monomères sur le centre actif de la chaîne suivie par une étape de terminaison qui consiste en une destruction du centre actif ou d'une réaction de transfert de l'extrémité actif vers un agent de transfert ce qui engendre l'arrêt de l'accroissement de la croissance de la chaîne macromoléculaire [19.20].



Suivant la nature des centres actif on peut distinguer deux types de polymérisation en chaîne : les polymérisations ioniques et les polymérisations radicalaires [1,2,19].

### 2.2.1. Polymérisation anionique :

La partie active est un carbanion ou un oxanion (la charge négative est porté par un atome d'oxygène) associé à un contre-ion chargé positivement et le plus souvent métallique, dans ce cas la polymérisation peut se faire avec ouverture d'une double liaison ou bien l'ouverture d'un cycle' les réaction sont généralement amorcés par des amorceurs appartenant à la famille des organométalliques. La réaction de terminaison peut être due à un composé susceptible de réagir avec un carboanion présent sous forme d'impureté ou introduit volontairement et dans le cas de l'absence d'un tel composé, la polymérisation anionique peut être vivante et dans ce cas l'extrémité de la chaîne reste active [2,21].

### 2.2.2. Polymérisation cationique :

La partie active est un carbocation, associé à un contre ion chargé négativement.

Les monomères peuvent être :

- Des oléfines (isobutilène)
- Des éthers vinyliques
- Des carbures insaturés (styrène, indène, benzofurane)

-Des composés hétérocycliques (oxirane, tétrahydrofurane, cyclohexane).

Les amorceurs utilisés dans la polymérisation cationique appartiennent aux familles des acides protoniques « AH » et les acides de Lewis ( $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$ ,  $AlCl_3$ ,  $BF_3$ ), la chaîne cinétique correspond à un schéma analogue à celui des polymérisations en chaîne. Suite à la grande réactivité des carbocations, il peut se produire de nombreuses réactions de transfert sur le monomère [4, 5,16].

### 2.2.3. Polymérisation radicalaire :

Le centre actif est constitué par un groupement moléculaire porteur d'un électron non apparié, espèce de grande réactivité que l'on obtient généralement par rupture homolytique d'une liaison covalente au sein des molécules d'amorceur et de monomère ces radicaux libres donnent lieu à diverses réactions qui apparaissent au cours d'une réaction de polymérisation en chaîne : addition, élimination, combinaison, transfert. Les principaux monomères qui sont utilisés sont [20,22] :

-L'éthylène (mais pas les autres oléfines)

-Les composés possédant une double liaison de type vinylique ou acrylique ( $CH_2=CHX$ ) tels que styrène chlorure de vinyle, acrylonitrile, acétate de vinyle, acide acrylique, esters acryliques,....

-Les composés substitués de formule ( $CH_2=CXY$ ) tels que méthacrylate de méthyle, chlorure de vinylidène.

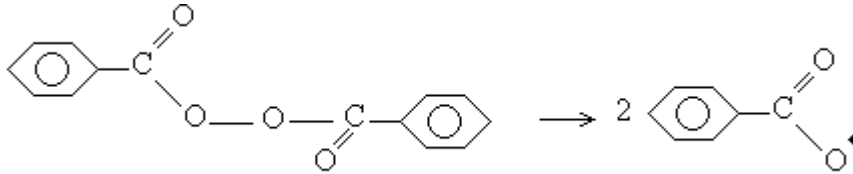
-Les diènes conjugués comme le butadiène ou le chloroprène.

#### 2.2.3.a Amorçage :

Cette étape apporte l'énergie nécessaire à l'activation d'un certain nombre de chaînes radicalaires ; elle est le plus souvent chimique, grâce à la décomposition thermique d'un amorceur, elle peut aussi être photochimique. On donne en ce qui suit quelques types d'amorceurs qui libèrent des radicaux selon des mécanismes variés :

**a.1. Amorceur de type thermique :**

En les chauffant (entre 60°C et 100°C en général) on provoque la formation de radicaux : par exemple, le peroxyde de benzoyle (POB) qui donne deux radicaux benzoylox [23].

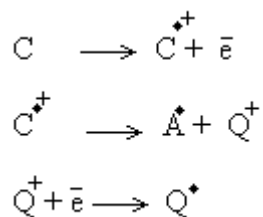
**a.2. Amorceur de type redox :**

L'intérêt de cette méthode est de ne pas avoir à chauffer au-dessus de 50°C, on obtient le radical par une réaction d'oxydoréduction :

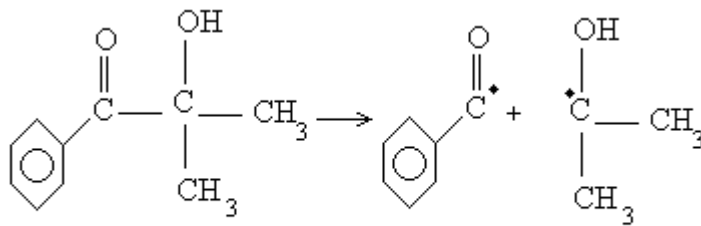
- Peroxyde ou hydro peroxyde + agent réducteur ( $CR^{2+}$ ,  $CO^{2+}$ , ou  $Cu^+$ ).
- Réducteur et oxydant inorganique.
- Oxydant inorganique + réducteur organique [4,23].

**a.3. Amorçage par des rayonnements ionisants:**

Des rayonnements très énergétiques de photons ou de particules ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\chi$ ) peuvent être également utilisés pour amorcer une polymérisation radicalaire ; Comme le montre le schéma ci-dessous l'éjection d'un électron, suivi par une dissociation et par la capture de l'électron produisant ainsi un radical [24] :

**a.4. Amorçage photochimique :**

La formation d'un radical libre résulte de l'absorption de photon par l'amorceur, il n'y a donc pas besoin de chauffer pour déclencher l'étape d'amorçage [25].



Darocur 1173, Photoamorceur organosoluble de type I.

(2-hydroxy - 2- méthyl- 1- phényl-propane- 1 - one).

### 2.2.3.b propagation :

La propagation se fait par additions successives de molécules de monomères sur la partie active de la chaîne en croissance, l'addition peut ce faire ainsi :

-addition tête à tête.

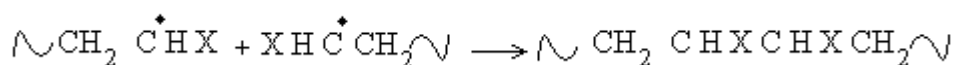
-addition tête à queue, ce mode et de très loin majoritaire.

### 2.2.3.c. Terminaison :

La réaction de terminaison consiste en la destruction du centre actif qui est localisé a l'extrémité de la chaîne en croissance et peut , en principe ,se faire de différentes façons (choc sur une paroi , réaction avec des impuretés ,...).

Cependant, la réaction de terminaison d'une polymérisation conduite de façon normale se fait essentiellement :

-Par combinaison ou couplage :



-Par dismutation :



### 2.2.3.d. Réaction de transfert:

Une réaction de transfert implique que le centre actif de l'extrémité d'une chaîne est transféré sur un autre composé, qui est dit alors agent de transfert. Le plus souvent, cette réaction provoque l'activation de l'agent de transfert.

Les agents de transfert peuvent être : le monomère, l'amorceur ou le polymère et dans ce cas, le réamorçage provoque la formation de ramifications ou bien l'introduction d'un solvant chloré pour limiter les masses molaires moyennes du polymère [20,22].

### 3. Réseaux :

Réseau, terme le plus souvent utilisé par les physiciens pour désigner la structure tridimensionnelle. Un réseau est constitué de sous-chaîne, 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 comme le montre la figure (I.2) [22].

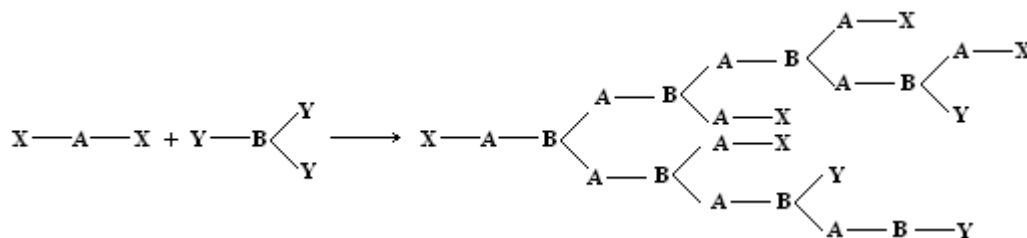


Figure (I.2) : Formation d'un réseau tridimensionnel à partir de monomères bi fonctionnels et trifonctionnels.

Ou bien en introduisant un tiers constituant réactif trifonctionnel dans un mélange bifonctionnel comme le montre la figure (I.3).

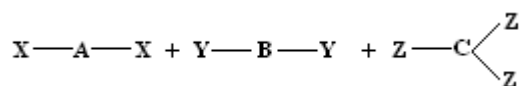


Figure (I.3) : La présence de 1/3 de monomères trifonctionnels dans un mélange bifonctionnel.

Ce qui nous amène à un réseau tridimensionnel réticulé où la réticulation (vulcanisation) n'est autre que l'établissement de liaisons covalentes entre chaînes linéaires [10,25]. On notera toutefois que les structures polymères

réticulées sont fréquemment obtenues par polymérisation en chaîne de monomères ou d'oligomères portant deux fonctions polymérisables.

Deux définitions indispensables peuvent révéler le caractère d'un réseau réticulé, la densité de réticulation et le taux de réticulation [26,27].

Densité de réticulation : est utilisée pour exprimer le caractère serré ou lâche du réseau, il peut être exprimé par la concentration en nœuds du réseau «  $n$  (mol/kg) » ou en concentration en sous-chaînes  $1/M_c$  et  $n = 2/(f * M_c)$

Avec  $f$  est la fonctionnalité des nœuds.

Taux de réticulation : terme utilisée pour désigner le taux d'avancement de la réaction de réticulation, avec

$x = (\text{nombre d'espèces ayant réagi} / \text{nombre d'espèces disponibles pour la réticulation})$

Le comportement viscoélastique des polymères photo-réticulés dépend principalement de la nature chimique du monomère, de la fonctionnalité, de la masse moléculaire et du taux de polymérisation, tous ces paramètres peuvent être mis en profit pour pouvoir caractériser un réseau de polymère réticulé d'un point de vue densité de réticulation. Cependant il existe diverses méthodes de caractérisations, à partir du module à l'état caoutchoutique, la mesure de la transition vitreuse ou bien à partir des mesures de gonflement dans les solvant [22].

La plupart des polymères photo réticulés présentent une bonne tenue thermique et ne commencent à se décomposer qu'à des températures supérieures à 400°C, ainsi pour les résines d'acrylates, des tests de vieillissement thermique réalisés à 110°C en présence d'air ne révèlent aucune modification chimique après 1000h [11,27].

#### **4. GELS :**

Un liquide de composition donnée peut devenir un gel de plusieurs manières, qui diffèrent par la connectivité et par la répartition spéciale des unités du gélifiant. Par exemple, les macromolécules peuvent être raccordées



par des noeuds de différentes fonctionnalités, elle peuvent aussi être connectées selon des topologies plus au moins enchevêtrées, ou encore avec une répartition spatiale plus au moins hétérogène des noeuds de connection. Une fois la connectivité établie, le gel reste néanmoins libre d'explorer toutes les configurations qui sont autorisées par cette connectivité. C'est cette exploration limitée des configurations accessibles qui détermine les valeurs des propriétés macroscopiques du gel [28].

Les gels sont des systèmes qui peuvent gonfler en absorbant un liquide et en même temps résister à l'écoulement, cependant le gonflement ainsi que la quantité de solvant absorbée dépend du type de jonctions. Les gels formés des macromolécules associées via des jonctions temporaires ont un comportement qui change qualitativement suivant le nombre ou la force de ces jonctions [28,29].

Il existe des forces qui favorisent le gonflement et celles qui s'y opposent. Il existe deux types de forces : d'une part des forces liées au mélange des chaînes avec du solvant (entropie de mélange et terme d'interaction), ces forces assurent l'existence d'une pression osmotique qui est le moteur du gonflement ; d'autre part, la résistance des chaînes à la déformation induite par le gonflement (perte d'entropie de configuration) [15, 30-35].

## **5. Notions sur la solubilité et paramètre de solubilité :**

Le paramètre de solubilité d'un liquide est définie comme étant la racine carré de la densité d'énergie de cohésion. La conjonction de cette quantité avec une théorie adéquate nous permet de déterminer plusieurs propriétés thermodynamiques des solutions.

La densité de l'énergie de cohésion est défini comme étant le rapport de l'énergie d'évaporation et du volume molaire pris à la même température. Le concept du paramètre de solubilité a été développé par *Scatchard* et étendu par *Hildebrand* qui a essayé de donner une formule de l'énergie molaire partielle de mélange, ou bien dans le cas spécial où le volume ne change pas « zero volume change » pour la chaleur de mélange des deux liquides [36].

La théorie a été particulièrement bonne dans le cas d'une description semi-qualitative. Les propriétés thermodynamiques des solutions diluées et spécialement lorsque les composés ne sont pas polaires.

En plus de son importance dans la théorie des solutions, le paramètre de solubilité dont la densité d'énergie de cohésion est reliée à d'autres propriétés physiques telles que, la tension superficielle, le rapport du coefficient d'expansion thermique à la compression, le point d'ébullition dans le cas des liquides non polaires et pour citer enfin la température de transition vitreuse dans le cas des polymères.

Le paramètre de solubilité  $\Delta E_v$  dans le cas des liquides à faible masse moléculaire est calculé à partir de l'équation (I.1) [37].

$$\delta = \left( \frac{\Delta E_v}{V} \right)^{1/2} \quad (\text{I.1})$$

$\Delta E_v$  :est l'énergie de vaporisation à partir d'une température donnée.

$V$  :est le volume molaire correspondant à la molécule qui est calculé à partir de la masse moléculaire et la densité du composé.

Il n'est pas possible de déterminer le paramètre de solubilité des polymères que par les méthodes indirectes. Ces méthodes peuvent se baser sur différents genres de mesures tels que, la détermination de la solubilité par des relations qui font intervenir la variation de l'enthalpie de mélange et différents propriétés collégatives telles que la pression de vapeur et pression osmotique [32]. L'utilisation des résultats de ces mesures là avec une théorie adéquate peut être utilisé pour évaluer le paramètre de solubilité dans le cas des polymères.

Deux méthodes peuvent être cités spécialement dans ce domaine :

1. La détermination de l'équilibre thermodynamique de gonflement des réseaux de polymères dans différents solvants ayant des paramètres de solubilités qui diffèrent et englobent un large domaine de valeurs. Le

maximum de gonflement apparaît lorsque le  $\delta$

$$\delta$$

$$\delta = \left( \frac{\sum_i \Delta e_i}{\sum_i \Delta v_i} \right) \quad (I.2)$$

L'expérience a montré que la déviation des valeurs expérimental de  $\Delta E_v$  et de  $V$  et ceux de la théorie sont généralement inférieur à 10%.C'est cette méthode qui nous a amené à l'utilisée dans ce travail été utiliser dans ce manuscrit et qui donne une bonne corrélation avec les données expérimentales [41,42].

## **6. Diagramme de phases :**

Dans le but de déterminer les proportions des constituants d'un mélange pour lesquelles on a séparation ou non de phases on fait intervenir la tracé de la température en fonction de la fraction volumique de l'un des constituant, de cette façon on peut connaître la fraction de l'un des constituants et la température pour laquelle on a séparation de phases ou bien un début de séparation de phase c'est-à-dire un état métastable. On peut obtenir un diagramme de phase par deux méthodes, par un calcul théorique ou bien par des données expérimentales [43-45].

### **Détermination Expérimentale d'un diagramme des phases :**

Expérimentalement on peut avoir accès à la variation du potentiel chimique du solvant lié à l'abaissement de la tension de vapeur du solvant provoqué par l'introduction du soluté. On peut le faire par les expérience de *tonométrie*, *cryométrie*, *ébulliométrie* et dans certains cas favorables par *osmométrie*. L'exploitation des valeurs du potentiel chimique du solvant avec la formule de Gibbs-Helmoltz et l'équation de l'énergie libre de Gibbs nous permet de tracer les diagrammes des phases.

### **Calcul théorique d'un diagramme de phase :**

L'évaluation théorique des grandeurs thermodynamiques peut être effectuée à l'aide de la thermodynamique statistique on considérant un modèle d'arrangement moléculaire permettant de décrire la distribution des différentes molécules dans différentes solutions. A partir d'un tel model moléculaire on peut calculer la variation d'entropie lié a la formation de la solution.

Dans le cadre de l'étude des mélanges de polymères avec des solvants un calcul statistique a été fait par Flory et Huggins séparément, ayant abouti au même résultat.

### 6.1. Théorie de Flory-Huggins :

Flory et Huggins ont considéré le modèle du réseau liquide à géométrie cristalline en l'appliquant à une solution macromoléculaire [29]. Les expressions de l'entropie de mélange

$\Delta S_M$  : évaluée indépendamment par ces deux auteurs sont très proches l'une de l'autre.

Dans le réseau liquide quasi-cristallin par la figure (I.4), chaque molécule de solvant se place, comme dans un modèle idéal, dans une cellule du réseau, alors que chacune des macromolécules, constituant le soluté occupe un grand nombre de cellules contiguës.

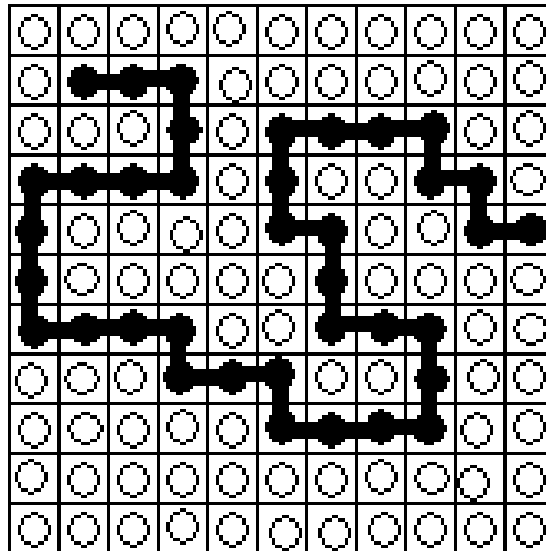


Figure (I.4) : Le modèle du réseau liquide à géométrie quasi-cristalline.

Les hypothèses adoptées dans cette théorie sont:

- 1- Chaque chaîne macromoléculaire est décomposable fictivement en segments possédant un volume approximativement égal au volume  $V_1$  de la molécule de solvant.
- 2- Si le polymère est isomoléculaire (solution monodisperse) chaque macromolécule occupe un volume  $V_2 = xV_1$ , où  $x$  est le nombre de segments par chaîne macromoléculaire.

Par analogie avec le réseau idéal en admet qu'une molécule de solvant et un segment adjacent d'une chaîne macromoléculaire peuvent échanger leurs positions respectives.

L'enthalpie libre d'excès proposé à partir de ce modèle du réseau de *Flory-Huggins* est donnée dans l'équation (I.3) :

$$\frac{G}{K_B T} = N_T \left( \frac{\varphi_1}{r_1} \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln \varphi_2 + \chi_{12} \varphi_1 \varphi_2 \right) \quad (\text{I.3})$$

$r_1$  et  $r_2$  : sont le nombre de molécules du solvant et le nombre des segments de la macromolécule dans le cas d'un mélange ; polymère/ solvant.

$\varphi_1$  et  $\varphi_2$  : sont les fractions volumiques du solvant et du polymère.

$T$  : Température.

$K_B$  : La constante de Boltzmann.

$\chi_{12}$  : Le paramètre d'interaction polymère / solvant.

Ce dernier paramètre est d'une grande importance puisqu'il influe directement sur la valeur de l'enthalpie du système. Une analyse rapide de l'équation proposé par *Flory-Huggins* montre que le système est totalement miscible si L'enthalpie du mélange est négative donc un paramètre d'interaction négative ce qui apparaît dans les systèmes exothermiques.

Plusieurs propositions [37,41] on été faites pour mettre en évidence ce paramètre en ce qui concerne l'équation qui le gère ainsi que les paramètres qui influent sur les valeurs qu'il peut prendre.

Ce paramètre d'interaction est à l'origine de deux contributions l'une d'origine enthalpique et l'autre d'origine entropique comme l'indique l'équation (I.4)

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (\text{I.4})$$

L'équation (I.5) a été proposée [37] pour décrire le paramètre d'interaction en fonction du paramètre de solubilité.

$$\chi = \frac{v_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (\text{I.5})$$

Cependant l'équation (I.5) n'étant pas cohérente avec les données expérimentales. Donc une autre relation (I.6) empirique a été proposée.

$$\chi_{\text{exp}} = 0.34 + \frac{v_1}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (\text{I.6})$$

$v_1$  : Volume molaire du solvant

$\delta_1$  et  $\delta_2$  : représentent respectivement les paramètres de solubilité du solvant et du polymère.

En 1970 *Paterson* a montré que l'origine probable de ce terme correctif vient des effets du volume libre qui sont négligés dans la théorie de *Flory-Huggins* [37,40,41].

## 6.2. Construction d'un diagramme de phase :

Un diagramme de phase nous permet de mettre en évidence les proportions pour lesquelles un système deux ou plusieurs constituants peut se trouver dans un état monophasique ou bien biphasique et les températures critiques pour lesquelles il y'a séparation de phase [46].

Le tracé de l'énergie libre en fonction de la fraction volumique de l'un des constituants pour différentes valeurs de la température, permet de tracer un diagramme des phases. La représentation des minimums des courbes de l'énergie libre en fonction de la fraction en volume de l'un des constituants pour chaque température sur un graphe qui fait intervenir le tracé de la température en fonction de la composition permet d'obtenir la binodale tandis l'utilisation des points d'inflexions permet de tracer la spinodale. Le point critique présente le point qui est commun à la binodale et la spinodale. Les régions décrites précédemment sont présentées dans un diagramme de phase qualitatif illustré dans la figure qui suit [23,43,46].

### 6.3. Théorie de Flory-Rhener :

Dans le cas d'un mélange de polymère réticulé et un solvant, *Flory* et *Rehner* ont élaboré une théorie de gonflement en appliquant la théorie du réseau aux mélanges entre un solvant isotrope et un réseau amorphe homogène. Dans ce model l'énergie libre  $G$  du système est exprimée par une combinaison de l'énergie libre du mélange isotrope- isotrope classique  $G_m$  et une énergie libre élastique  $G_{el}$  supplémentaire correspondant à l'expression de la structure du gel [5,47] :

$$g = g_m^{(I)} + g_{el}^{(I)} + g_m^{(N)} \quad (I.7)$$

La théorie de *Flory- Rehner* fut le point de départ de nombreuses discussions et travaux sur les études de gonflement avec une grande variété de solvants, en particulier dans le domaine des cristaux liquides [47-51].

## 7. Les cristaux – liquides:

### 7.1. Définition et propriété :

L'état liquide cristal liquide découvert il y'a plus de cent ans est un état de la matière intermédiaire entre l'état cristallin et l'état liquide. Un cristal est caractérisé par un ordre tridimensionnel d'orientation et de position alors qu'il y'a à la fois désordre d'orientation et de position dans un liquide. Ainsi une phase cristal liquide, appelée phase mésomorphe ou mésophase, est caractérisé par un certain ordre d'orientation des molécules et un désordre de position au moins partiel. Ces phases mésomorphes peuvent être révélées par un processus thermique (thermotropes) ou par effet de dilution dans un solvant (lyotropes).

Les molécules conduisant à la formation de mésophases, appelées mésogènes, sont des molécules de forme allongée, constituées par un cœur rigide lui même anisotrope et contenant généralement un ou plusieurs noyaux aromatiques. La forme la plus courante des mésogènes est la forme



calamitique qui a une symétrie axiale de type bâtonnet. On peut schématiser l'architecture d'un mésogène de la façon suivante [52] :

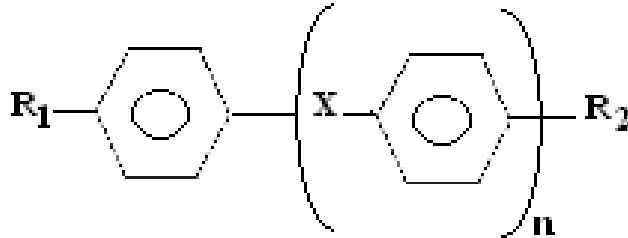


Figure (I.4) : L'architecture d'un mésogène.

Avec

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

$$R_1, R_2 = -C_n H_{2n+1} ; -CN ; etc \dots$$

$$X = -CH=N, -CN=N, -N=N, -COO-$$

La forte anisotropie moléculaire des cristaux liquides (géométrie des molécules, présence de groupement polaires) est à l'origine de l'anisotropie des propriétés physiques des cristaux liquides : anisotropie optique, diélectrique, magnétique, etc..... Nous nous intéresserons plus particulièrement à deux propriétés physiques des mésophases: l'anisotropie optique, également appelée biréfringence, et l'anisotropie diélectrique. En raison du caractère uniaxial de certaines de ces mésophases on peut définir pour chacune des propriétés, deux composantes, l'une parallèle (noté //), l'autre perpendiculaire (noté  $\perp$ ) au directeur (axe optique du milieu).

- La biréfringence est définie par  $\Delta n = n_{//} - n_{\perp}$  où  $n_{//}$  et  $n_{\perp}$  représentent les indices de réfraction dans la mésophase. Dans le cas où les molécules sont de la forme allongée (cas le plus répandu) la biréfringence est positive ( $\Delta n > 0$ ).
- L'anisotropie diélectrique est définie par  $\Delta \epsilon = \epsilon_{//} - \epsilon_{\perp}$ , où  $\epsilon_{//}$  et  $\epsilon_{\perp}$  représentent les deux composantes réelles de la permittivité dans la mésophase. Le signe de  $\Delta \epsilon$

engendrés par les structures chimique de la molécule. Cette anisotropie diélectrique est à l'origine de l'orientation des molécules sous l'effet d'un champ électrique extérieur:

\*Si  $\Delta\varepsilon > 0$  les molécules s'orientent parallèlement au champ électrique.

\*Si  $\Delta\varepsilon < 0$  les molécules s'orientent perpendiculairement au champ électrique.

Le couplage de ces deux propriété anisotropes (optique et électrique ) destine les cristaux liquides à de nombreuses applications par le biais de différents effets électro-optiques.

## 7.2. Principales mésophases :

Il existe différents types de mésophases qui diffèrent par leur symétrie organisationnelle et/ou translationnelle.

Dans la phase nématique, notée N, les molécules ont tendance à s'orienter en moyenne vers une direction privilégiée représentée par un vecteur unitaire appelé directeur  $\vec{n}$ , sans qu'il n'y ait d'ordre de position.

La présence de molécules chirales, c'est-à-dire optiquement actives, dans la phase nématique, génère spontanément la torsion de sa structure et constitue alors la phase cholestérique,  $N^*$ , dont la structure est hélicoïdale.

Dans cette phase, le directeur  $\vec{n}$  tourne autour d'une direction privilégiée.

D'autres mésophases peuvent apparaître en générant de plus de l'ordre d'orientation, un ordre de position à longue distance. C'est le cas des phases smectiques A et C (les plus courantes) qui possèdent une structure lamellaire sans ordre de position à l'intérieur des couches.

On différencie ces deux phases smectiques en fonction de l'orientation moyenne des molécules par rapport à la normal aux couches. Dans la phase smectique  $S_A$  le directeur  $\vec{n}$  est perpendiculaire aux couches, alors que dans la phase  $S_C$  les molécules sont inclinées d'un angle  $\Theta$

$S_C$  constituée de molécules chirales fait apparaître une structure hélicoïdale (comme dans le cas de phase cholestérique) dont le pas

de l'hélice est perpendiculaire aux couches. La polarisation de cette phase  $S_C^*$  est nulle par symétrie de révolution de la structure, on peut cependant faire apparaître une polarisation spontanée, on déroulant l'hélice grâce à l'alignement des molécules par un champ électrique extérieur. On parlera dans ce cas de la phase ferroélectrique [53,54].

## 1. Méthodologie :

### 1.1. But du travail :

Le but de ce travail est de caractériser des réseaux de polymères par gonflement dans des solvants isotropes et anisotropes (CL).

Une représentation détaillée de la méthode utilisée pour la préparation des échantillons ainsi que la procédure suivie pour la caractérisation de ces réseaux par gonflement, sont présentés dans ce chapitre.

L'étude du gonflement fait intervenir trois variables, température, quantité d'agent réticulant et la qualité du solvant ; l'influence de tous ces paramètres nous permet d'avoir des informations sur les interactions entre le réseau de polymère et le solvant ainsi que la proportion pour laquelle il y'a formation de deux phases (diagrammes de phase).

### 1.2. Le dispositif utilisé pour la synthèse :

La synthèse se fait dans un moule, formé de deux plaques carrées d'une épaisseur de (5mm) chacune fabriquées en téflon et superposées l'une sur l'autre. La plaque supérieure est trouée, formant ainsi un anneau de diamètre de 25mm qui représenteront la forme circulaire de l'échantillon après la polymérisation.

Les plaques sont superposées et attachées par des pinces métalliques pour ne former qu'un seul corps, ce dernier est mis dans une chambre en verre bien fermée (chambre étanche) dont on fait circuler un flux d'azote afin d'éviter l'inhibition des processus radicalaires. Le tout est placé dans une chambre réactionnel contenant une lampe statique de type « philips TL08 » d'une intensité  $I_0 = 1.5 \text{ mW} / \text{cm}^2$  qui représente la source d'irradiation UV.

Il est à noter que la chambre réactionnelle ayant une porte coulissante pour éviter tout problème d'irradiation à l'extérieur du dispositif.

La figure suivante représente des images qui montrent la chambre réactionnelle ainsi et ces composantes.



**Figure (II.1) : Dispositif expérimental utilisé pour la polymérisation induite par le rayonnement UV.**

### **1.3. Elaboration des réseaux de poly EHA/TPGDA :**

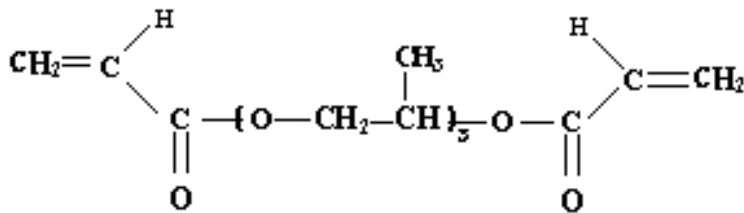
Les réseaux de poly EHA/TPGDA ont été obtenus par photo-polymérisation sous *UV* d'une solution qui contient des monomères qui dépassent les 94% en masse de la solution, des pourcentages variables en agent réticulant dont le minimum est 0.1% et le maximum est de 5% en masse de la solution et le troisième composé le photoamorceur *2-hydroxy-2-méthyl-1-phenyl-propane-1-one*(Darocur1173) présent en une proportion de 0.5% en masse de la solution non variable.

Le tableau suivant donne le pourcentage des différents constituants dont chacun des cinq réseaux de polymères réticulés utilisés pour cette étude de gonflement dans les solvants isotropes

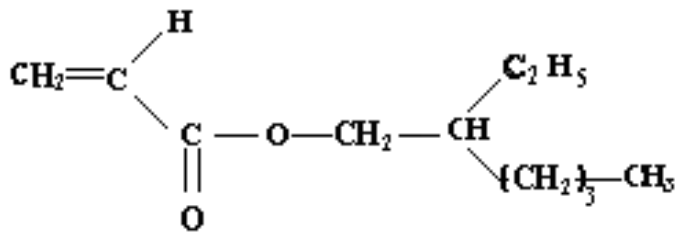
Nom du réseau de polymère	(% en masse) en EHA	(% en masse) en TPGDA	(% en masse) en Darocure1173
<i>PolyEHA/0.1 %TPGDA</i>	99.4	0.1	0.5
<i>PolyEHA/0.5 %TPGDA</i>	99	0.5	0.5
<i>PolyEHA/1.25%TPGDA</i>	98.25	1.25	0.5
<i>PolyEHA/2.5%TPGDA</i>	97	2.5	0.5
<i>PolyEHA/5 %TPGDA</i>	94.5	5	0.5

**Tableau (II.1) : La concentration de chacun des constituants dans les cinq réseaux utilisés.**

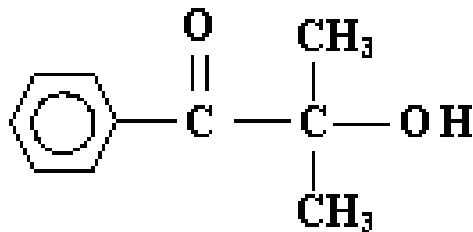
Les formules chimiques des constituants sont représentées dans les figures suivantes.



**Figure (II.2) : la formule chimique de l'agent de réticulation (TPGDA).**



**Figure (II.3) : la formule chimique du monomère (EHA).**



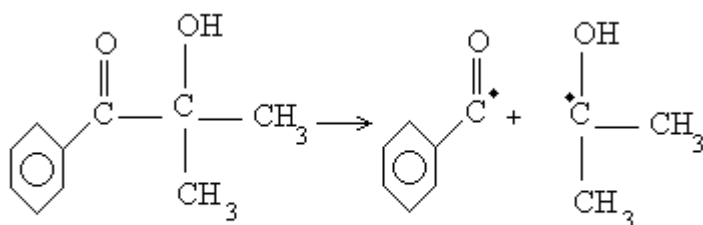
**Figure (II.4) : la formule chimique du photo amorceur (darocur 1173).**

Une fois que la pesée des composés est faite et mis dans le pilulier, une agitation mécanique de ces composés est assurée par un agitateur

magnétique pendant une durée de 30 minutes avant que de passer à l'étape de polymérisation. Un risque de dégradation du photoamorceur ainsi que les fonctions acryliques peut avoir lieu c'est pour cette raison la pesée doit se faire dans une chambre de faible luminosité et les piluliers doivent être par la suite recouverts par du papier aluminium.

Une fois les solutions initiales préparées et agitées durant un temps suffisamment long pour être pour être complètement suffisamment homogènes, on peut entamer la polymérisation sous *UV*; pour cela on prend une quantité de 1g de la solution et on la met dans le moule de téflon. La quantité de la solution peut avoir une influence sur la conversion totale, des monomères car si l'échantillon est épais, il y'a un risque d'apparition de gradient de polymérisation dans les échantillons. Pour cela les échantillons ne doivent pas dépasser les 3 millimètres d'épaisseur pour assurer une absorption plus au moins uniforme des rayonnement *UV* dans tout le volume de la solution polymérisable, pour aboutir enfin à la formation d'un réseau homogène après polymérisation d'une épaisseur de 1.2mm et d'un diamètre de 27mm.

Après avoir placé le moule dans la chambre étanche et fait circuler l'azote pendant 10mn pour évacuer tout l'oxygène résiduel présent dans la chambre réactionnelle, le tout est mis à l'intérieur du dispositif contenant la lampe *UV* où se produisent les réactions radicalaires de polymérisation et de réticulation. Ces réactions sont produites suite à l'absorption d'un photon par le photoamorceur (darocur 1173). Le mécanisme de décomposition de cette molécule est représentée sur la figure (II.5).



**Figure (II.5) : le mécanisme de décomposition du photoamorceur après absorption d'un photon.**

D'après des études faite [47,55], le temps d'exposition nécessaire sous *UV* est estimé à 5 minutes, alors que dans notre cas le temps d'exposition est de 30 minutes pour s'affranchir d'une conversion totale, sachant que le temps utilisé n'affecte en aucun cas la structure c'est-à-dire pas d'altération du réseau. L'échantillon liquide au départ devient un élastomère transparent. Après l'extraction du réseau c'est l'étape de lavage et séchage des réseaux qui suit dans un but d'extraire de la matrice les monomères et les oligomères qui ne sont pas attachés d'une manière covalente au réseau, pour cela les réseaux sont placés dans une étuve à 30°C sous vide pendant 24heures. Les réseaux obtenus ont l'aspect de solide transparent comme le montre la figure (II.6).



**Figure (II.6) : Pastilles obtenues.**

## **2. Caractérisation des réseaux de poly EHA/TPGDA :**

### **2.1. Caractérisation par gonflement :**

La technique de caractérisation par gonflement est une technique de une simple méthode qui peut donner des informations précieuses sur le comportement des réseaux de polymères dans des solvants isotropes tel que l'affinité entre le polymère et le solvant; ainsi que la détermination de diagramme de phases expérimentaux des réseaux polymères / solvants.

Le gonflement de ces réseaux de polymères engendre une augmentation en volume du matériau (diamètre, épaisseur) ainsi que sa masse; pour cela ces deux caractéristiques spécifiques (masse, diamètre) sont mesurées pour



étudier le gonflement en masse et en diamètre de ces réseaux de polymères réticulés. Il est à noter que l'étude de gonflement en diamètre de ces réseaux dans des solvants isotropes de bas poids moléculaire, n'est pas évidente dans certains cas où la matrice se déforme et se trouve dans un état de conformation renfermé, donc la mesure du diamètre est des fois difficile et même parfois impossible car il peut y'avoir fracture du réseau, cependant la mesure de la masse reste applicable et facile à étudier pour connaître les proportions du solvant qui pénètre à l'intérieur du réseau de poly EHA/TPGDA.

## **2.2. Principe de la méthode de caractérisation par gonflement :**

On dispose d'une balance du type (sartorius précision 0.5mg, 100g) pour faire la pesée des réseaux de polymères gonflés, d'un bécher pour faire gonfler les réseaux de poly EHA/TPGDA de dans ainsi que trois solvants isotropes représentants de faibles poids moléculaires (méthanol, toluène, cyclohexane).

Le choix du solvant est fait en vue d'avoir des informations sur le comportement du réseau de point de vue interactionnel avec les trois solvants utilisés ne sont autre que le méthanol, le cyclohexane et le toluène qui se comportent respectivement comme mauvais, assez bon et très bon solvant.

L'étude de gonflement et plus particulièrement de la cinétique de gonflement consiste à faire plonger le réseau de polymère dans un excès de l'un des trois solvants isotropes: après avoir mesuré la masse sèche du réseau, on pèse ensuite la masse du réseau rempli de solvant toutes les 5 minutes pendant 2 heures, 10 mn pendant 1 heure puis 15mn pour l'heure qui suit; ensuite les mesures de masses sont faites toutes les heures pour la première journée, les mesures sont poursuivies les jours suivants jusqu'à ce que le plateau de saturation du réseau soit atteint de façon clair et net. Le plateau atteint représente ici un équilibre thermodynamique de saturation du réseau en solvant. Il à noter que la procédure décrite précédemment a été utilisée dans

le cas d'un assez bon et très bon solvant (toluène et cyclohexane). Pour le cas d'un mauvais solvant (méthanol) les temps de prise de mesures est un peu modifié: des pesées toutes les 5mn pendant 40mn puis 2 mesures espacées de 30 mn chacune et le reste des mesures par des intervalles d'une heure.

Une fois les mesures faites on peut exploiter ces données expérimentales pour la construction des courbes caractérisant la cinétique de gonflement de ces réseaux dans les solvants isotropes: on a ainsi que des courbes représentant le taux de gonflement (% en masse) en fonction du temps (minutes).

Le taux de gonflement est le rapport entre la masse du solvant qui a pénétré à l'intérieur du réseau sur la masse sèche du réseau, le tout est multiplié par 100, d'après ce qui est monté dans l'équation (II.1).

$$\text{Taux de gonflement} = \left( (m_g - m_i) / m_i \right) * 100 \quad (\text{II.1})$$

$m_g$  : masse de la pastille gonflée.

$m_i$  : masse initiale de la pastille (sèche).

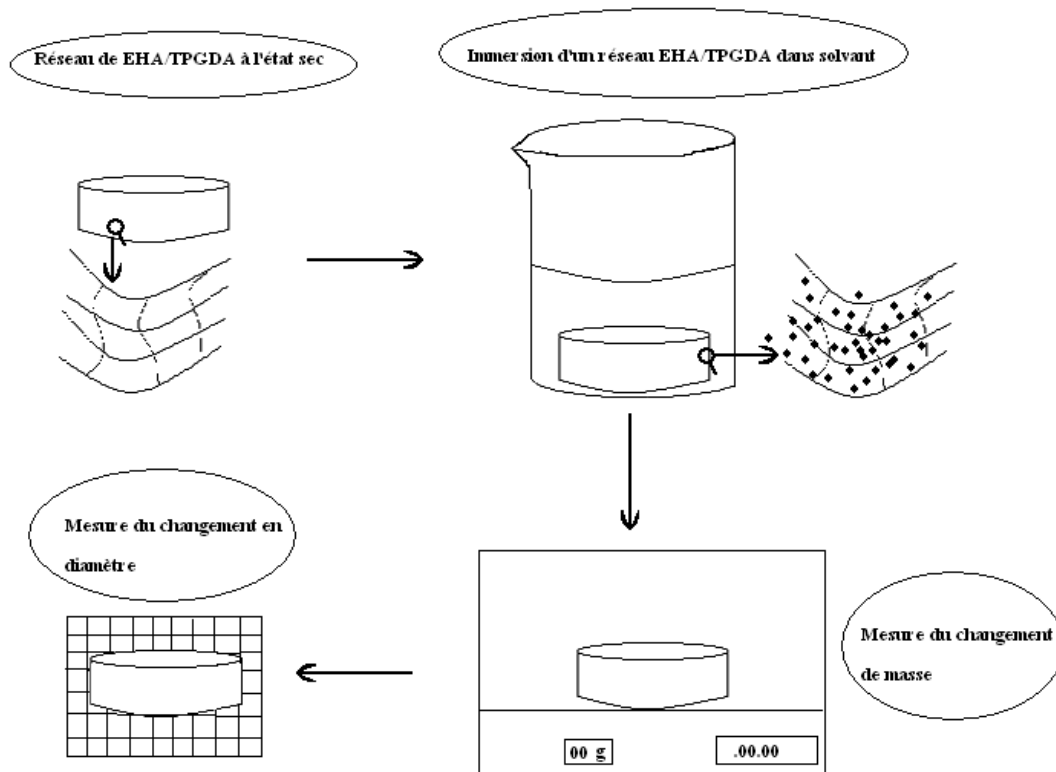
Le taux de gonflement en diamètre peut être calculé à partir de l'équation (II.2).

$$\text{Taux de gonflement en diamètre} = \left( (D_g - D_i) / D_i \right) * 100 \quad (\text{II.2})$$

$D_g$  : Diamètre de la pastille gonflée

$D_i$  : Diamètre de la pastille sèche (initiale).

La figure (II.7) donne le schéma de principe de la méthode de mesure du gonflement des réseaux utilisés.



**Figure (II.7) : Schéma de principe des mesures de gonflement en masse et en diamètre.**

### 2.3. Résultat et interprétation :

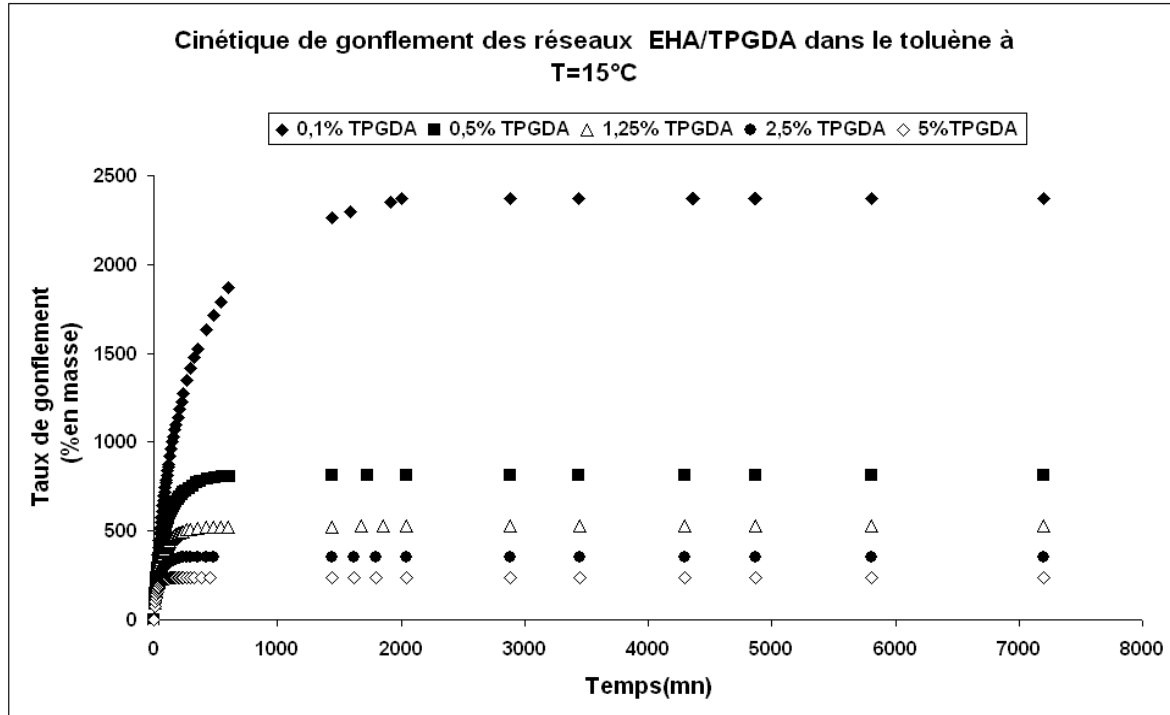
Dans ce paragraphe on présente les différents résultats des travaux expérimentaux effectués au laboratoire et concernant les études de cinétique de gonflement de réseaux de polymères de type EHA/TPGDA dans différents solvants.

L'influence de plusieurs paramètres est mise en évidence tels que; le taux de réticulation, le type de solvant et la température.

Le choix des trois solvants est fait en fonction du caractère, bon ou mauvais solvant. Des travaux effectués au laboratoire [3,4,5] sur le gonflement des réseaux à base d'acrylates dans le toluène et le cyclohexane on montrés un gonflement important, alors que le méthanol donne un résultat de gonflement très faibles.

Dans toutes les courbes présentées, le taux de gonflement (% en masse) est une moyenne des résultats de gonflement de deux pastilles similaires gonflées séparément dans le même solvant.

Pour connaître l'influence de la réticulation sur le comportement des réseaux dans les différents solvants, nous avons fait une étude comparative entre les différents résultats de gonflement pour des réseaux ayant un taux de réticulation différent.



**Figure (II.8) : Cinétique de gonflement des cinq réseaux EHA/TPGDA dans le toluène à T=15°C.**

La figure (II.8) montre la cinétique de gonflement des cinq réseaux de EHA/TPGDA dans le toluène à une température de 15°C. L'influence du taux de réticulation dans les courbes de cinétiques présentées. Les cinq courbes de cinétiques du gonflement présentent le même comportement; toutefois on peut remarquer que l'allure des courbes peut être séparée en deux parties: une première partie qui représente une augmentation notable et rapide du taux de gonflement en fonction du temps, cette partie là est caractérisée par une augmentation en masse et en volume (diamètre et épaisseur) de la pastille, au fur et à mesure que le temps s'écoule il y'a une diffusion des molécules du toluène à l'intérieur du réseau, ces molécules essaieront d'équilibrer la concentration à l'intérieur du réseau ainsi que celui à l'extérieur, après un certain temps le taux de gonflement prend une valeur maximale qui ne change pas au cours du temps, c'est la deuxième partie qui

caractérise l'allure de ces courbes de gonflement, au niveau de l'échantillon on remarque que la masse ainsi que le volume du réseau reste le même, on dit qu'il y a apparition d'un équilibre thermodynamique. Cette équilibre au niveau moléculaire est due à l'élasticité des chaînes macromoléculaires qui une fois atteint le maximum de leurs étirements elles vont s'opposer à la pénétration du solvant à l'intérieur du réseau, ceci est éventuellement influencé par la longueur de la chaîne dans le cas des polymères linéaires ou bien de la longueur de la chaîne entre deux points de réticulation, ce qui est dans notre cas, donc l'influence du taux de réticulation des réseaux est très important et de très petites quantités peuvent changer les propriétés mécaniques du réseau.

Pour la suite et pour des raisons de simplification les réseaux utilisés sont désignés selon tableau (II.2).

<b>Réseau</b>	<b>Désignation</b>
Réseau EHA/0.1% TPGDA	Réseau 1
Réseau EHA/0.5% TPGDA	Réseau 2
Réseau EHA/1.25% TPGDA	Réseau 3
Réseau EHA/2.5% TPGDA	Réseau 4
Réseau EHA/5% TPGDA	Réseau 5

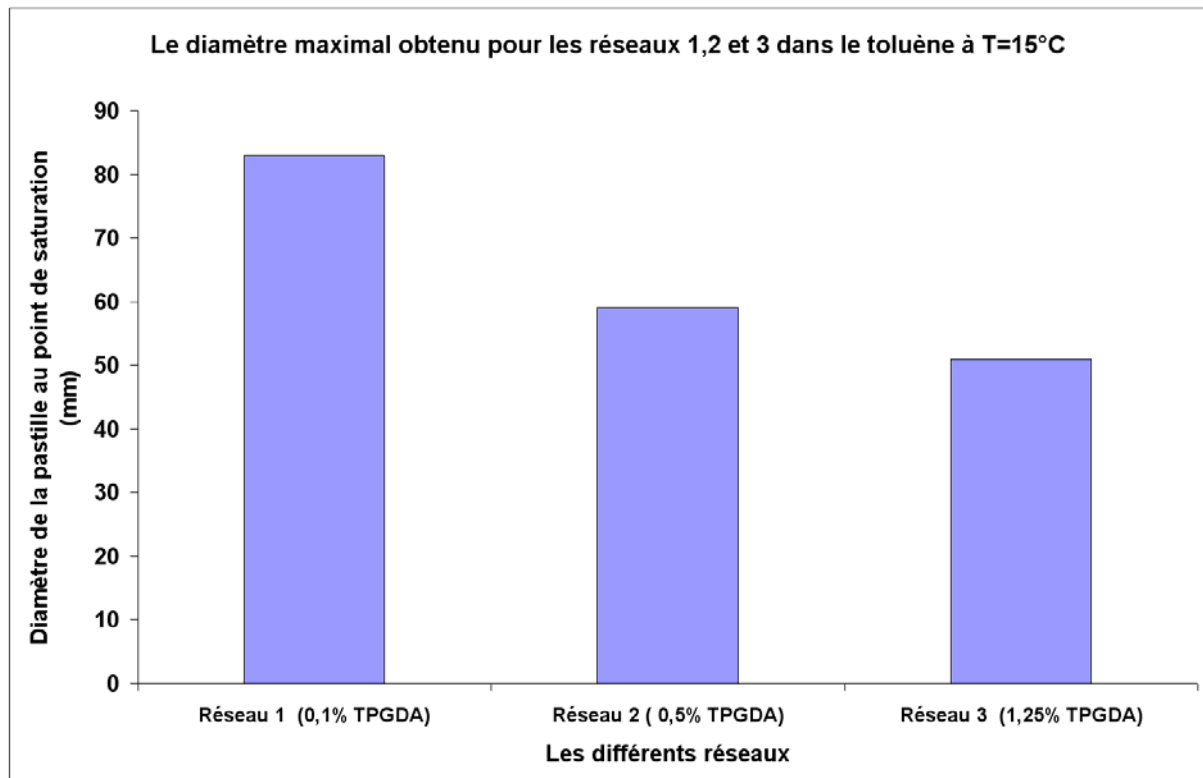
**Tableau (II.2): Désignation des cinq réseaux utilisés.**

Le taux de gonflement comme on peut le remarquer sur la figure 1 diminue avec l'augmentation de l'agent réticulant (TPGDA). Le réseau 1 qui est faiblement réticulé est représenté un taux de gonflement très élevé (2371%) dépassant le taux de gonflement de tous les autres réseaux ; il est de 2.91 pour le réseau 2 et de 10 fois pour le réseau 5, tandis que les réseaux 3 et 4 présentent des taux de gonflement intermédiaires qui sont respectivement de 526.54% et 353.25%, donc ils dépassent de 1.5 et 3 fois le taux de gonflement du réseau 5 puisque ce dernier ne présente qu'un taux de gonflement de 237.21%.

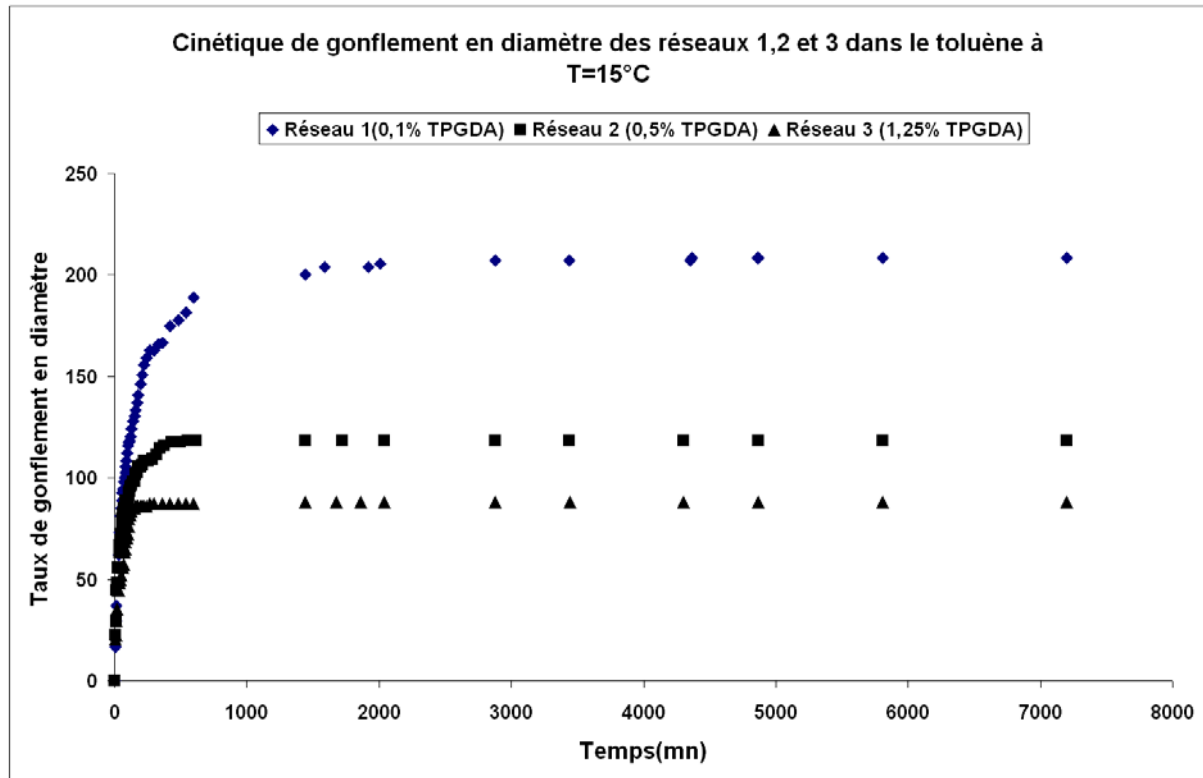
Des courbes de cinétique de gonflement on peut connaître le temps que le réseau met pour atteindre le plateau de saturation. Ainsi, le réseau 5 qui est

le réseau le plus dense de tous les réseaux étudiés a atteint la saturation au bout de après 130 minutes de gonflement tandis que cette limite n'est atteinte qu'après 170 minutes pour le réseau 4 et 410 minutes pour le réseau 3 c'est-à-dire 9 heures de gonflement suivi du réseau 2 qui nécessite un temps de 10 heures pour atteindre la saturation. Le réseau 1 dont le taux réticulation est 5 fois plus faible que celui du réseau 2 n'atteint l'équilibre qu'après une durée très longue de gonflement de l'ordre de 32 heures.

Comme on l'a cité dans le paragraphe précédent, la pastille change de volume lors du gonflement de ces cinq réseaux, donc on a pu mesurer le diamètre des pastilles lors du gonflement notamment pour les réseaux 1,2 et 3.



**Figure (II.9) : Le diamètre maximal des pastilles obtenues après gonflement des réseaux dans le Toluène à T=15°C.**



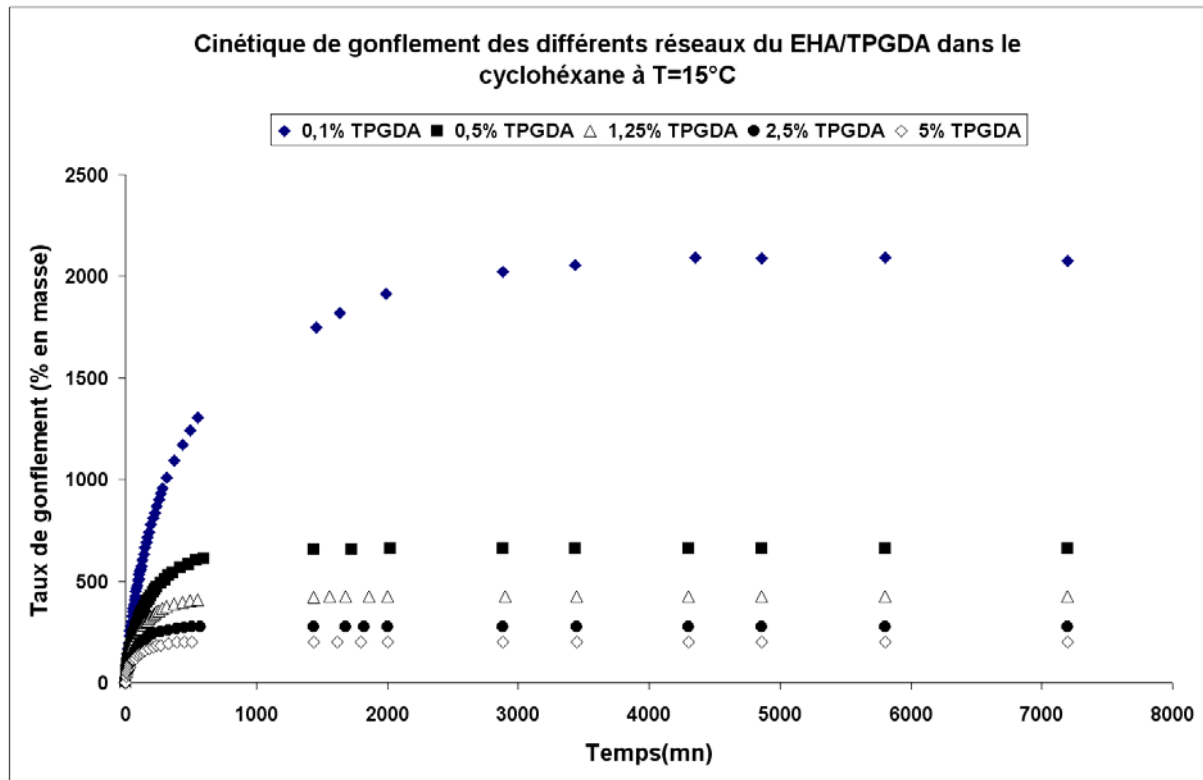
**Figure (II.10) : Cinétique de gonflement en diamètre des réseaux 1,2 et 3 dans le toluène à T=15°C.**

Les figures (II.9) et (II.10) nous procurent des informations sur le diamètre maximal et le taux de gonflement en diamètre obtenu par gonflement des réseaux 1,2 et 3 dans le toluène à une température de 15°C. Le réseau 1 montre un diamètre de 83mm dépassant ainsi les réseaux 2 et 3 de 24 et 32mm respectivement. Le taux de gonflement en diamètre du réseau 1 est de 207%, de 118% pour le réseau 2 et de 88% pour le troisième réseau. On peut souligner que l'augmentation du taux de réticulation dans un réseau ne fait que restreindre le mouvement des chaînes macromoléculaires dans le réseau. Ce qui se remarque au niveau macroscopique par une limitation d'extension volumique et massique.

Les temps pour lesquelles les réseaux atteignent le maximum de gonflement en diamètre sont les mêmes que ceux obtenus pour les taux de gonflement en masse ce qui nous amène à dire que l'évolution en masse et en diamètre se font en même temps et de la même manière, c'est-à-dire que le gonflement

en épaisseur n'influe pas sur les temps obtenus pour les maximums de gonflement en masse et en diamètre.

Toute fois il est à noter que l'étude du gonflement en diamètre des réseaux 4 et 5 n'a pas été possible, car ces réseaux se cassent en morceaux quand ils sont introduits dans le toluène, car les réseaux ont un taux de réticulation très élevé.

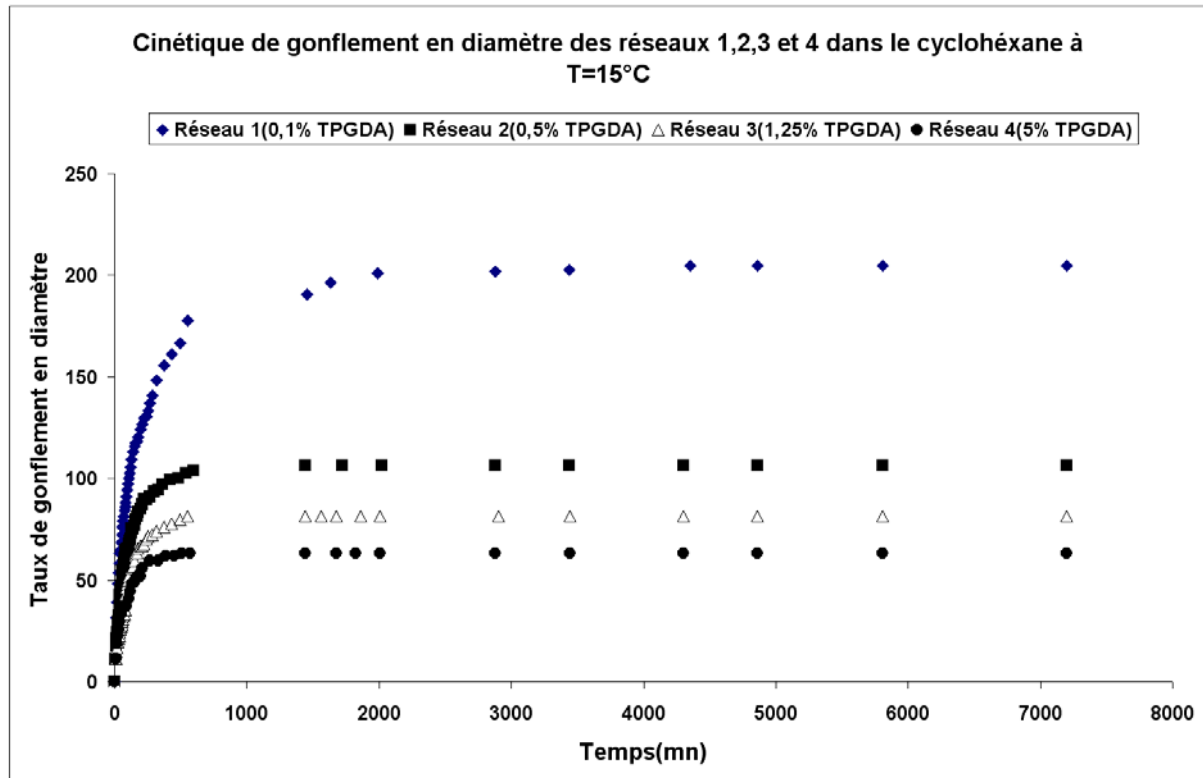


**Figure (II.11) : Cinétique de gonflement des cinq réseaux EHA/TPGDA dans le cyclohexane à T=15°C.**

La figure (II.11) représente la cinétique de gonflement des cinq réseaux dans le cyclohexane à une température de 15°C, il est clair que le gonflement dans le toluène est nettement supérieur à celui du cyclohexane néanmoins les valeurs de gonflement restent également importantes. Le réseau 1 représente un taux gonflement très élevé d'une valeur de 2091% qui dépasse de loin les autres réseaux ; en effet le réseau 2 qui est en deuxième position ne représente qu'un taux de 658% soit le (1/3) du taux de gonflement du réseau 1. Les réseaux 3,4 et 5 ont un taux de gonflement inversement proportionnels à la quantité d'agent réticulant et présentent respectivement des taux de 422%, 272% et 199%. On peut aussi remarquer que cette

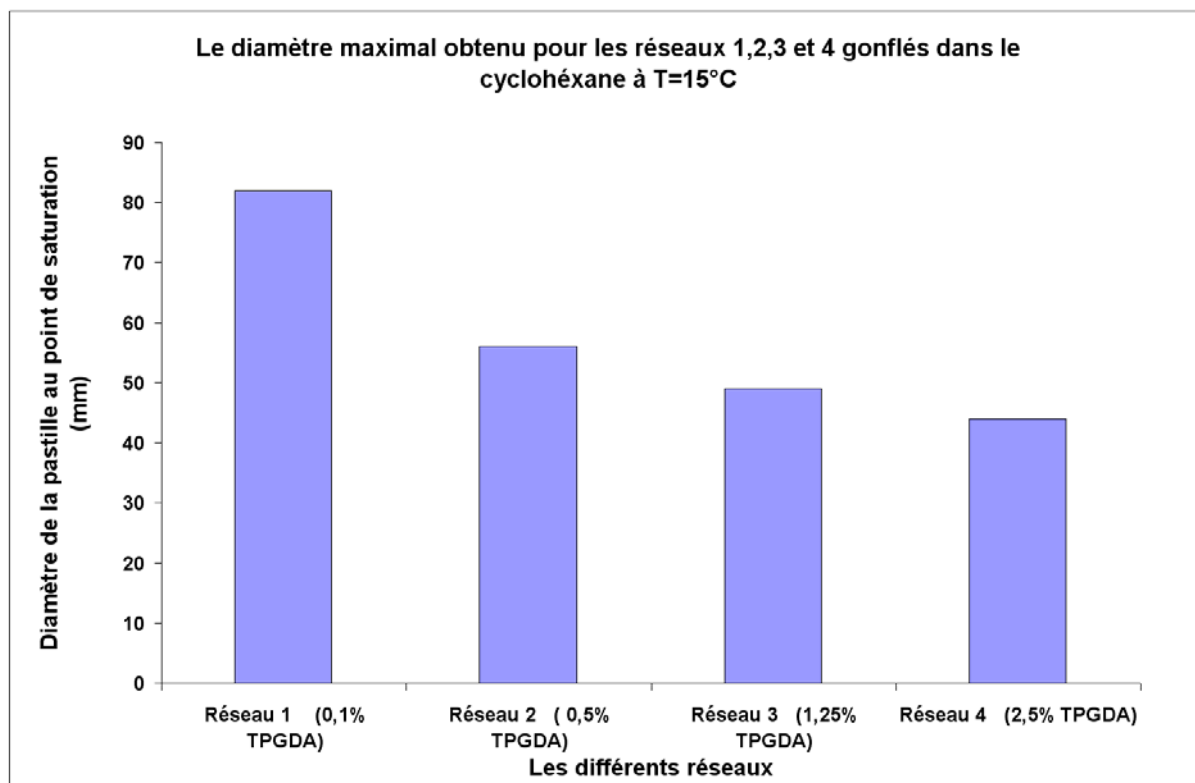


diminution du taux de gonflement n'est pas linéaire avec l'augmentation du taux de réticulation du réseau.



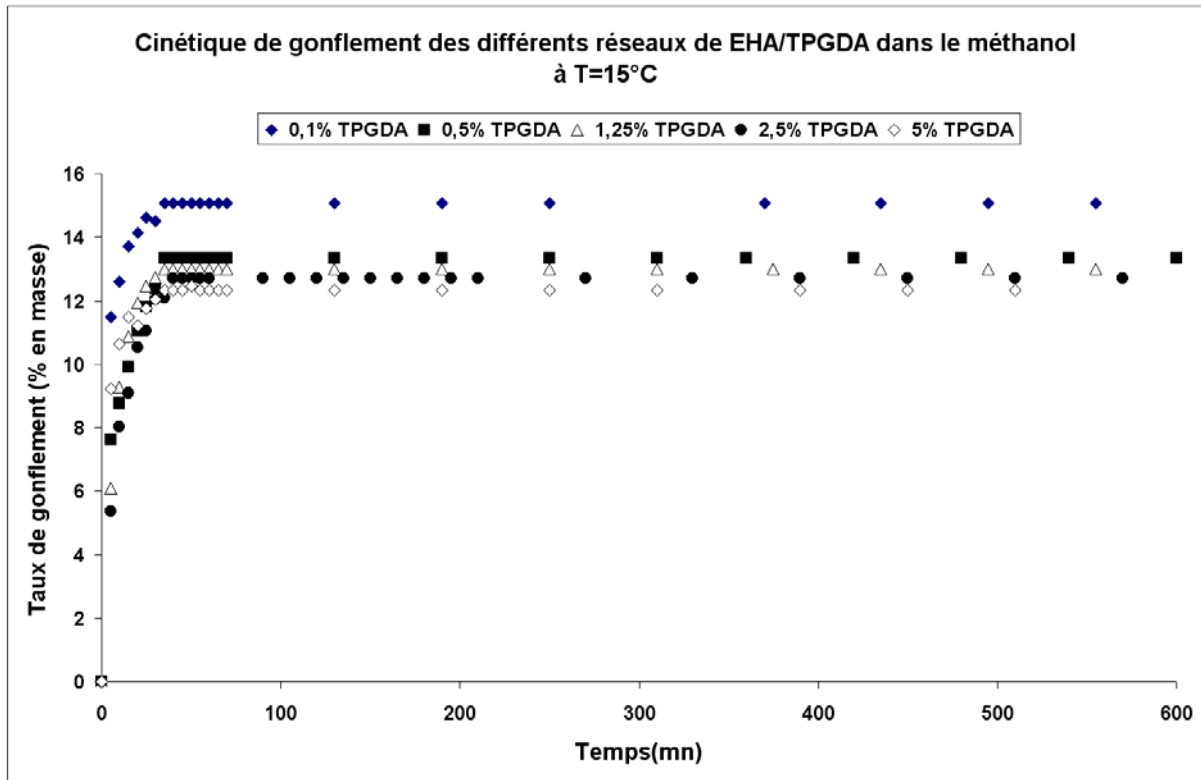
**Figure (II.12) : Cinétique de gonflement en diamètre des réseaux 1,2,3 et 4 dans le cyclohexane à T=15°C.**

La figure (II.12) représente la cinétique de gonflement en diamètre des cinq réseaux dans le cyclohexane à une température de 15°C. Il est clair sur cette figure que le taux de gonflement en diamètre des réseaux les moins denses est toujours le plus grand, ce qui est en bon accord avec les résultats trouvés dans le cas du toluène. L'analyse quantitative indique que le taux de gonflement du réseau 1 est d'une valeur de 204.63% représentant deux fois le taux de gonflement en diamètre du réseau 2 dont la valeur est de 106.5% et deux fois et demi le celui du réseau 3 d'une valeur de 81.48% ; cependant le réseau 4 présente un taux de 63%. La figure 6 montre les valeurs maximales des diamètres des 4 réseaux gonflés dans le cyclohexane. L'obtention des résultats de gonflement en diamètre du réseau 5 n'a pas été possible puisque ce dernier s'est cassé en morceaux dans le solvant.



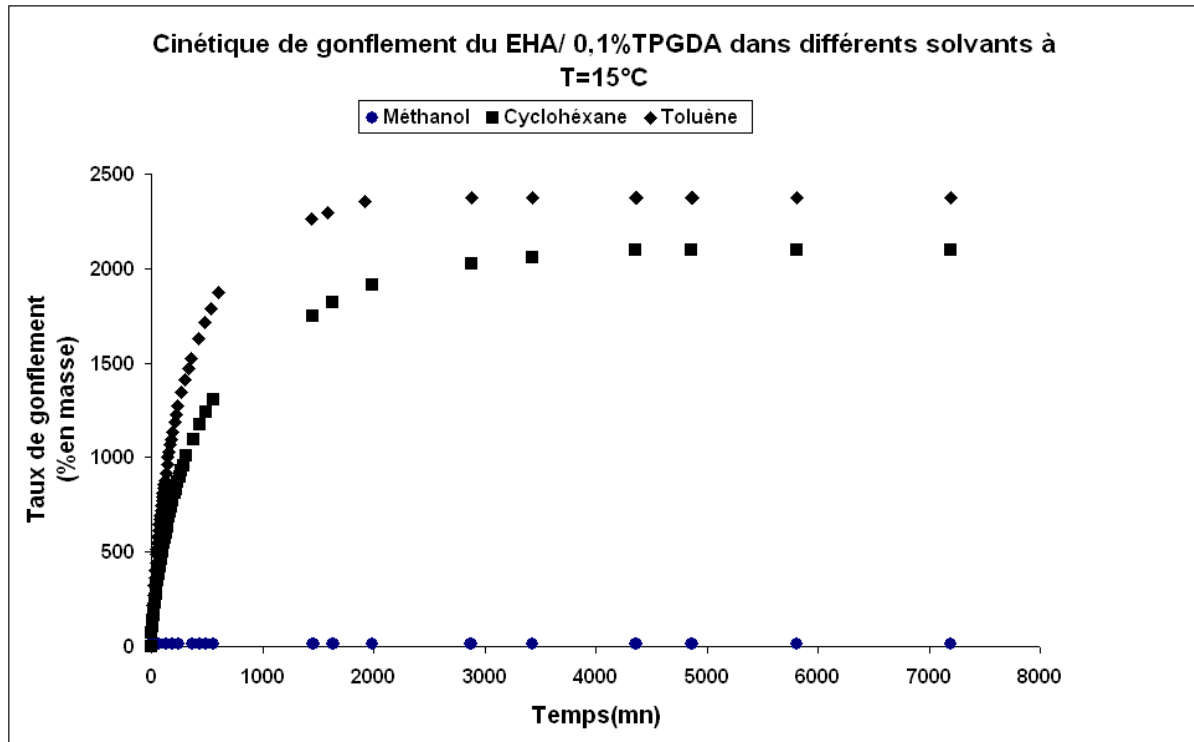
**Figure (II.13) : Le diamètre maximal des pastilles obtenues après gonflement des réseaux dans le cyclohexane à  $T=15^{\circ}\text{C}$ .**

Une autre remarque très importante d'un point de vue comportement du réseau est celle du temps nécessaire pour atteindre le plateau de saturation en masse et en diamètre. Il se trouve qu'il est le même dans tous les réseaux. Les temps sont estimés à 4355 minutes ce qui équivalent à quatre jours pour le réseau 1 et d'une seule journée pour le réseau 2, et ne dépasse pas les 10 heures pour les réseaux 3 et 4.



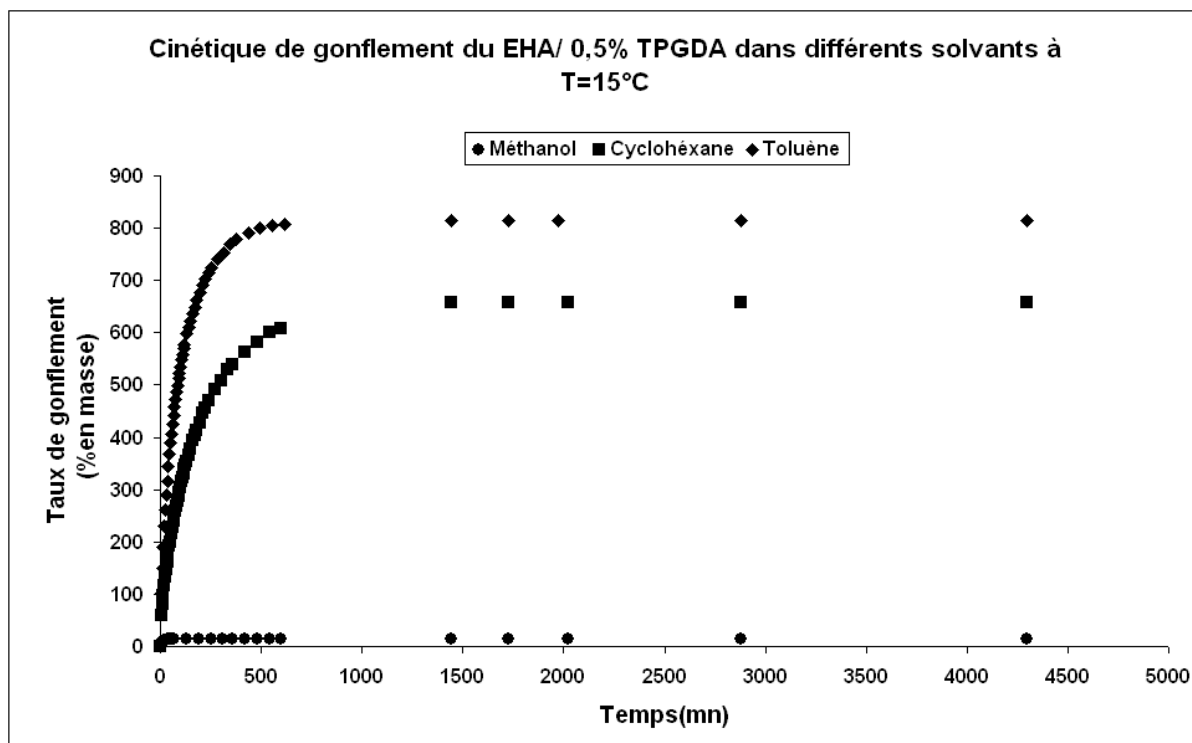
**Figure (II.14) : Cinétique de gonflement des cinq réseaux EHA/TPGDA dans le méthanol à T=15°C.**

La figure (II.14) présente la cinétique de gonflement des cinq réseaux dans le méthanol à une température de 15°C. Il est clair sur ce graphe que le réseau 1 atteint un taux de gonflement de 15% dont on peut distinguer le plateau facilement sur le graphe. Les autres réseaux présentent des taux de gonflement plus faibles dont les plateaux sont difficiles à distinguer : un taux de gonflement limite de 13.33% pour le réseau 2 et un gonflement de 12.34% pour le réseau 5. Deux remarques très importantes peuvent être tirées, la première correspond au temps de saturation qui est le même pour tous les réseaux et la deuxième correspond aux faibles valeurs du taux de gonflement qui ne dépasse pas 15% même pour le réseau 1 le plus lâche dans la série. Les résultats correspondants aux taux de gonflement en diamètre ne sont pas présentés puisque le réseau passe d'un diamètre de 27mm à un diamètre de 28mm pour le réseau le plus lâche.



**Figure (II.15) : Cinétique de gonflement du réseau 1 dans les trois solvants (toluène, cyclohexane, méthanol) à une température de 15°C.**

La figure (II.15) présente le taux de gonflement (% en masse) du réseau 1 dans les trois solvants utilisés dans ces expériences ; le taux de gonflement est de 2371.81% dans le cas du toluène et 2094.9% dans le cas du cyclohexane tandis que le méthanol ne présente qu'une valeur très faible de l'ordre de 15%. Le temps pour atteindre la saturation est de 30 minutes dans le méthanol, 3435 minutes dans le toluène et 4355 minutes dans le cyclohexane, il est tout à fait clair ici que le taux de gonflement est plus bas que celui dans le cas du toluène, il présente un temps supérieur pour atteindre le plateau. Le cyclohexane a une cinétique plus longue que celle du toluène.

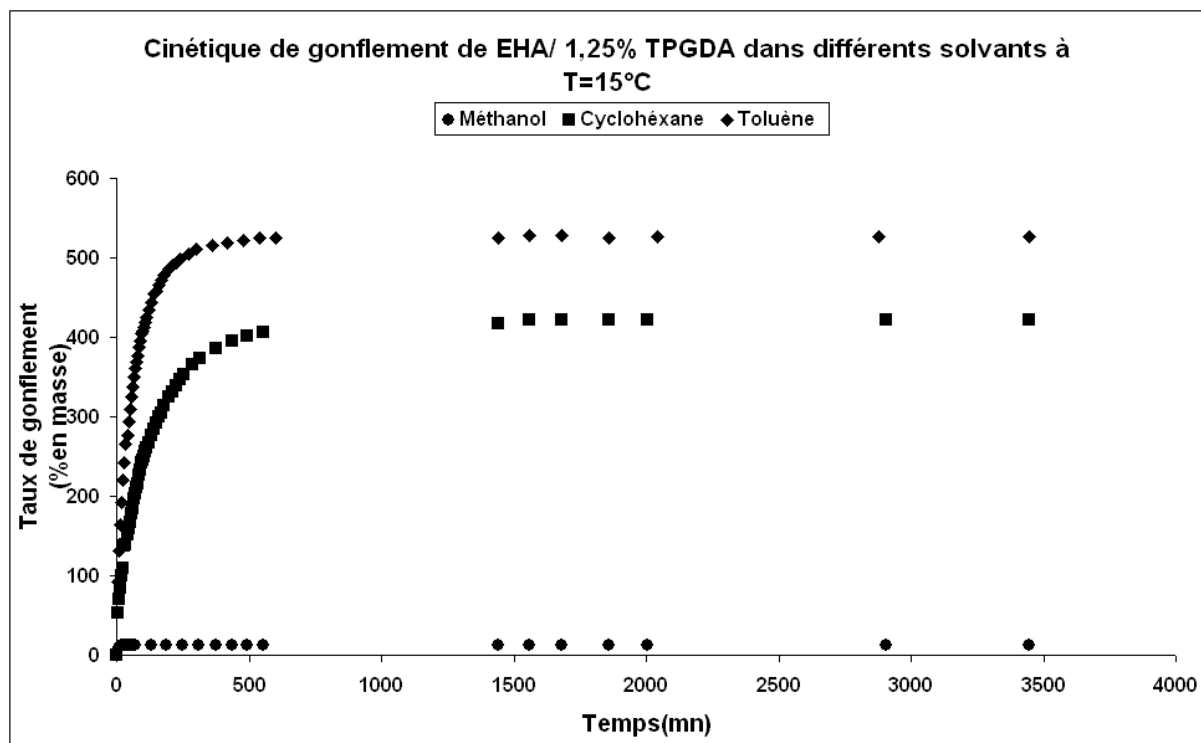


**Figure (II.16) : Cinétique de gonflement du réseau 2 dans les trois solvants (toluène, Cyclohexane, méthanol) à une température de 15°C.**

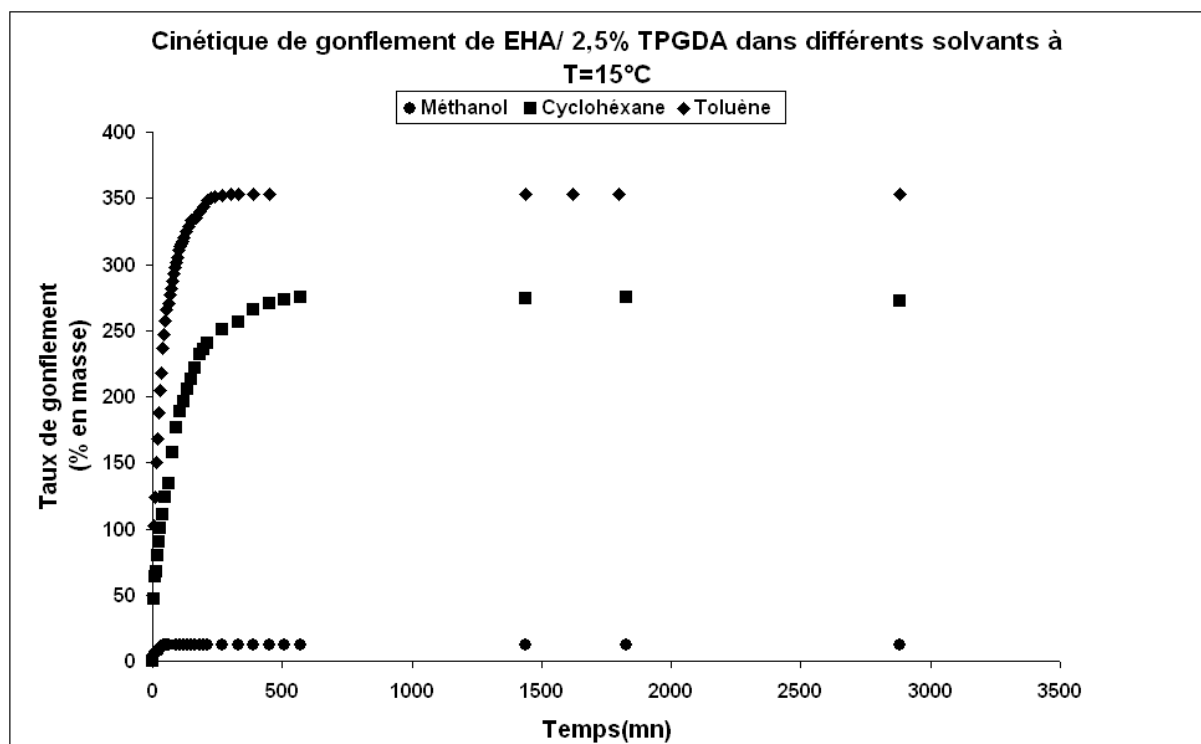
Les Figures (II.16), (II.17), (II.18) et (II.19) représentent les Cinétiques de gonflement des réseaux 2, 3, 4 et 5, dans les trois solvants. Dans ces courbes le méthanol présente le plus faible taux de gonflement (% en masse) qui ne dépasse pas 13.33% comme limite supérieur et 12.34% comme limite inférieur. Une analyse directe de ces graphes montre que les deux solvants, le toluène et le cyclohexane ont des valeurs de gonflement très importantes par rapport à celui du méthanol.

Le taux de gonflement (% en masse) dans le cas du réseau 2 atteint 814% dans le toluène qui dépassent le cyclohexane de 155.85%. Cette différence a tendance à diminuer au fur et à mesure que le taux de réticulation augmente. Elle est de 105% dans le cas du réseau 3 et de 78% dans le cas du réseau 4 qui présente la moitié de la marche dans le cas du réseau 1. Dans le cas du réseau 5 le taux de gonflement dans le toluène est de 273% et de 199% dans le cas du cyclohexane ce qui fait une différence du taux de gonflement de 74% ; cette valeur est très proche de la valeur précédente pour dans le cas du réseau 4 (78%) malgré que le taux de réticulation est

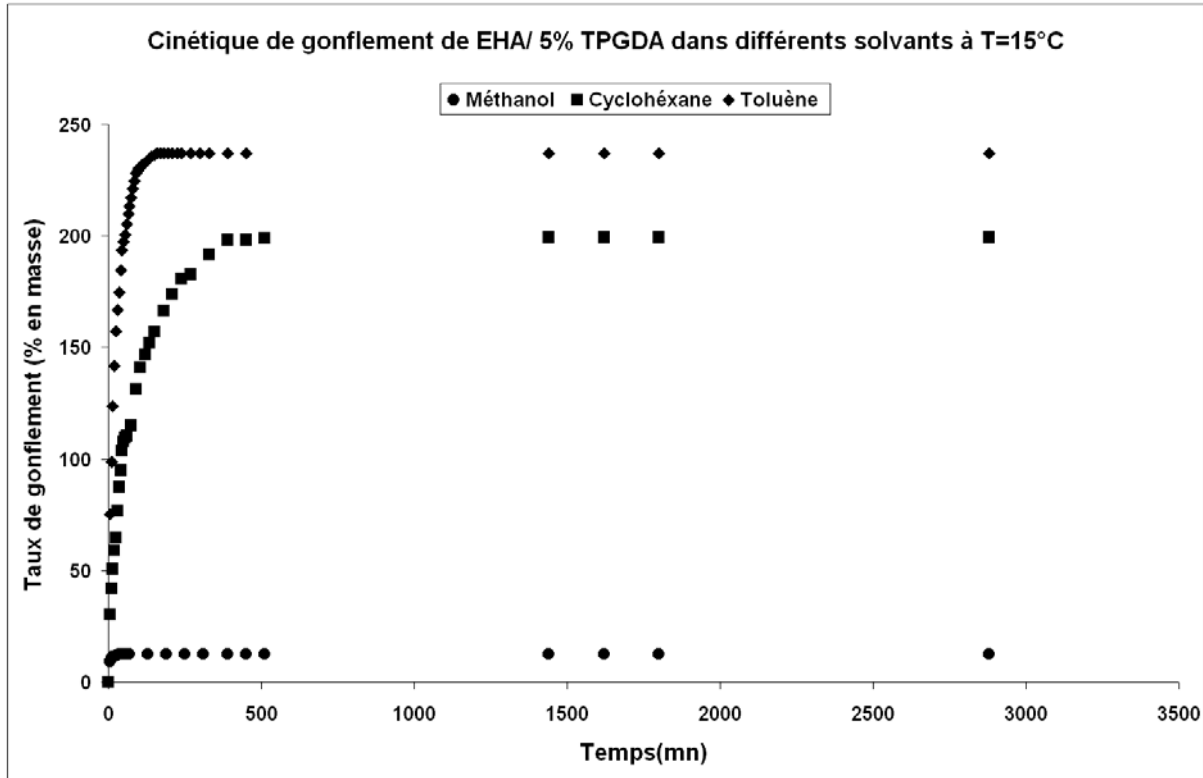
double : on a respectivement 2.5% et 5% en teneur en agent réticulant (TPGDA).



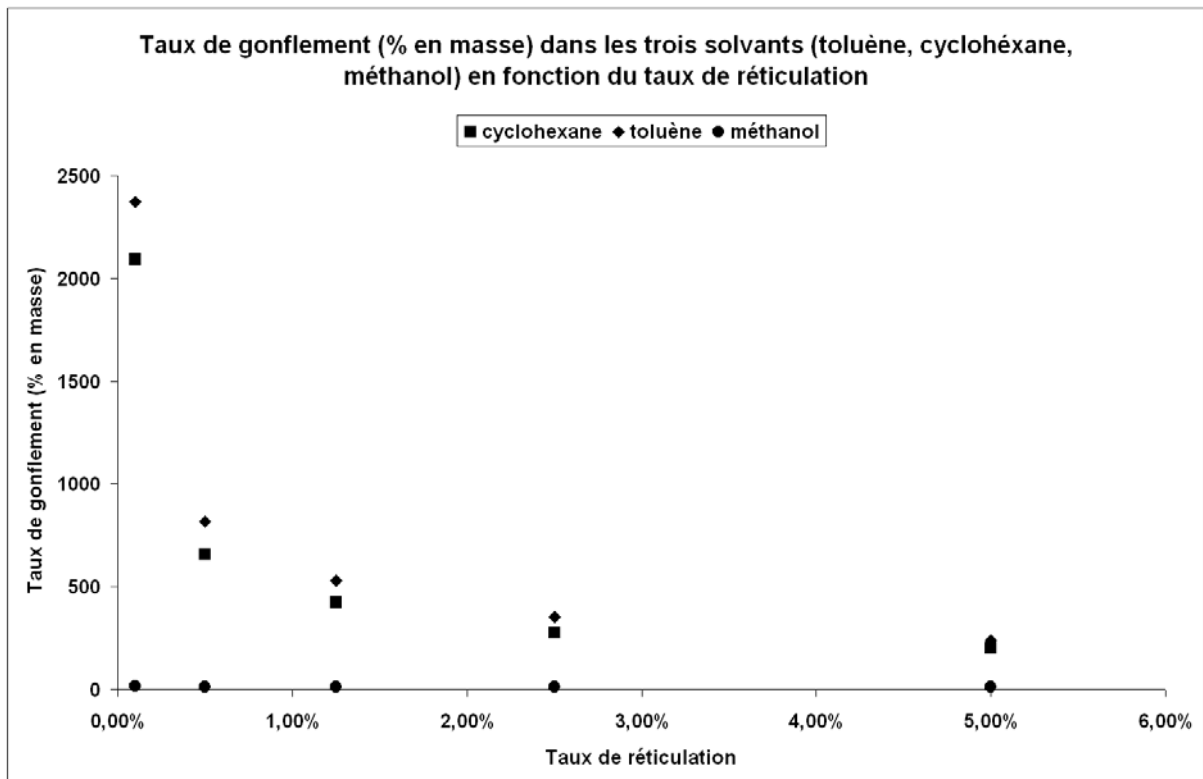
**Figure (II.17) : Cinétique de gonflement du réseau 3 dans les trois solvants (toluène, cyclohexane, méthanol) à une température de 15°C**



**Figure (II.18) : Cinétique de gonflement du réseau 4 dans les trois solvants (toluène, cyclohexane, méthanol) à une température de 15°C.**



**Figure (II.19) : Cinétique de gonflement du réseau 5 dans les trois solvants (toluène, cyclohexane, méthanol) à une température de 15°C.**



**Figure (II.20) : Variation du taux de gonflement en fonction du taux de réticulation dans les trois solvants (toluène, cyclohexane, méthanol) à une température de 15°C.**

La figure (II.20) présente la variation du taux de gonflement en fonction du taux de réticulation, on peut constater clairement que le taux de gonflement dans le méthanol est très faible par rapport aux deux autres solvants. Le toluène constitue un très bon solvant pour ces réseaux de polymères étudiés alors que le cyclohexane est un bon solvant. La figure montre une augmentation sensiblement visible dans la différence qui existe entre le taux de gonflement dans le toluène et le cyclohexane, avec la diminution de la quantité d'agent réticulant présent dans le réseau de polymère.

#### **2.4. Diagrammes de phases expérimentaux des réseaux de poly EHA/TPGDA :**

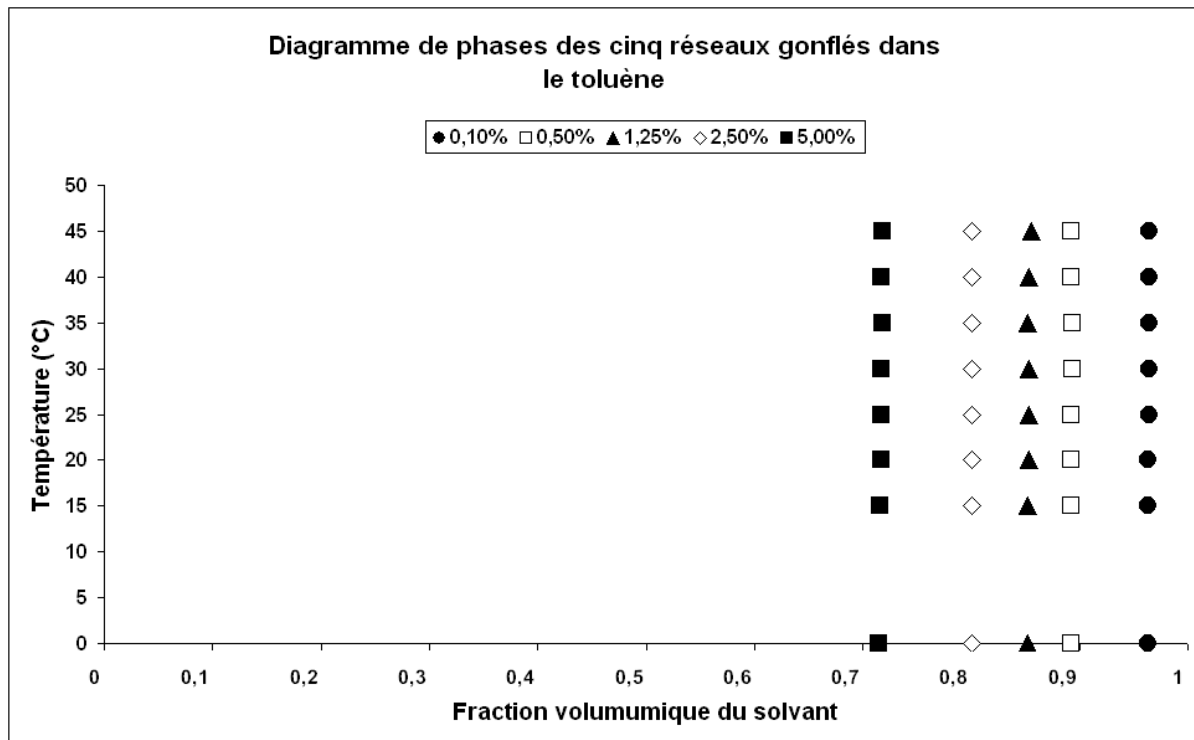
Une procédure très simple à été suivie pour tracer les diagrammes de phases expérimentaux des cinq réseaux de polymères à base de EHA monomère et du TPGDA comme agent réticulant. Cette procédure consiste tout simplement à mesurer la masse du réseau gonflé au point de saturation c'est-à-dire à l'équilibre thermodynamique. Pour ce faire nous avons fait gonfler les réseaux de polymère dans un solvant donné en leur laissant le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Une fois l'équilibre atteint on pèse la pastille puis on fait baisser la température jusqu'à  $T = 0^{\circ}\text{C}$  en laisse pendant 1 heure puis en prend une mesure de la masse à cette température. Puis on augmente la température jusqu'à  $15^{\circ}\text{C}$ , après une heure en prend une mesure de la masse du réseau gonflé. On refait la même chose pour les autres températures, tout en passant d'une température à une autre avec des gradients de  $5^{\circ}\text{C}$  jusqu'à atteindre une température de  $45^{\circ}\text{C}$ .

Le calcul de la fraction volumique du solvant qui a pénétré à l'intérieur du réseau de polymère, nous permet de tracer une courbe caractéristique du réseau et de son comportement dans le solvant en fonction de la température, dans ce cas le diagramme fait intervenir le tracé de température en fonction de la fraction volumique du solvant.



Les figures (II.21), (II.22), (II.23) présentent les diagrammes de phases expérimentaux des réseaux de poly EHA/TPGDA gonflés séparément dans le toluène, cyclohexane et le méthanol.

D'après le diagramme de la figure (II.21), le toluène est présent en une fraction très élevée dans la matrice de polymère est qui dépasse une fraction de 0.7. Les réseaux 2, 3, 4 peuvent contenir des fractions de solvant entre 0.80, 0.85 et 0.89 sans qu'il y'ait formation d'une deuxième phase ; on peut aussi remarquer que ces fractions ont des valeurs très proches et dont la différence est approximativement de 0.04. Les réseaux 1 et 5 ont des courbes plus éloignées des autres et présente des fractions limites en solvant pour la formation de la deuxième phase de 0.96 et 0.71.



**Figure (II.21) : Diagramme de phases expérimental des cinq réseaux de EHA/TPGDA gonflés dans toluène.**

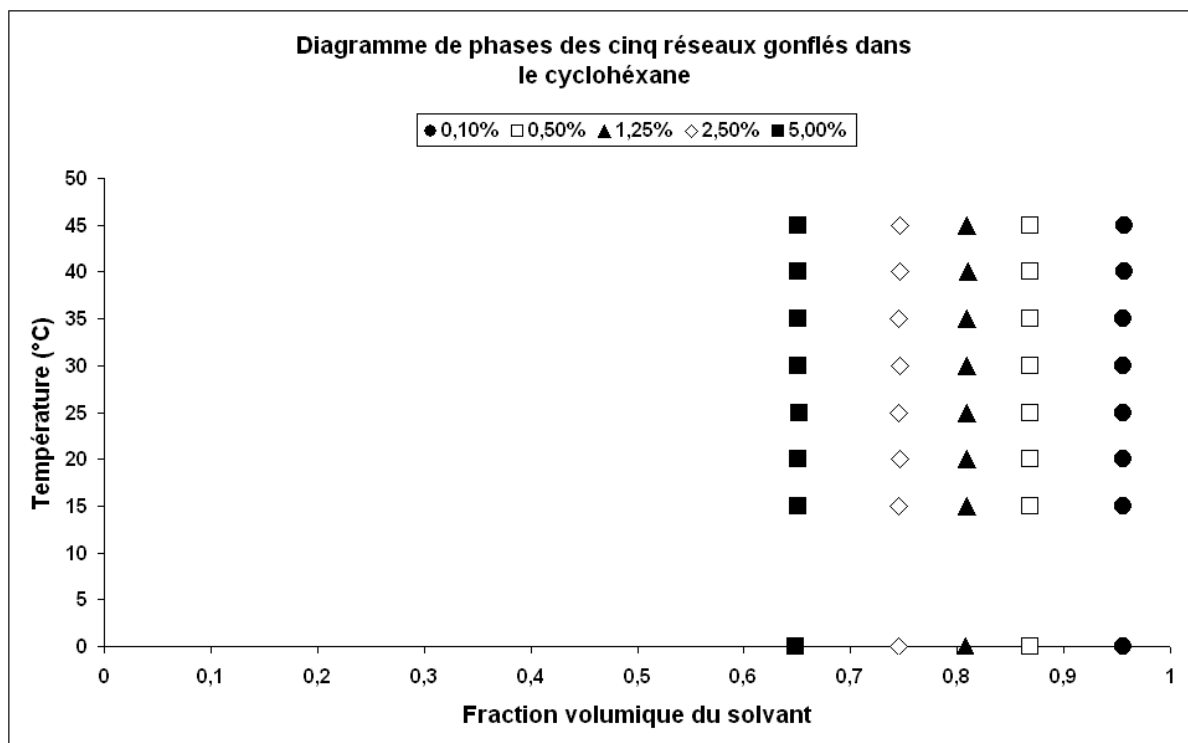


Figure (II.22) : Diagramme de phases expérimental des cinq réseaux de EHA/TPGDA gonflés dans cyclohexane.

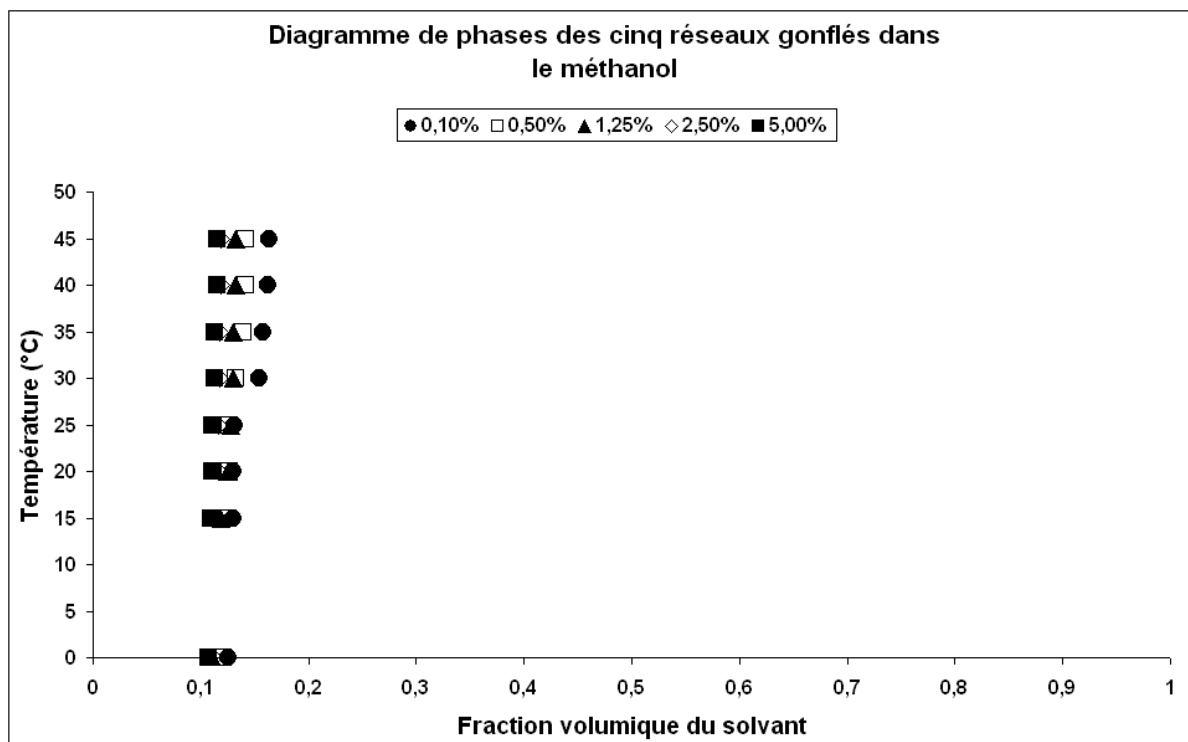


Figure (II.23) : Diagramme de phases expérimental des cinq réseaux de EHA/TPGDA gonflés dans méthanol.

Le diagramme de phases des réseaux gonflés dans le cyclohexane est présenté dans la figure (II.22). Les fractions volumiques limites du solvant pour qu'il n'y ait qu'une seule phase, sont de 0.86, 0.80 et 0.74 pour les réseaux 2, 3 et 4 ; la différence deux à deux entre ces fractions est égale à 0.4, les réseaux 1 et 5 ont une différence de 0.6 avec les réseaux voisins c'est-à-dire les réseaux 2 et 4.

Le comportement de ces réseaux dans le méthanol et dans la gamme de température utilisée dans cette étude, montre une spécificité par rapport au toluène et au cyclohexane. Cependant ce comportement est le même que celui prédit par la théorie [43] dans la construction des diagramme de phases des réseaux de polymères.

On peut remarquer que pour une température donnée il y'a augmentation brusque de la fraction de solvant limite au dessus de laquelle il y'a formation d'une deuxième phase, cependant cette fraction volumique du solvant ne dépasse pas 0.165 dans le réseau 1 et 0.115 dans le cas du réseau 5.

### **3. Calcul du paramètre de solubilité des réseaux EHA/ TPGDA :**

Dans ce paragraphe on fait un calcul du paramètre de solubilité des différents réseaux de polymères utilisés lors de cette étude, par la méthode de FEDORS [41]. Cette méthode est considérée comme étant la méthode la plus simple et la plus fiable [37,41] dans l'estimation des paramètres de solubilité des macromolécules. Cette méthode se base sur l'additivité des contributions énergétiques des différents groupements constituant la macromolécule.

Les contributions des groupements sont présentées par FEDORS dans une tabulation qui illustre l'énergie de cohésion d'un groupement ainsi que sa contribution en volume.

Le paramètre de solubilité d'un liquide est défini comme étant la racine carré de la densité de l'énergie de cohésion qui est définie comme le rapport entre l'énergie d'évaporation et du volume molaire pris à la même température, donc à partir de ces deux définitions très simples on peut écrire :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i}} \quad (\text{II.3})$$

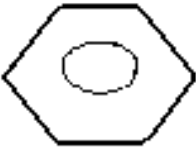
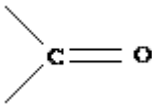

Où :

$\Delta e_i$  : Énergie de cohésion.

$\Delta v_i$  : Contribution volumique d'un composé ou un groupement d'atomes.

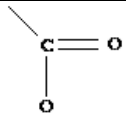
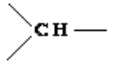
A partir de la structure chimique des composés utilisés dans la synthèse de ces réseaux de polymères et de leurs proportions dans le mélange initial on peut calculer les paramètres de solubilité après avoir calculer l'énergie de cohésion et le volume molaire des monomères, de l'agent réticulant et en fin du photoamorceur.

### Photoamorceur

<b>Nombres d'atomes ou de groupements</b>	<b>Nature du groupement</b>	$\Delta e_i$ (KJ / mol)	$\Delta v_i$ (Cm <sup>3</sup> / mol)
1		31.9	71.4
2	—CH <sub>3</sub>	4.71	33.5
1	—OH	29.8	10
1		17.37	10.8
1		1.47	-19.2
	Total	90	140

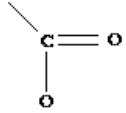
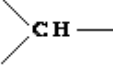
**Tableau (II.3) : Les contributions des groupement constituant le photoamorceur (Darocur) en énergie cohésive et en volume molaire.**

**EHA**

<b>Nombres d'atomes ou de groupements</b>	<b>Nature du groupement</b>	$\Delta e_i$ (KJ / mol)	$\Delta v_i$ (Cm <sup>3</sup> / mol)
5	—CH <sub>2</sub>	4.94	16.1
2	—CH <sub>3</sub>	4.71	33.5
1	=CH—	4.31	13.5
1	H <sub>2</sub> C=	4.31	28.5
1		18	18
1		3.43	-1
	Total	64.17	206.5

**Tableau (II.4) : Les contributions des groupements constituant le monomère (EHA) en énergie cohésive et en volume molaire.**

**TPGDA :**

<b>Nombres d'atomes ou de groupements</b>	<b>Nature du groupement</b>	$\Delta e_i$ (KJ / mol)	$\Delta v_i$ (Cm <sup>3</sup> / mol)
3	—CH <sub>2</sub>	4.94	16.1
3	—CH <sub>3</sub>	4.71	33.5
2	=CH—	4.31	13.5
2	H <sub>2</sub> C=	4.31	28.5
2		18	18
3		3.43	-1
2	—O—	3.35	3.8
	Total	99.18	275.4

**Tableau (II.5) : Les contributions des groupements constituant le monomère (EHA) en énergie cohésive et en volume molaire.**

D'après les trois tableaux on peut calculer les paramètres de solubilité des trois constituants

$$\delta_{EHA} = \sqrt{\frac{64170}{206.5}} = 17.62 \text{ (} J^{1/2} \text{cm}^{-3/2} \text{)}$$

$$\delta_{TPGDA} = \sqrt{\frac{99180}{275.4}} = 18.97 \text{ (} J^{1/2} \text{cm}^{-3/2} \text{)}$$

$$\delta_{Darocur} = \sqrt{\frac{90000}{140}} = 25.35 \text{ (} J^{1/2} \text{cm}^{-3/2} \text{)}$$

Tableau récapitulatif :

<b>Constituants</b>	<b>Paramètre de solubilité</b> ( $J^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$ )
EHA	17.62
TPGDA	18.97
Darocure	25.35

**Tableau (II.6) : Donne les valeurs des paramètres de solubilité des constituants (EHA, TPGDA, Darocur) calculés par la méthode de FEDORS.**

Le tableau (II.7) présente le calcul détaillé du paramètre de solubilité des cinq réseaux, il est clair que ce paramètre augmente avec l'augmentation de la quantité de l'agent de réticulation utilisé pour la synthèse des différents réseaux de poly EHA/TPGDA. Cette augmentation est tout à fait normale puisque le paramètre de solubilité du TPGDA est un peu plus grand que celui du EHA. Il est tout à fait clair ici que le photoamorceur n'influe pas puisque ce dernier est présent avec la même concentration dans tous les réseaux

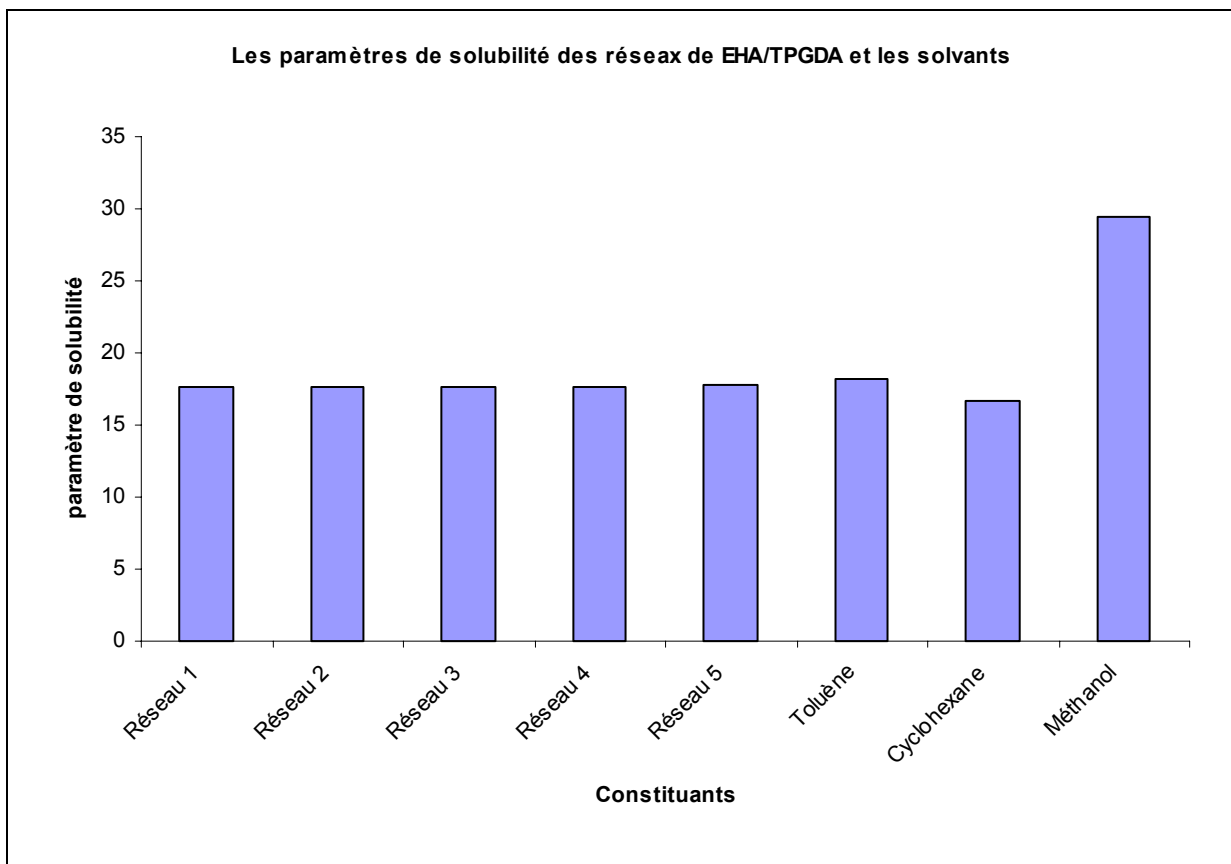
<b>Réseau de polymère</b>	<b>Le paramètre de solubilité du réseau</b> ( $J^{1/2}cm^{-3/2}$ )
<p><b>Réseau 1</b> (99.4wt. % EHA, 0.1wt.%, TPGDA, 0.5wt. %Darocur)</p>	$\delta_{réseau 1} = \sqrt{\frac{0.994(64170)+0.001(99180)+0.005(90000)}{0.994(206.5)+0.001(275.4)+0.005(140)}}$ $\delta_{réseau 1} = 17.66$
<p><b>Réseau 2</b> (99wt.%EHA, 0.5 wt. % TPGDA, 0.5wt. %Darocur)</p>	$\delta_{réseau 2} = \sqrt{\frac{0.99(64170)+0.005(99180)+0.005(90000)}{0.99(206.5)+0.005(275.4)+0.005(140)}}$ $\delta_{réseau 2} = 17.67$
<p><b>Réseau 3</b> (98.25 wt. % EHA, 1.25 wt. % TPGDA, 0.5 wt. %Darocur)</p>	$\delta_{réseau 3} = \sqrt{\frac{0.9825(64170)+0.0125(99180)+0.005(90000)}{0.9825(206.5)+0.0125(275.4)+0.005(140)}}$ $\delta_{réseau 3} = 17.68$
<p><b>Réseau 4</b> (97 wt. % EHA, 2.5 wt. %TPGDA, 0.5wt. % Darocur)</p>	$\delta_{réseau 4} = \sqrt{\frac{0.97(64170)+0.025(99180)+0.005(90000)}{0.97(206.5)+0.025(275.4)+0.005(140)}}$ $\delta_{réseau 4} = 17.70$
<p><b>Réseau 5</b> (94.5 wt. % EHA, 5 wt. % TPGDA, 0.5 wt. %Darocur)</p>	$\delta_{réseau 5} = \sqrt{\frac{0.945(64170)+0.05(99180)+0.005(90000)}{0.945(206.5)+0.05(275.4)+0.005(140)}}$ $\delta_{réseau 5} = 17.75$

**Tableau (II.7): Le calcul détaillé des paramètres de solubilité des cinq réseaux EHA/TPGDA.**

<b>Solvant</b>	<b>Le paramètre de solubilité</b> ( $J^{1/2}cm^{-3/2}$ )
Toluène	18.25
Cyclohexane	16.7
Méthanol	29.5

**Tableau (II.8) : Les paramètres de solubilité des solvants utilisés au cours des expériences.**

Le tableau (II.8) présente les paramètres de solubilité des solvants qui ont été utilisés pour effectuer les expériences au laboratoire. Ces paramètres ont été directement tirés de la littérature. Une simple remarque peut être faite sur les valeurs qui sont rapprochées dans le cas du toluène et du cyclohexane alors que le méthanol prend une valeur plus grande. Le méthanol peut former des liaisons hydrogène, ce qui n'est pas le cas dans le toluène et le cyclohexane.



**Figure (II.24) : Paramètres de solubilité des différents réseaux et les solvants.**



### 3.1. La solubilité :

La solubilité n'est autre que le carré de la différence entre le paramètre de solubilité du polymère et celui du solvant comme le montre l'équation (II.4).

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

Avec :  $\delta_p$  est le paramètre de solubilité du polymère.

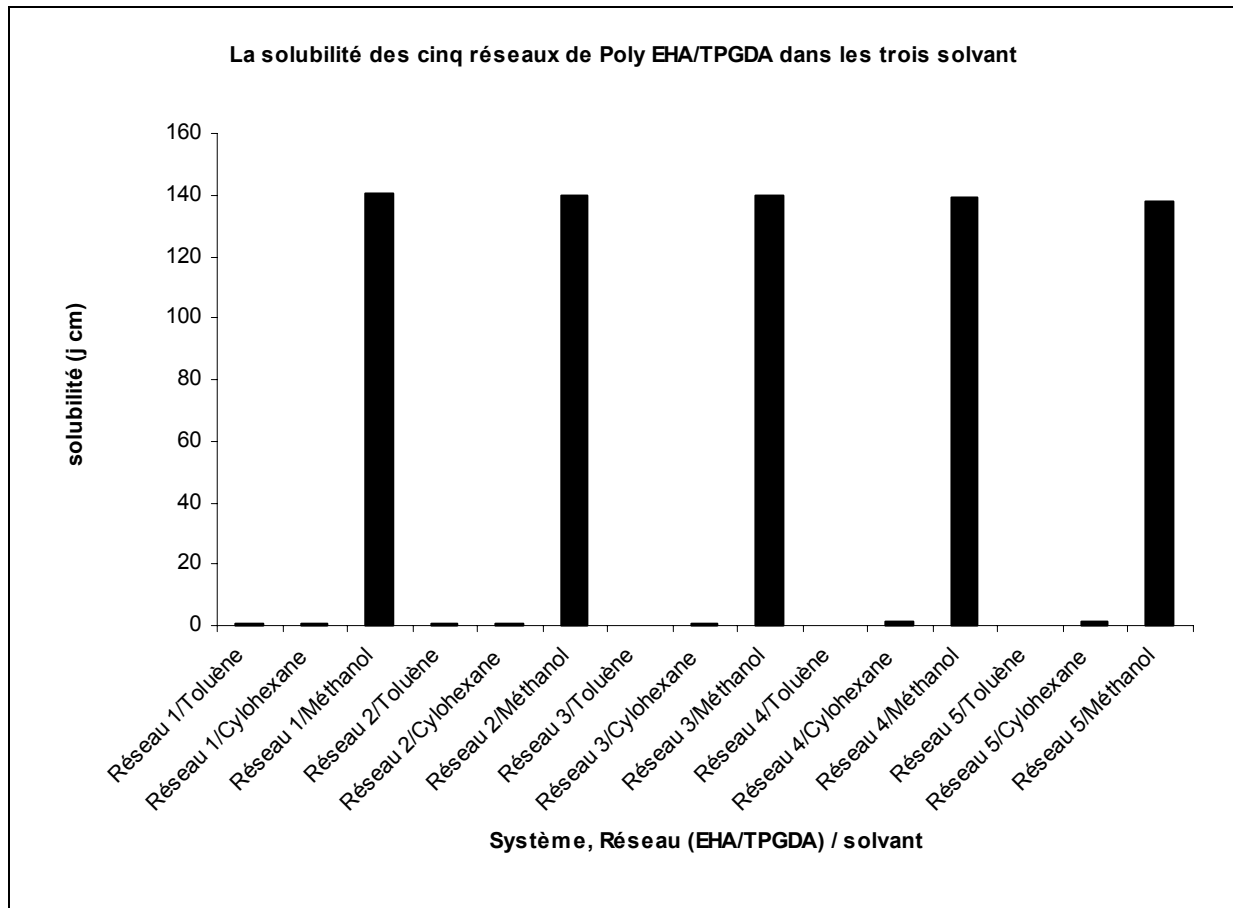
$\delta_s$

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

En utilisant l'équation (II.4) dans le calcul de la solubilité d'un réseau donné dans un solvant donné on peut dresser le tableau (II.9) des valeurs :

	Toluène	Cyclohexane	Méthanol
Réseau 1	0.3481	0.9216	140.18
Réseau 2	0.3364	0.9409	139.94
Réseau 3	0.3249	0.9604	139.71
Réseau 4	0.3025	1	139.24
Réseau 5	0.25	1.1025	138.06

**Tableau (II.9) : La solubilité de chacun des cinq réseaux dans un solvant donné.**



**Figure (II.25): Solubilité des systèmes réseau / solvant.**

### 3.2. Interprétation des résultats théoriques :

D'après le tableau 4, le paramètre de solubilité du TPGDA trouve une valeur intermédiaire entre celle du EHA et du darocur mais qui est plus au moins proche de celle du EHA. Le paramètre de solubilité du photoamorceur, comme on peut le voir sur le tableau (II.6), influe de la même manière sur le paramètre de solubilité des cinq réseaux puisqu'il est présent avec le même pourcentage en masse dans tous les réseaux. L'influence majeure est celle du TPGDA puisqu'il a une valeur supérieure à celle du EHA et en changeant de concentration d'un réseau à l'autre, On a l'augmentation de la quantité de l'agent réticulant qui fait croître sensiblement la valeur du paramètre de solubilité du réseau : il passe d'une valeur de  $17.66 \text{ (} J^{1/2} \text{cm}^{-3/2} \text{)}$  pour une concentration de 0.1 wt.% en TPGDA à une valeur de 17.75 wt.% pour une concentration maximale de 5 wt.% en TPGDA.

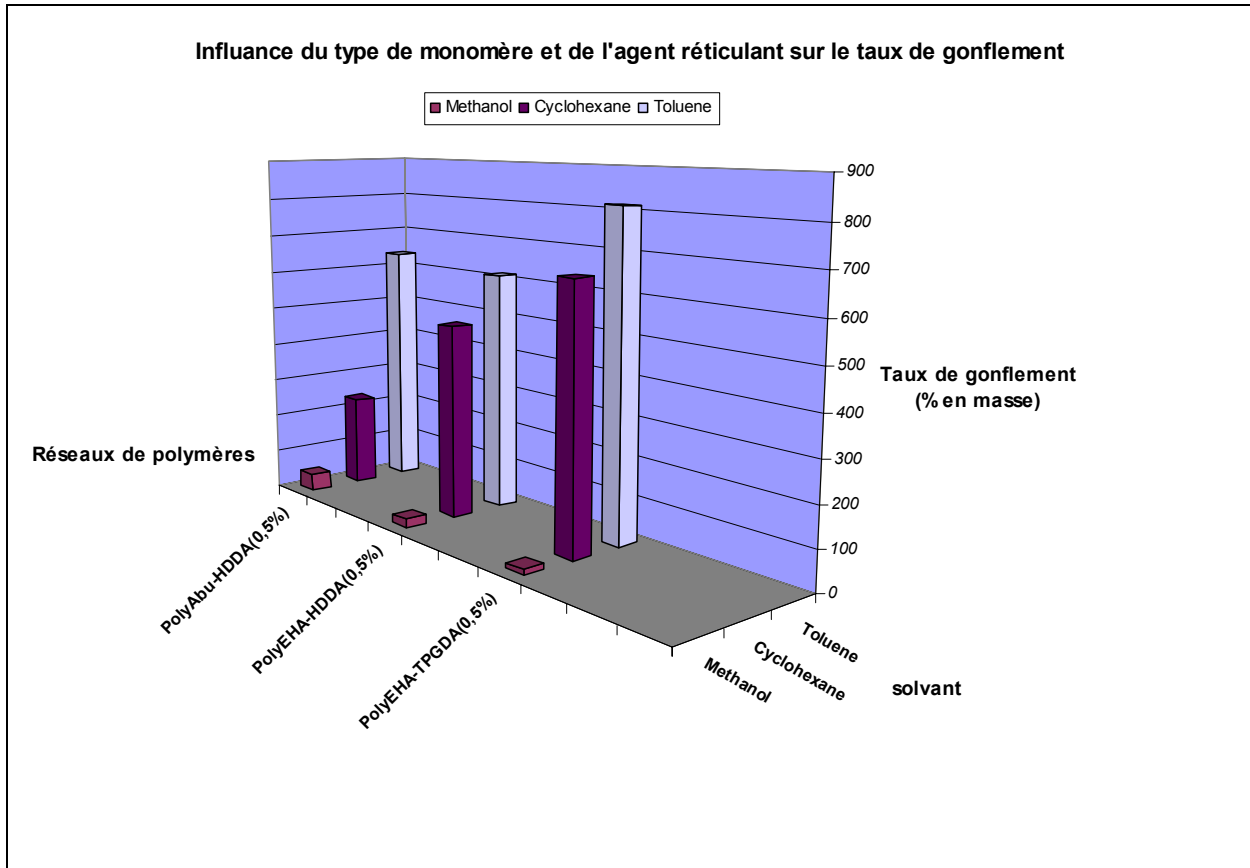
En faisant une analyse de la solubilité pour chaque solvant à part on a :

Dans le toluène : Les valeurs de la solubilité sont très petites et s'approchent du zéro donc on peut prévoir une bonne miscibilité entre le toluène et les réseaux utilisés. Le calcul indique une valeur de  $0.3481(J\text{ cm}^{-3})$  dans le cas du réseau 1 et des valeurs plus petites pour les réseaux 2, 3 et 4 tandis que le réseau 5 prend une valeur de  $0.25(J\text{ cm}^{-3})$ . Donc on peut remarquer qu'il y'a une diminution de la solubilité qui est due à une augmentation de la concentration de l'agent de réticulation dans la synthèse des réseaux.

Dans le cyclohexane : La solubilité prend des valeurs plus grandes que celle trouvée dans le cas du toluène, elle est de  $0.9216(J\text{ cm}^{-3})$  dans le cas du réseau 1 et augmente avec un incrément de  $0.02(J\text{ cm}^{-3})$  pour atteindre une valeur de  $1.0125(J\text{ cm}^{-3})$  dans le cas du réseau le plus dense.

Dans le méthanol : Les valeurs prédites par le calcul théorique sont des valeurs extrêmement élevées par rapport a ceux du toluène et du cyclohexane. Le réseau 1 prend la valeur la plus grande  $140.18(J\text{ cm}^{-3})$  et qui diminue au fur et à mesure que la quantité du TPGDA augmente dans le réseau pour atteindre une valeur de  $138.06(J\text{ cm}^{-3})$  dans le réseau 5.

#### **4. Influence de la chimie et la taille de la molécule sur le taux de gonflement :**



**Figure (II.26): Taux de gonflement des réseaux Poly (ABu/0.5 wt. % HDDA), Poly (EHA/0.5wt.% HDDA) et Poly (EHA/ 0.5 wt. % TPGDA) dans le toluène, cyclohexane et méthanol.**

La figure (II.26) présente le taux de gonflement (% en masse) de trois réseaux différents ABu/HDDA, EHA/HDDA et EHA/TPGDA [3,4,5] dont les quelle le pourcentage en masse de l'agent réticulant est de 0.5, la méthode de synthèse est la même que celle utilisée pour les réseaux étudiés et décritsauparavant, c'est-à-dire une synthèse radicalaire photoamorcé par UV en présence d'un photoamorceur (darocur) présent avec une même quantité de 0.5% en masse dans tous les réseaux. On peut remarquer sur ce diagramme que lorsqu'on a changé le monomère qui été au début (ABu) par (EHA), le taux de gonflement dans le cyclohexane a doublé en passant de 233% à 496% donc on voit clairement que la nature chimique de la molécule monomère engendre des variations dans le taux de gonflement. Dans le deuxième cas on a changé l'agent réticulant le (HDDA) par le (TPGDA) en jouant sur la nature chimique et la taille de l'agent réticulant :ce qui a

engendré une augmentation de 200% dans le taux de gonflement du nouveau réseau dans le toluène et le cyclohexane.

### **5.Conclusion :**

Ce chapitre présente le noyau de ce travail puisqu'il traite toute la partie expérimentale qui a été faite au laboratoire. En premier lieu on a donné une description bien détaillée de la méthode de synthèse des réseaux. Ces réseaux sont à base des groupements acryliques qui ont un comportement robuste contre la dégradation et dotés de propriétés optiques très performantes. L'élaboration a été faite par photopolymérisation radicalaire sous UV, toutefois en tient à préciser que c'est une polymérisation en masse qui a été adoptée puisque cette dernière est réputée donner des matériaux avec une pureté très élevée et un taux de polymérisation très élevé avec la grande réactivité des groupements acryliques.

Les résultats de gonflement des cinq réseaux dans les trois solvants ont révélé le même comportement qui a été prédit, un très bon gonflement dans le toluène, un assez bon gonflement dans le cyclohexane et un très mauvais gonflement dans le cas du méthanol donc d'un point de vue interactionnel, les molécules du réseau sont plus favorisées dans le cas du méthanol que ceux des molécules du réseau avec le solvant, le contraire est vrai dans le cas du toluène et le cyclohexane.

Le taux de réticulation influe énormément sur le taux de gonflement puisque l'augmentation de la quantité d'agent réticulant dans la solution de départ confère un caractère dur et dense au réseau après la synthèse qui diminue le taux de gonflement de ce dernier dans les solvants isotropes.

D'après les études faites auparavant [3-5,56-58] le changement de la taille de l'agent de l'agent réticulant qui est par fois appelé « espaceur » ou bien de petite modification dans la chimie des molécules influe sur le taux de gonflement puisque ce dernier dépend énormément de l'espace entre les points de jonction et de l'interaction qui peut se produire entre les monomères et les molécules du solvant.

Les paramètres de solubilité calculés théoriquement par la méthode de FEDORS prévoient la solubilité d'un réseau donné dans un solvant donné d'une manière qualitative. Un petit problème peut apparaître, concernant la diminution de la solubilité pour les réseaux les plus denses ceci est dû à la théorie qui est appliquée dans le cas des polymères linéaires ou enchevêtrés mais pas aux réseaux réticulés dont les propriétés mécaniques sont restreintes en vertu de l'élasticité. Donc si le paramètre de solubilité du solvant est très proche à celui de l'agent réticulant ce problème peut apparaître.

## 1. Phénomène de diffusion de la matière:

### 1.1. Introduction :

D'un point de vue phénoménologique les processus de diffusion, et plus généralement de migration atomique, peuvent être abordés de deux façons ; d'une manière assez formelle, selon les nombreuses lois d'écoulement en physique, ou bien d'une manière systématique grâce à la thermodynamique des processus irréversibles, qui justifie des expressions utilisées dans la démarche [59].

La diffusion des molécules ou des atomes est due à l'effet d'osmose provoqué par un gradient de concentration qui existe dans la solution ou bien dans un système fluide ou même dans un solide, car on peut parler d'une diffusion d'électron à l'intérieur d'un solide en présence de défauts ponctuels. La diffusion des molécules a pour but principal est d'homogénéiser la concentration de cette matière dans le système.

En 1855 Fick a établi une loi qui fait intervenir une certaine proportionnalité entre le flux de particules diffusées et le gradient de concentration [60].

$$j = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (\text{III.1})$$

$D$  : est appelé coefficient de diffusion ou diffusivité

Le flux est exprimé en nombre de particules ou de moles traversant l'unité d'aire par unité de temps. Il s'ensuit que  $D$  a pour dimension  $L^2 T^{-1}$ , il est généralement exprimé en  $cm^2 s^{-1}$ , ou en  $m^2 s^{-1}$ , cette loi dite loi de Fick, elle est formellement identique à la loi de Fourier pour le transfert de la chaleur [60].

$$q = -k \frac{\partial T}{\partial x} \quad (\text{III.2})$$

$k$  : est la conductivité thermique.

A partir de loi de Fick exprimé par l'équation (III.1), et en considèrent un régime non permanent des particule et en opérant des éléments de volume et de temps en obtient la seconde loi de Fick exprimé par l'équation (III.3).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (\text{III.3})$$

Cette équation a été démontré par EINSTEIN en 1905 en expliquant le phénomène de diffusion par le mouvement Brownien des particules qui a été vérifier expérimentalement par PERRIN en 1909 et qui a reçu en suite le pris Nobel pour ces travaux qui on prouver la nature atomique de la matière.

IL existe des expressions analytiques pour les solutions de l'équation (III.3) qui diffèrent suivant les conditions initiales et aux limites du problème. Ces solutions expriment la forme et le profil de diffusion  $C(x,t)$  et permettent de calculer le coefficient de diffusion à partir des profils expérimentaux [61].

### **1.2. LA diffusion de petites molécules dans une matrice de polymère :**

La diffusion de petites molécules de solvants dans une matrice de polymère est fonction de la structure de la matrice de polymère et du pénétrant. L'aspect de structure évoquer ici introduit bien évidemment la structure chimique, la morphologie, les défauts, Les phases cristallin et leurs orientations. Par exemple, la phase cristalline dans un polymère a une tendance a ne pas laissez pénétré les molécules de solvant de manière simple puisqu'ils les chaînes forme des zone de densité élevés. Dans le cas des polymère amorphe la diffusion est un peut lente dans le cas ou les lamelle sont orienté de manière perpendiculaire a la direction de diffusion des molécules de solvant.

Le comportement de diffusion du pénétrant peut être classé on trois catégories qui sont argumentés par deux paramètres, la relaxation des chaînes et la vitesse de diffusion du pénétrant à l'intérieur de la matrice de polymère.

Le premier cas est généralement référé à la diffusion Fickienne, dans ce cas la vitesse de diffusion est très faible par rapport au processus de relaxation



des chaînes. Ce comportement est observé dans le cas des polymères ayant une faible température de transition vitreuse.

Le deuxième cas peut être mis en évidence lorsque la vitesse de diffusion des particules est plus rapide que celle du processus de relaxation des chaînes de polymères. Le comportement qui dévie de ces deux cas précédemment décrits est classé en troisième position qui fait intervenir les deux processus pour expliquer le phénomène de diffusion [62].

## **2. Exploitation des résultats expérimentaux par un modèle mathématique :**

Après avoir tracé les courbes décrivant la cinétique de gonflement des réseaux de polymères dans les solvants isotropes, nous allons essayer de faire un calcul théorique de ces courbes et ceci en utilisant un modèle mathématique tirée directement de la littérature [62.63]. Ce modèle est appliqué dans le cas des polymères, les copolymères ainsi que les polymères chargés pour décrire le type de diffusion que peut adopter le solvant et tirer de là des informations sur la structure du polymère et les interactions polymère/ solvant.

La courbe caractérisant la cinétique de diffusion du solvant à l'intérieur de la matrice de polymère peut être exprimée par deux équations la première suit une loi de puissance et l'autre c'est une exponentielle.

### **2.1. Le modèle mathématique :**

Pour déterminer la nature de la diffusion que les molécules adoptent pour pénétrer à l'intérieur des réseaux de polyEHA/TPGDA, on a fait un calcul théorique à partir des données expérimentales.

La portion de la courbe pour la quelle on a  $\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) < 0.6$ , peut être traitée et calculée par l'équation (III.4).

$$\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = k_1 t^n \quad \text{(III.4)}$$

Où

$M_t$  : est la masse du solvant qui a pénétré à l'intérieur du réseau à l'instant  $t$ .

$M_\infty$  : est la masse du solvant à l'équilibre.

D'où, «  $k_1$  » est une constante caractéristique du réseau de polymère et «  $n$  » est un exposant qui décrit le mécanisme de transport du solvant dans le réseau. Dans le cas où ( $n=0.5$ ) on a une diffusion Fickienne qui est plus petite que le processus de relaxation. Dans ce cas le système est contrôlé par le phénomène de diffusion. Dans le cas où  $n=1$  on a le processus de relaxation des chaînes qui dominant. En dernier lieu on trouve le cas où ( $n=0.5 - 1.0$ ) qui décrit le cas où les processus de relaxation et de diffusion sont comparables [65].

Les constantes «  $k_1$  » et «  $n$  » sont obtenues par la courbe qui fait intervenir le tracé de  $\ln\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right)$  en fonction de  $\ln(t)$  à partir des données expérimentales. «  $n$  » est la pente et «  $k_1$  » représente l'intersection de la courbe avec l'axe des ordonnées.

La portion de la courbe pour la quelle on a  $\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) > 0.6$ , a été obtenue par l'équation (III.5).

$$\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = 1 - A \exp(-k_2 t) \quad \text{(III.5)}$$

Où

$A$  : est une constante

$k_2$  : est une constante représentant la relaxation.

$A$  et  $k_2$  sont obtenus à partir de la courbe  $\left(1 - \left(\frac{M_t}{M_\infty}\right)\right)$  en fonction de  $(t)$

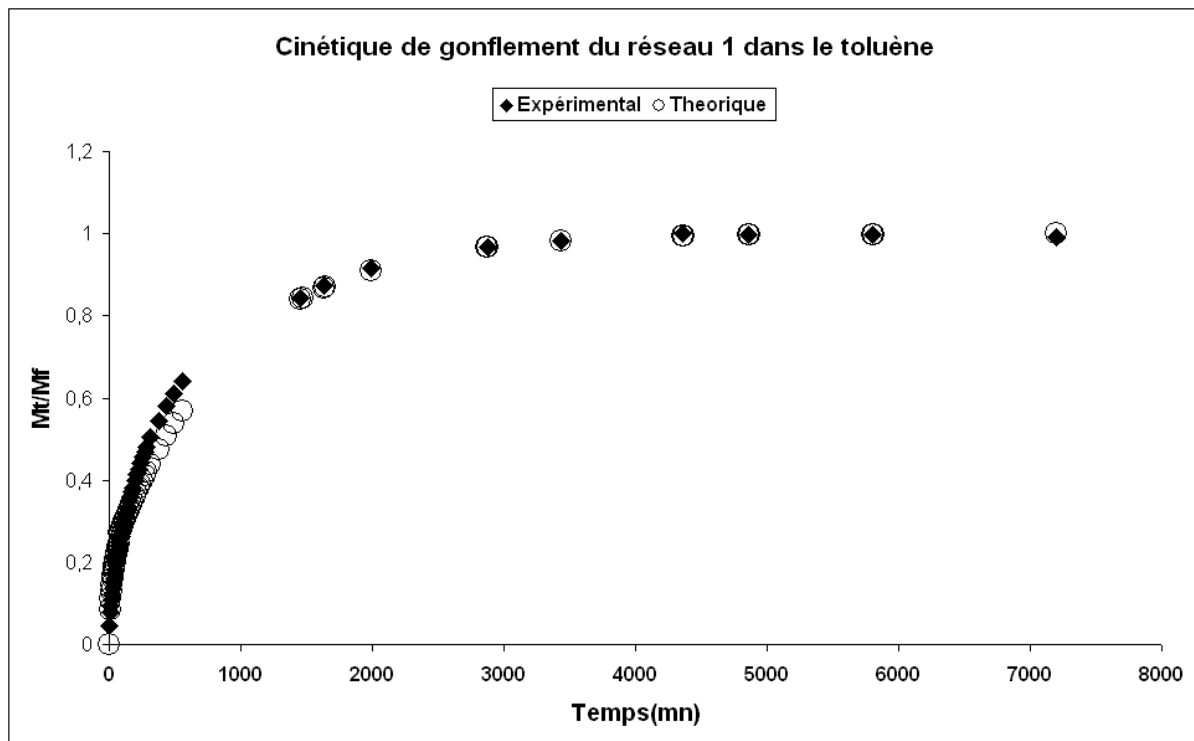
pour des temps supérieurs à ceux correspondant à  $\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = 0.6$

## 2.2. Résultats et discussions :

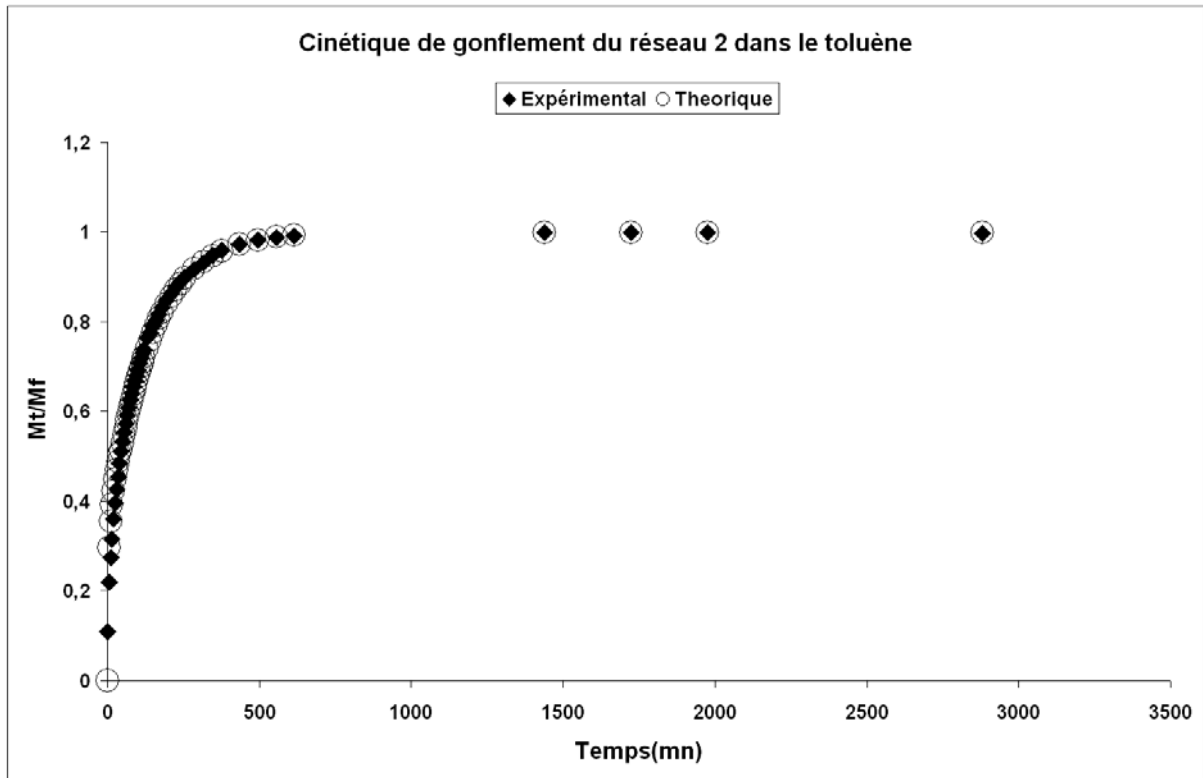
Les différents résultats de calcul et d'ajustement des données expérimentales avec les modèles cités précédemment sont présentés dans les figures (III.1 – III.15).

Le tableau (III.1) est introduit à la fin de ce paragraphe pour donner une idée sur le changement des différentes constantes issues de la méthode d'ajustement adoptée à partir du modèle décrit précédemment.

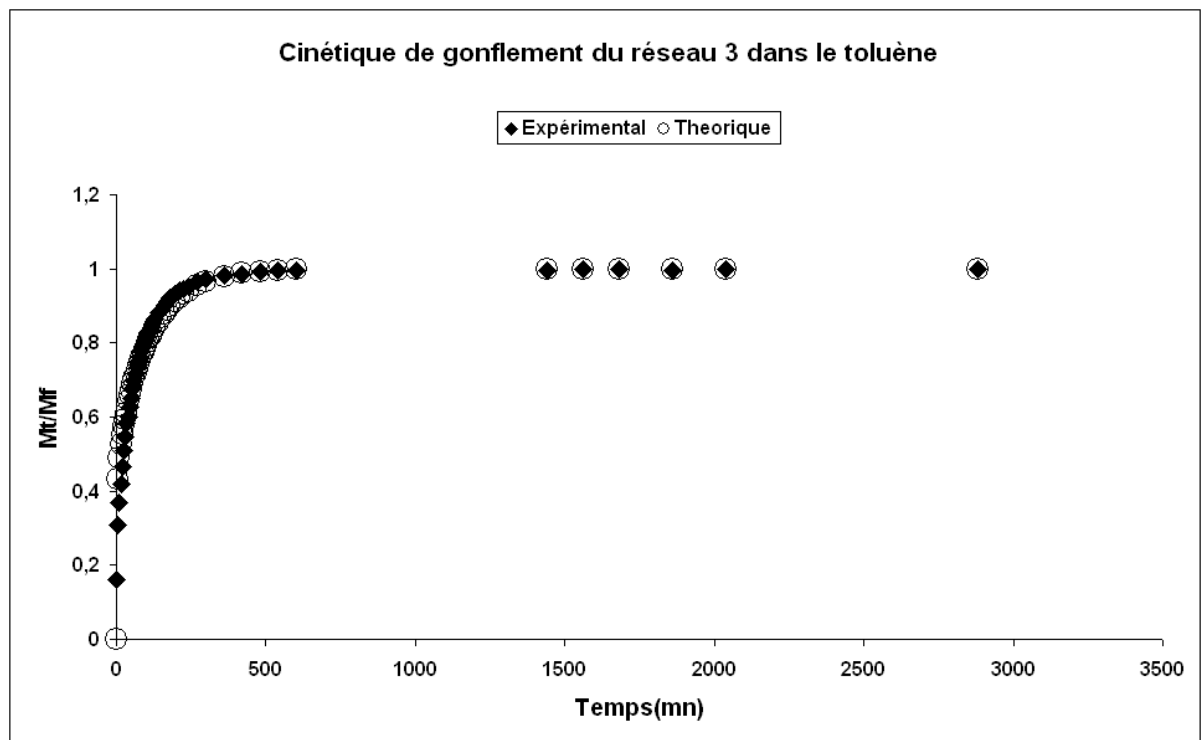
### - Dans le Toluène :



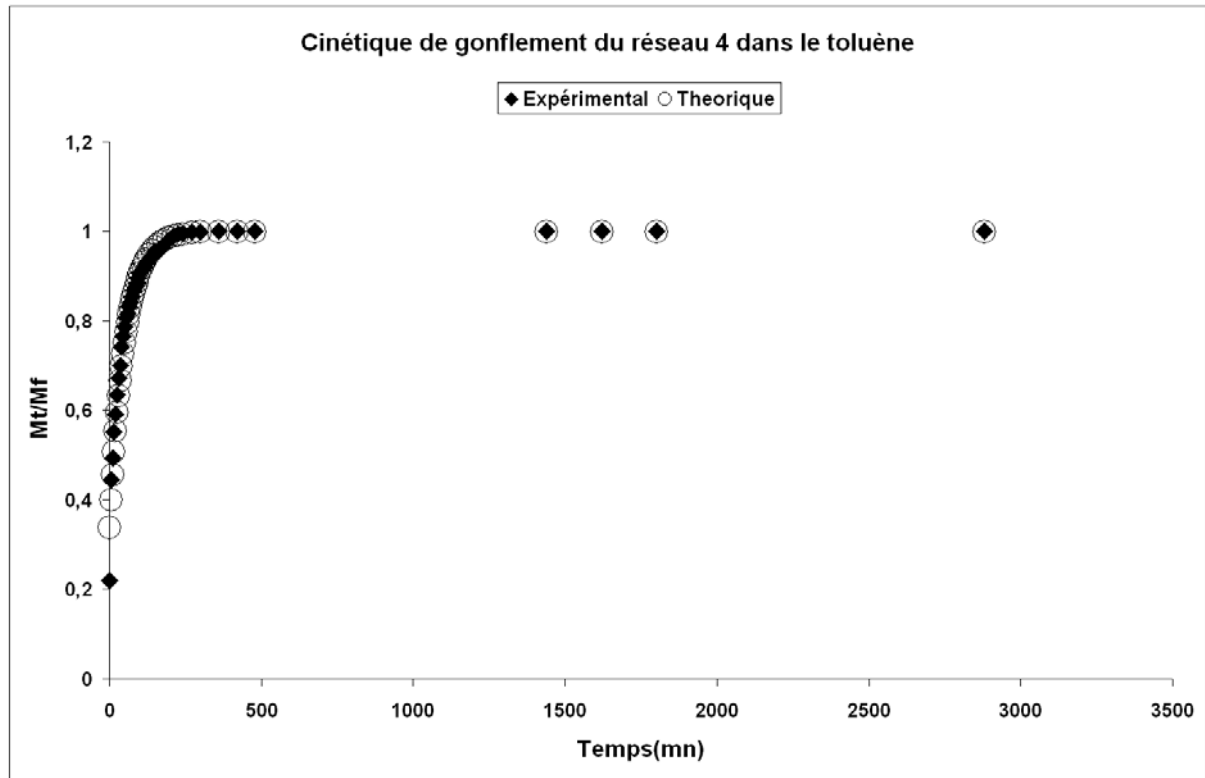
**Figure (III.1) : Cinétique de gonflement du réseau 1 dans le toluène ; courbes théorique et expérimental.**



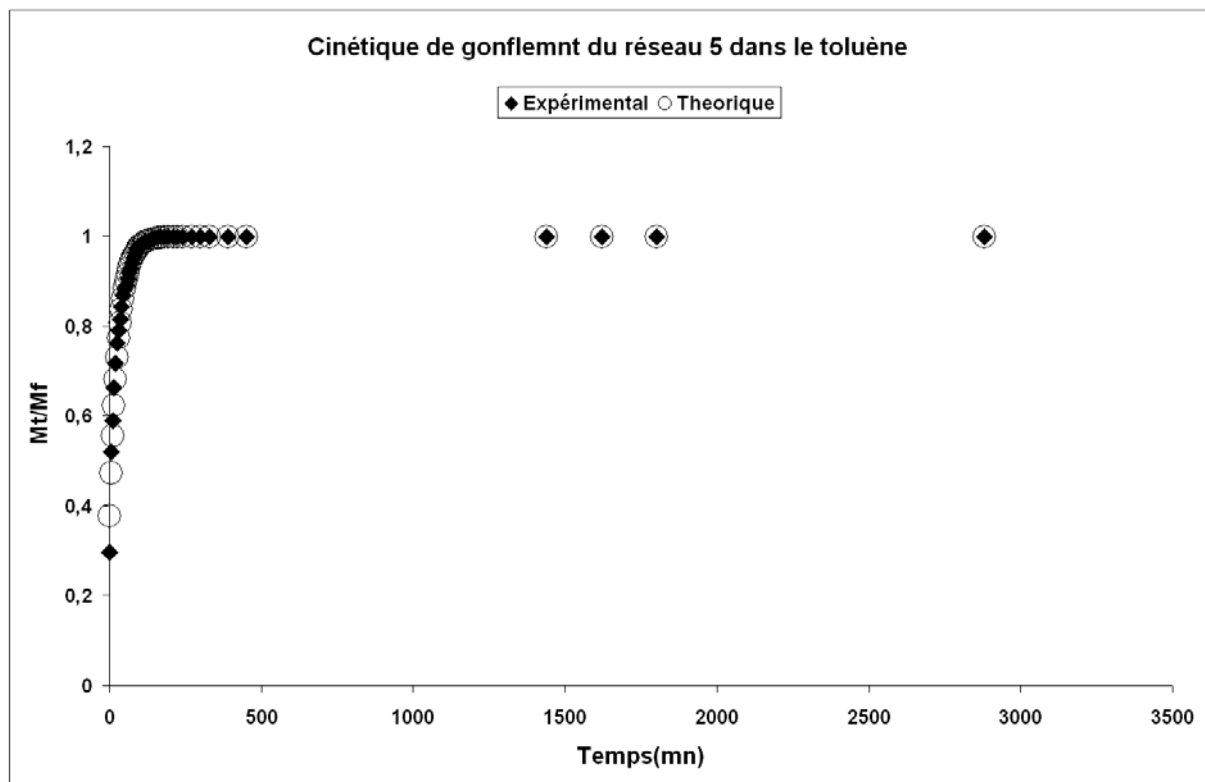
**Figure (III.2) : Cinétique de gonflement du réseau 2 dans le toluène ; courbes théorique et expérimental.**



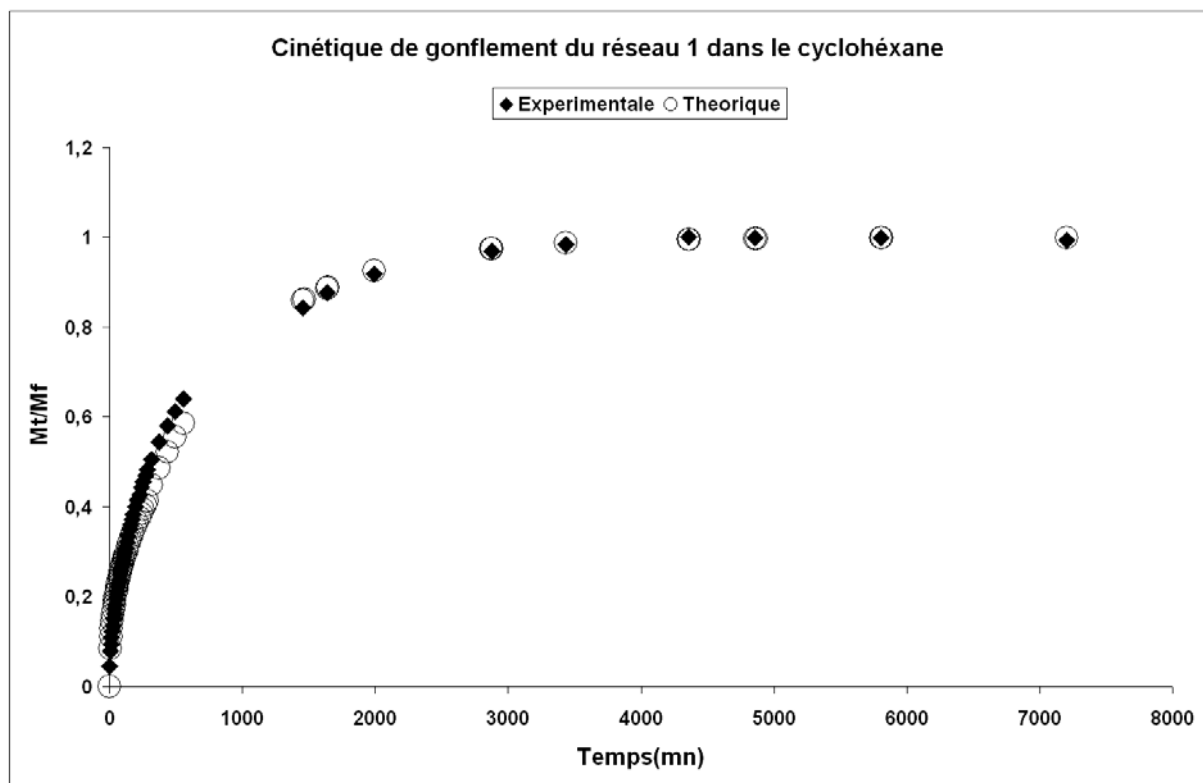
**Figure (III.3) : Cinétique de gonflement du réseau 3 dans le toluène ; courbes théorique et expérimental.**



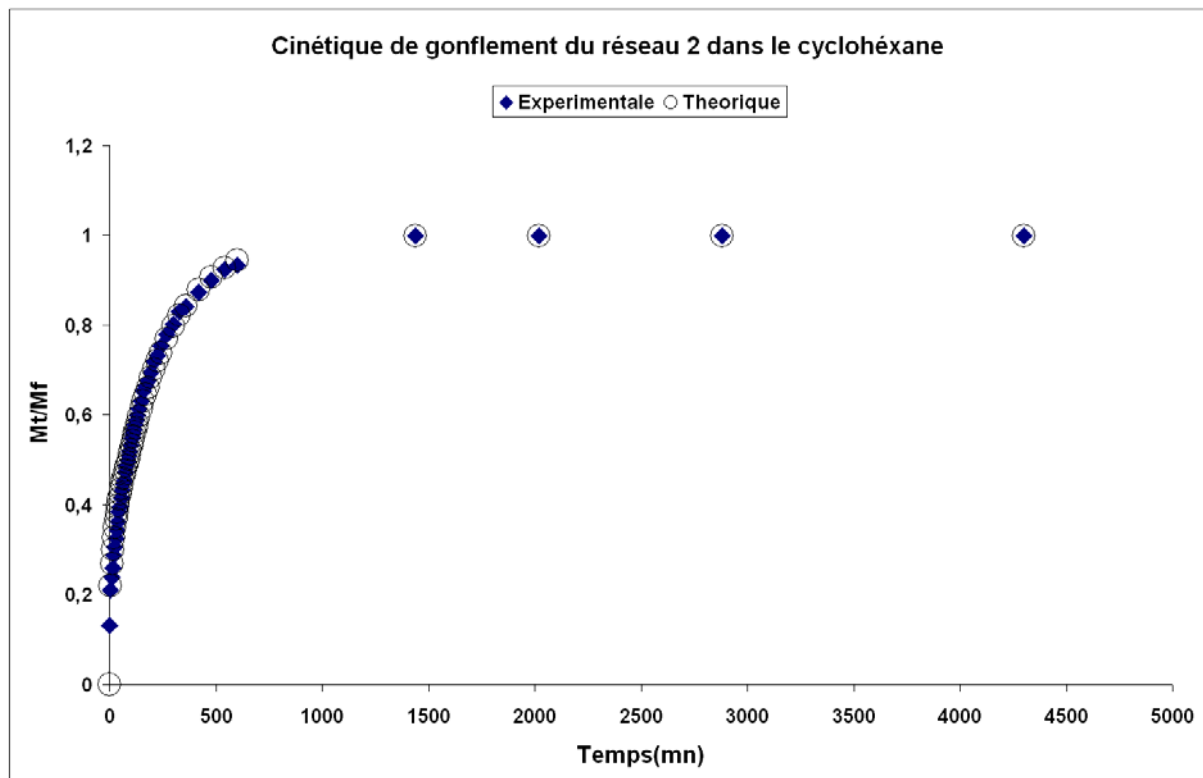
**Figure (III.4) : Cinétique de gonflement du réseau 4 dans le toluène ; courbes théorique et expérimental.**



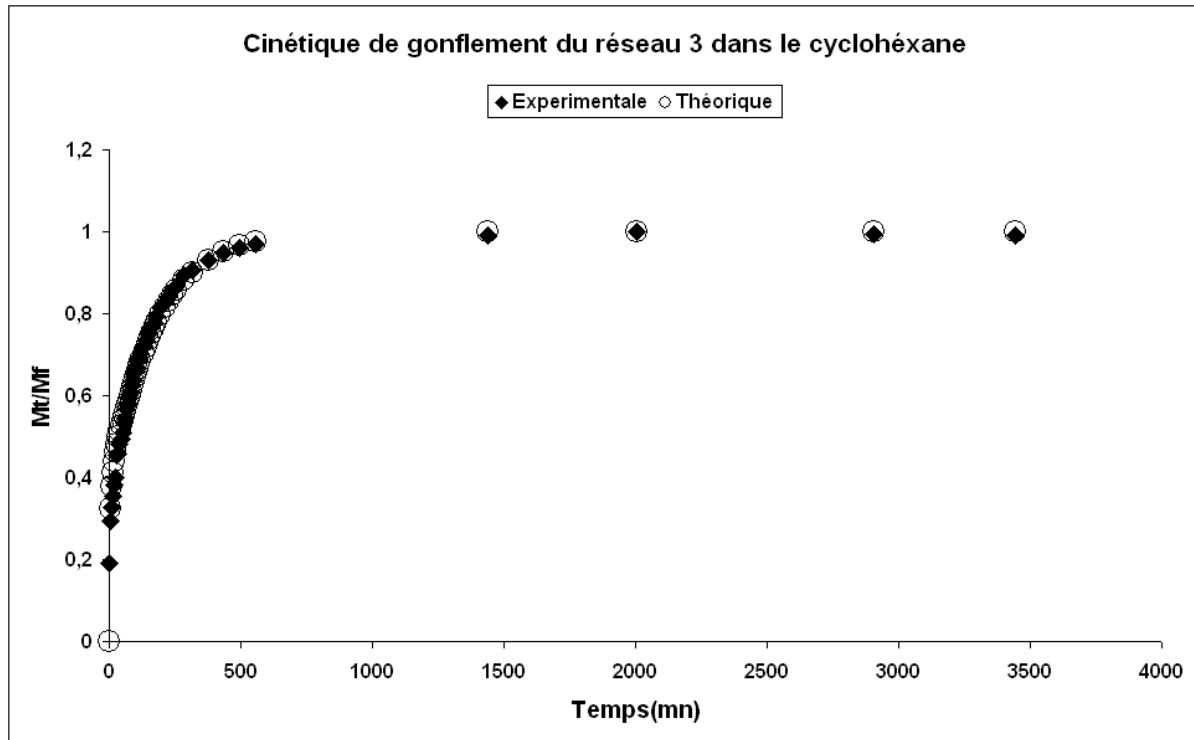
**Figure (III.5) : Cinétique de gonflement du réseau 5 dans le toluène ; courbes théorique et expérimental.**

**-Dans le cyclohexane :**

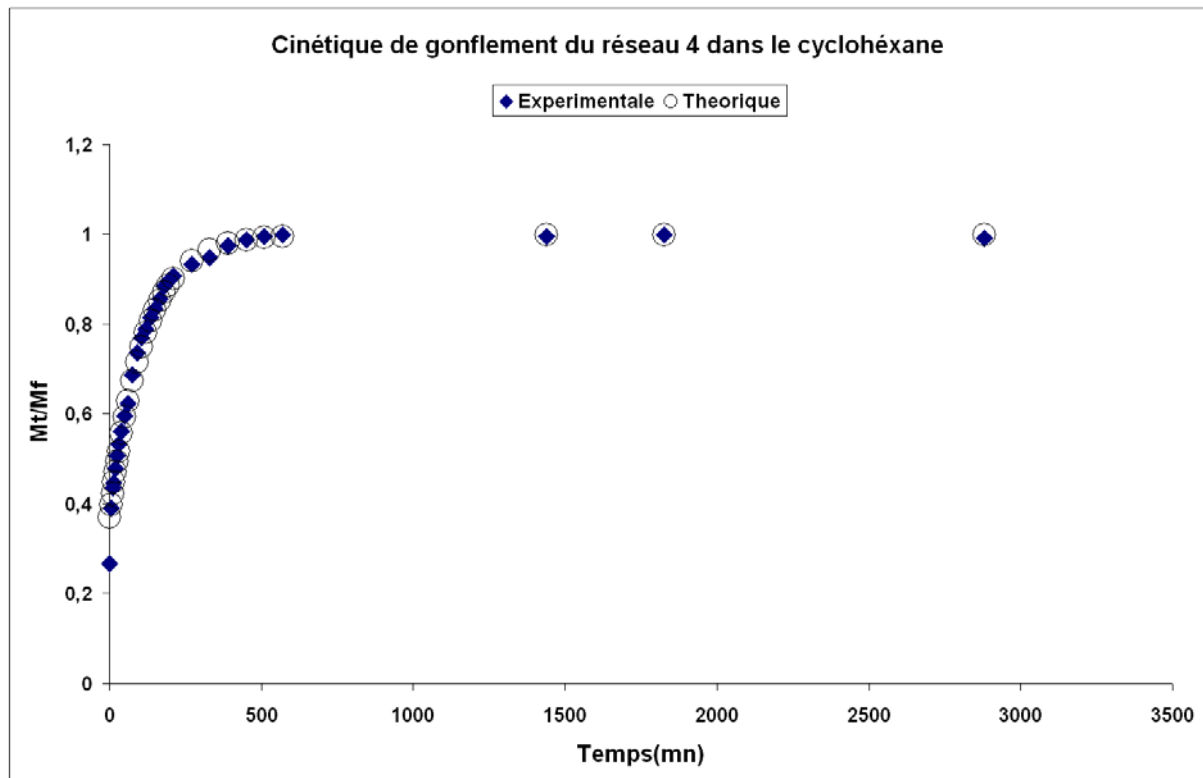
**Figure (III.6) : Cinétique de gonflement du réseau 1 dans le cyclohexane ; courbes théorique et expérimental.**



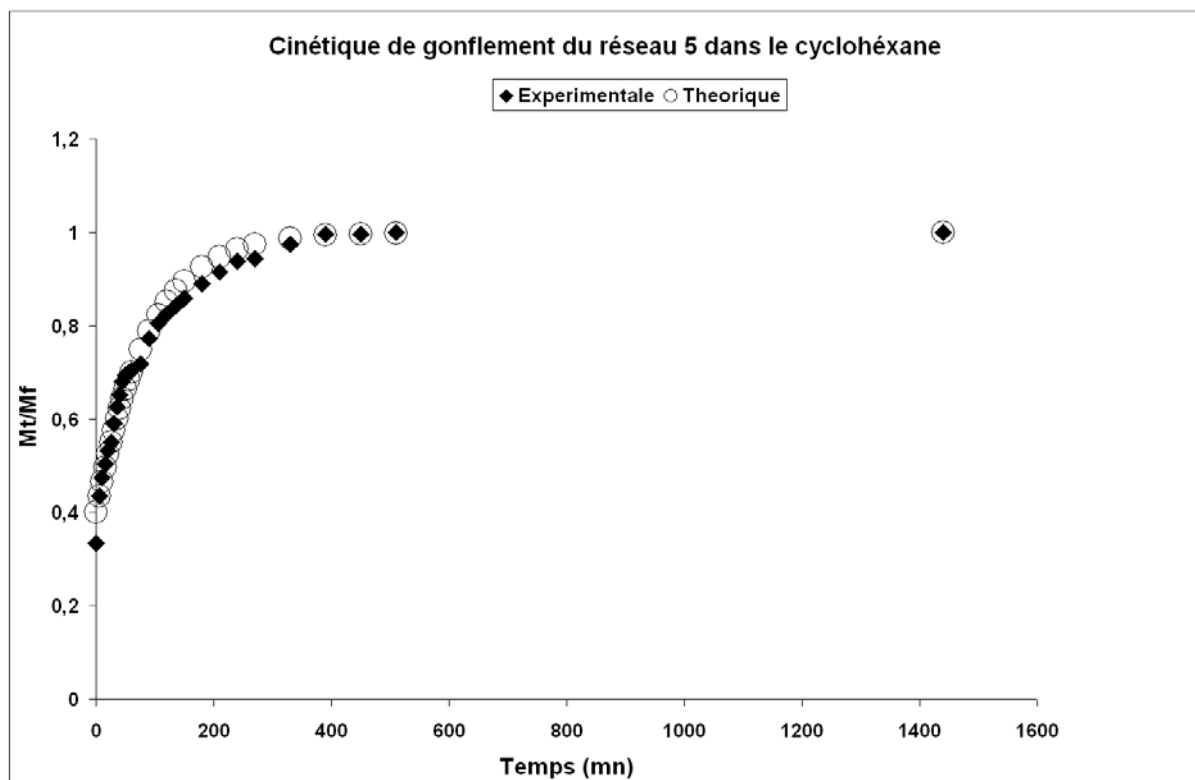
**Figure (III.7) : Cinétique de gonflement du réseau 2 dans le cyclohexane ; courbes théorique et expérimental.**



**Figure (III.8) : Cinétique de gonflement du réseau 3 dans le cyclohexane ; courbes théorique et expérimental.**

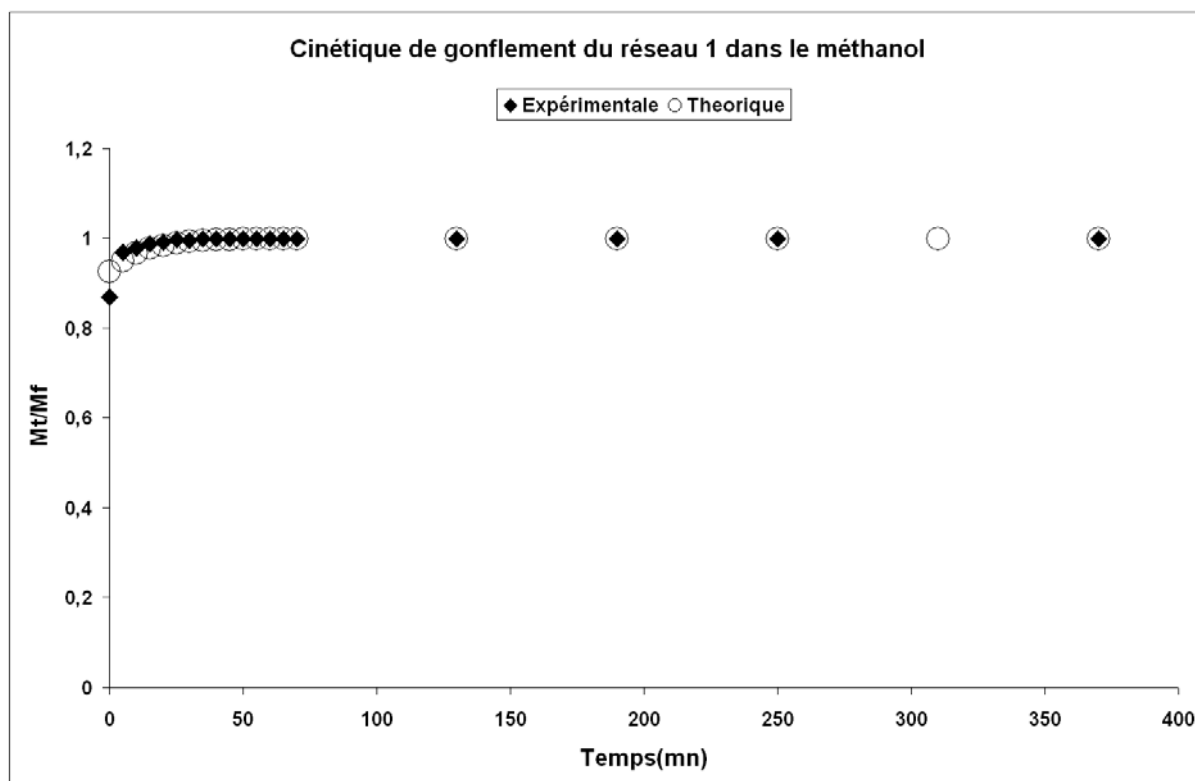


**Figure (III.9) : Cinétique de gonflement du réseau 4 dans le cyclohexane ; courbes théorique et expérimental.**



**Figure (III.10): Cinétique de gonflement du réseau 5 dans le cyclohexane ; courbes théorique et expérimental.**

**-Dans le méthanol :**



**Figure (III.11): Cinétique de gonflement du réseau 1 dans le méthanol ; courbes théorique et expérimental.**



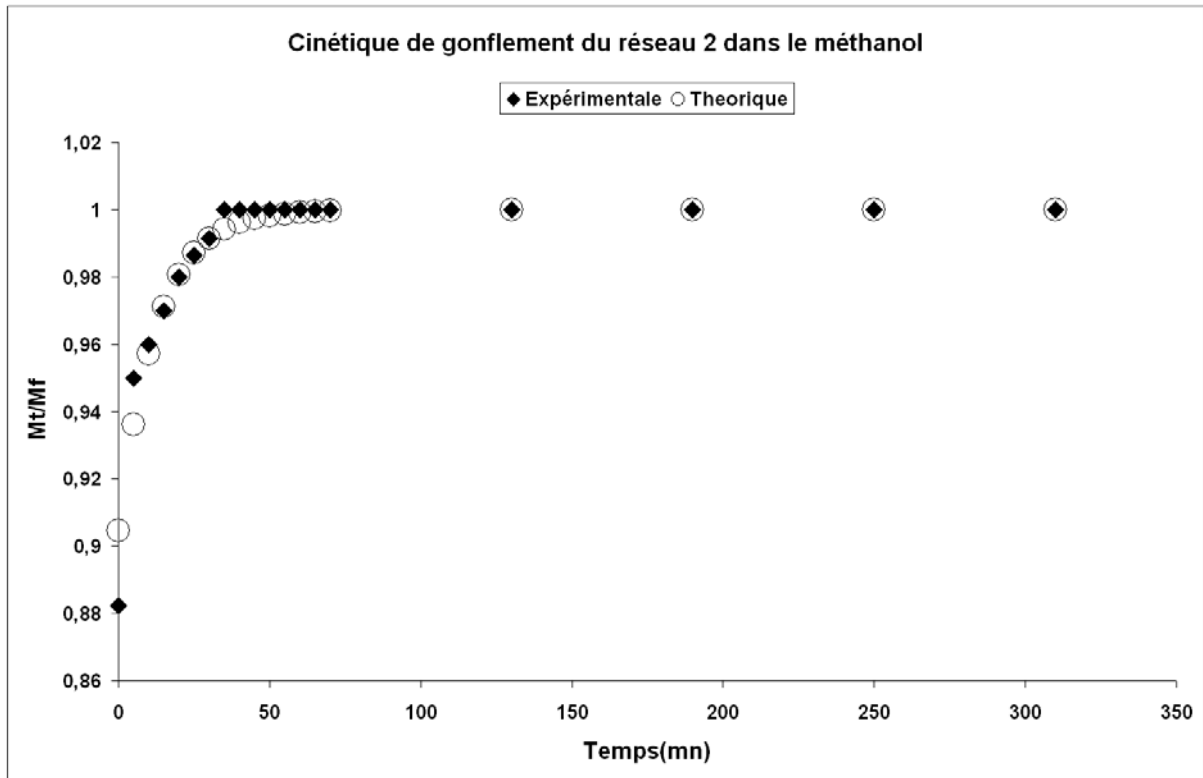


Figure (III.12): Cinétique de gonflement du réseau 2 dans le méthanol ; courbes théorique et expérimental.

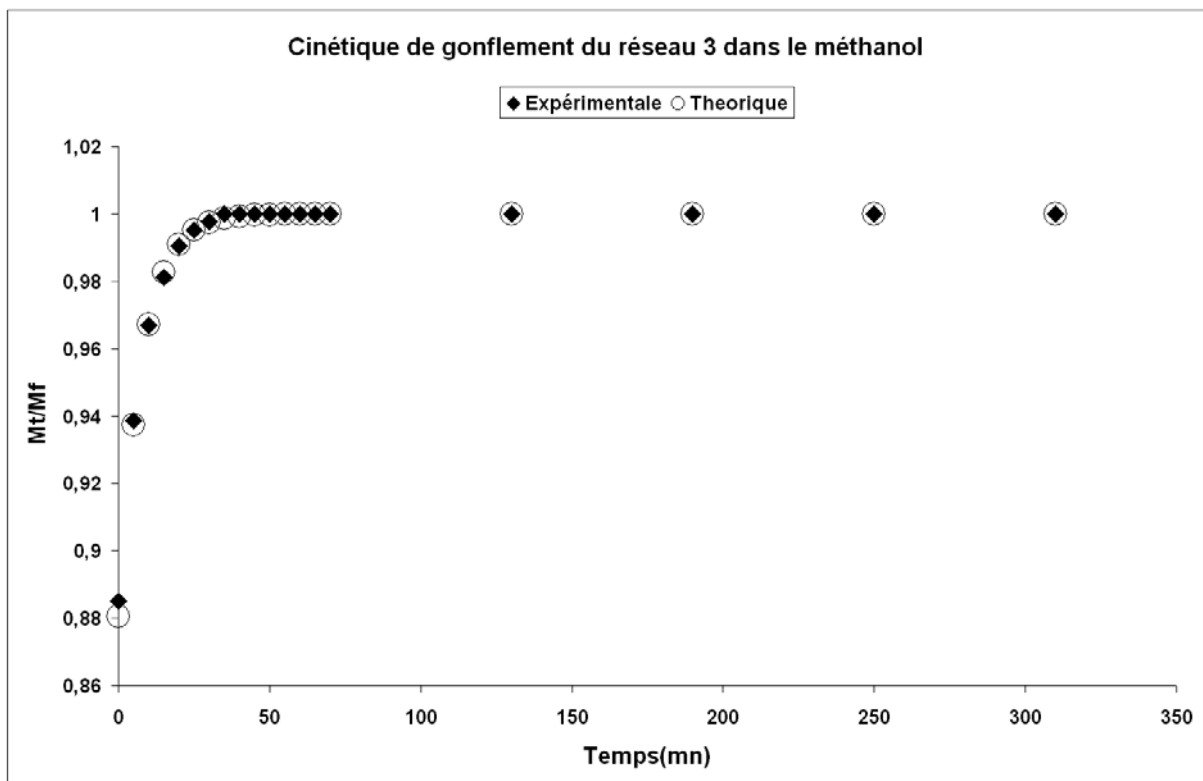
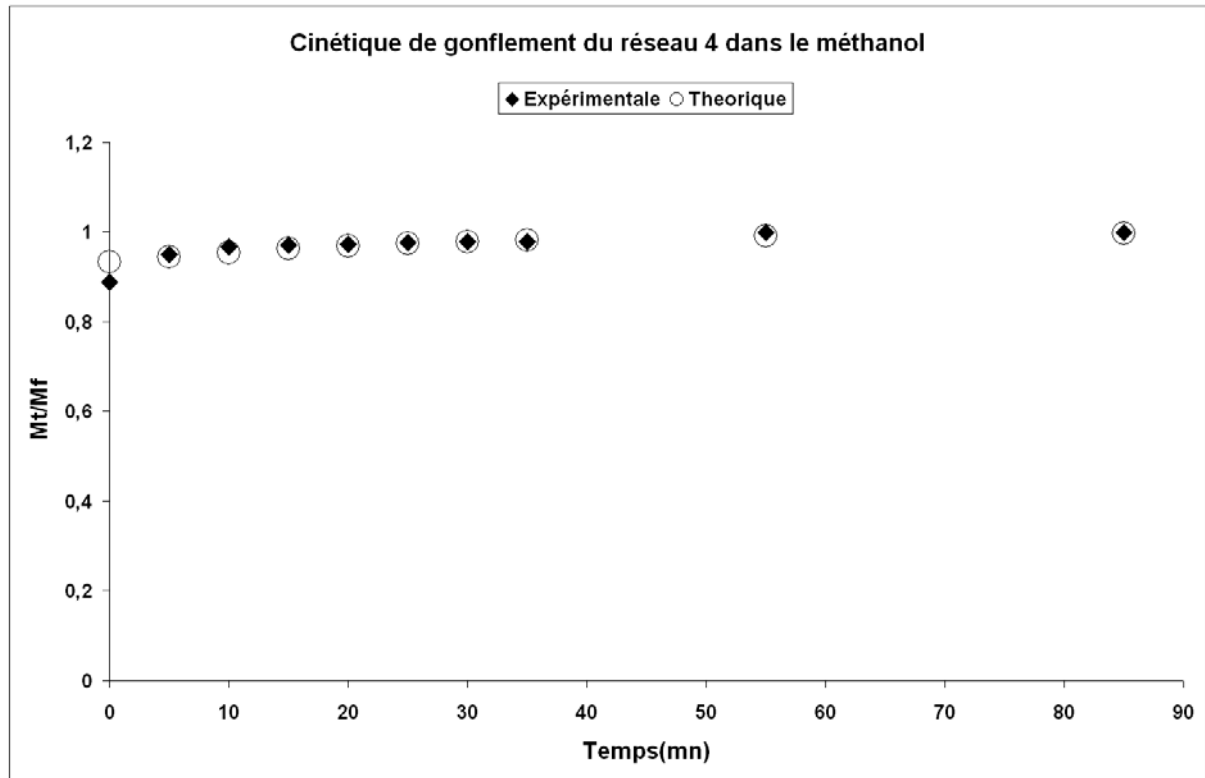
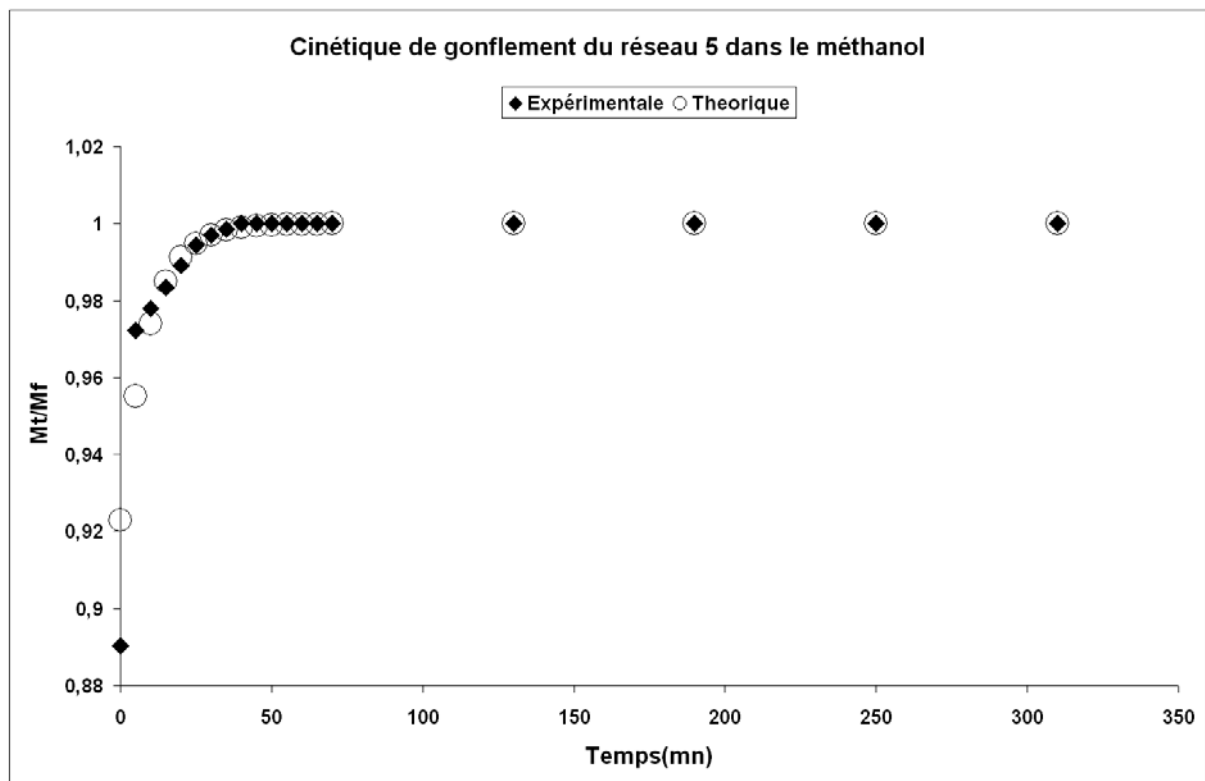


Figure (III.13): Cinétique de gonflement du réseau 3 dans le méthanol ; courbes théorique et expérimental.



**Figure (III.14):** Cinétique de gonflement du réseau 4 dans le méthanol ; courbes théorique et expérimental.



**Figure (III.15):** Cinétique de gonflement du réseau 5 dans le méthanol ; courbes théorique et expérimental.

<b>Systeme (réseau/solvant)</b>	$k_1$ (min <sup>-n</sup> )	<b>n</b>	$k_2$ (min <sup>-1</sup> )	<b>A</b>
<b>Réseau 1/Toluène</b>	0,045152935	0,391	0,0011	0.7943
<b>Réseau 2/Toluène</b>	0,197010156	0,2552	0,0074	0.6798
<b>Réseau 3/Toluène</b>	0,32680226	0,1759	0,0089	0.6735
<b>Réseau 4/Toluène</b>	0,460795931	0,1293	0,0196	0.6613
<b>Réseau 5/Toluène</b>	0,600795902	0,0889	0,0336	0.6225
<b>Réseau 1/cyclohexane</b>	0,045139391	0,3913	0,0012	0.8049
<b>Réseau 2/cyclohexane</b>	0,139150388	0,2853	0,0043	0.7339
<b>Réseau 3/cyclohexane</b>	0,226910412	0,2215	0,0059	0.6411
<b>Réseau 4/cyclohexane</b>	0,306686263	0,2047	0,0088	0.6298
<b>Réseau 5/cyclohexane</b>	0,326181925	0,1842	0,0106	0.5997
<b>Réseau 1/méthanol</b>	0,971902294	0,0062	0,1091	0.0744
<b>Réseau 2/méthanol</b>	0,94582284	0,0121	0,08	0.0953
<b>Réseau 3/méthanol</b>	0,95018364	0,0114	0,1289	0.1194
<b>Réseau 4/méthanol</b>	0,923208663	0,0174	0,0393	0.2092
<b>Réseau 5/méthanol</b>	0,970348494	0,0066	0,1087	0.0671

**Tableau (III.1) : Les constantes issues du modèle de calcul théorique utilisé dans l'ajustement des données expérimentales.**

### **2.3. Interprétation des résultats de l'ajustement :**

Dans le paragraphe précédent on a présenté le modèle de calcul théorique comme il été prévu de l'utiliser, certainement les constantes de l'ajustement on été calculés de la même façon que la méthode le prédit. Après avoir suivi les mêmes étapes de l'ajustement il s'est avéré que dans certains cas, il fallait changer quelques paramètres pour un meilleur ajustement, dans ce qui suit on fournit les informations sur les changements effectués par rapport au modèle décrit dans la littérature.

La figure (III.1) présente la cinétique de gonflement du réseau 1 dans le toluène, fait apparaître la courbe théorique ainsi que la courbe expérimentale. Il faut dire que dans ce cas le temps correspondant à la fraction de changement de l'utilisation de l'équation (III.4) ou de l'équation 2 dans l'ajustement a été changée par une fraction de 0.5 au lieu de 0.6. La première équation montre une sous-estimation des valeurs expérimentales pour les temps correspondant aux fraction entre 0.5 et 0.6 tandis que l'équation (III.5) donne une très bonne corrélation entre les valeurs théoriques et expérimentales c'est ce qui justifie le changement du critère d'une fraction de 0.6 en une fraction de 0.5. Toute fois il faut noter que ce critère a été aussi utilisé dans le cas du réseau 1 et 2 dans le cyclohexane et le réseau 2 dans le toluène qui correspondent aux figures (III.6), (III.7) et (III.2).

Dans la cas du réseau 3 dans le toluène et celui du même réseau dans le cyclohexane le critère de sélection des valeurs qui a été adopté est le même que celui trouvé dans la littérature c'est-à-dire la fraction  $\left(\frac{M_t}{M_\infty}\right) = 0.6$  a été choisi pour définir la temps correspondant à l'utilisation de la deuxième équation, ce qui a donné de très bon résultats d'ajustement des données expérimentales comme en peut le voir sur la figure (III.3) et (III.8).

Dans le cas des figures (III.4), (III.5), (III.9) et (III.10) correspondent à la cinétique de gonflement des réseaux 4 et 5 dans les solvants toluène et cyclohexane, les valeurs prédites par le modèle et dans le cadre de la première équation (III.4), les valeurs ont été un peu surestimés au départ et sous estimés par la suite. Pour pouvoir faire un ajustement plus adéquat il faut utiliser les valeurs prédites par la deuxième équation, il s'est avéré qu'il y'a une très bonne corrélation entre les données théoriques et les données expérimentales. Le fait d'utiliser la deuxième équation (III.5) dans les réseaux les plus denses, justifie le fait de dire que cette équation est utilisée dans le cas où la relaxation des chaînes assure la pénétration des molécules de solvant dans la matrice de polymère.

Les figures de (III.11) à (III.15) présentent les courbes de l'ajustement des données expérimentales correspondant à la cinétique de gonflement des cinq réseaux dans le méthanol. Dans ces cas on voit clairement que le taux de gonflement est très faible, la deuxième équation a été utilisée pour le tracé de la courbe expérimentale pour chaque figure. Dans le cas du méthanol les interactions entre les molécules du réseau sont nettement plus favorisées que celle des molécules du réseau avec ceux du solvant. Ce qui indique une relaxation de chaîne qui est un peu plus différente que celle des deux cas précédemment décrits, c'est pour cette raison l'ajustement des valeurs expérimentales se fait convenablement avec la deuxième équation (III.5) .

Dans le tableau (III.1) on trouve les valeurs des constantes qui sont calculées à partir du modèle mathématique, comme on l'a décrit précédemment. Une analyse rapide des valeurs montre une augmentation de la constante  $k_1$  dans le cas du toluène et le cyclohexane qui est accompagné par une diminution de la valeur de  $n$  dans ces deux solvants aussi. Les valeurs de  $n$  sont inférieures de 0.5 dans tous les cas, dans ce cas les effets de diffusion et de relaxation des chaînes sont combinés. Au même temps on peut remarquer que le coefficient  $k_2$  augmente avec l'augmentation du taux de réticulation du réseau seulement ces augmentations sont plus grandes dans le cas du toluène que celui dans le cas du cyclohexane.

Une remarque très importante et qui doit être citée, les trois paramètres  $k_1$ ,  $n$ , et  $k_2$  prennent les mêmes valeurs jusqu'à un ordre très faible de  $10^{-04}$  dans les deux bons solvants (toluène et cyclohexane) ceci dans le cas du réseau le plus lâche c'est-à-dire le réseau de plus faible taux de réticulation.

Dans le cas du méthanol on peut distinguer un ordre bien précis des valeurs  $k_1$ ,  $n$ , et  $k_2$  mais on peut voir que le coefficient  $n$  prend des valeurs plus élevées que dans le cas du toluène et le cyclohexane. Le coefficient  $k_2$  prend des valeurs importantes indiquant un mode de relaxation plus important dans

ce cas dans le méthanol. Le paramètre  $\mathbf{A}$  se comporte comme la paramètre  $k_2$ , il diminue avec l'augmentation du taux de réticulation. Les valeurs de  $\mathbf{A}$  sont supérieures dans le cas du cyclohexane de ceux du toluène. Dans le cas du méthanol on remarque l'augmentation de  $\mathbf{A}$  avec l'augmentation du taux de réticulation.

### **3. Conclusion :**

Le but de ce chapitre est d'essayer d'appliquer le modèle de calcul théorique décrit dans la littérature, pour l'ajustement des valeurs expérimentales et de voir si ce modèle s'applique à tous les réseaux utilisés dans cette étude.

En se basant sur ce modèle, de petits changements ont été effectués pour trouver des résultats d'ajustement plus adéquats et satisfaisants ce qui est illustré dans les figures (III.1 – III.15).

Le calcul des paramètres  $k_1$ ,  $n$ , et  $k_2$  a été fait en se basant sur le modèle et le résultat a été en accord plus satisfaisant puisque les résultats sont en très bon accord avec la littérature surtout en ce qui concerne l'abaissement de la valeur de  $n$  avec l'augmentation de la quantité de l'agent réticulant et le fait d'utiliser la deuxième équation pour décrire le mode de transport dû à la relaxation des chaînes dans le cas des réseaux fortement réticulés.

## **1.Introduction :**

La structure chimique et la taille de la molécule jouent un rôle important sur les propriétés finales du matériau. La miscibilité (compatibilité) ou la séparation de phases (démixtion) représente le problème majeur en cas de mélange de matériaux. Les résultats de gonflement des réseaux de polymères dans des solvants isotropes présentés dans le chapitre 2 ont permis d'avoir des données importantes concernant les paramètres et les facteurs qui influent sur le gonflement, d'un point de vue interactionnel et structurel du réseau de polymère et du solvant étudié.

Le chapitre présent concerne l'étude expérimentale de la cinétique de gonflement de films de poly (EHA) (à 0.5% TPGDA) dans des solvants anisotropes à savoir le 5CB et le E7 qui sont des désignations de cristaux liquides. Cette étude en combinaison avec l'étude précédente de la cinétique de gonflement dans des solvants isotropes peut nous renseigner sur le mode de diffusion du cristal liquide à l'intérieur du réseau de polymère et montrer l'influence de la nature chimique et la taille de la molécule de solvant sur le taux de gonflement au point de saturation (valeur maximum).

Les matériaux composites de type PDLC (de l'anglais : Polymer Dispersed Liquid Crystals) présentent ces dernières années un intérêt considérable pour leurs nombreuses applications électro-optiques comme la visualisation, les fenêtres à opacité variable et les valves optiques [54].

### **\*Visualisation :**

Dans la réalisation des écrans de visualisation à base de PDLC deux procédés optiques entrent en jeu : le procédé électro-optique diffusif et la modulation de l'absorption par un colorant dichroïque incorporé en faible pourcentage dans le film permettant d'avoir une visualisation en couleur [54,66].

### **\*Vitrage à opacité variable :**

La seconde grande application des PDLC est la fabrication de vitrage à opacité contrôlable électriquement. En fonction de l'utilisation souhaitée on

peut utiliser le mode normal (stores extérieurs ou partition de bureaux) ou le mode inverse (pare- brises d'automobiles) [54].

Il existe d'autres applications potentielles telles que les filtres optiques, les capteurs optiques, l'holographie et le stockage optique (HPDLC) [47,66].

## **2. Méthodologie :**

### **2.1. Elaboration des films poly(EHA)(à 0.5 % TPGDA) :**

Le principe de l'élaboration du film de poly(EHA) (à 0.5% en TPGDA) est la même que pour celui des réseaux étudiés dans le chapitre 2. Cependant et dans le but d'obtenir des films d'épaisseur faible de l'ordre de quelques centaines de micromètres la quantité de solution de monomère polymérisé et très faible d'environ 0,3 grammes. L'intérêt d'utiliser des films de faible épaisseur relève du coût élevé des cristaux liquides dont il faut utiliser des quantités minimales lors de l'étude de la cinétique de gonflement.

### **2.2. Méthode de caractérisation :**

La méthode de gonflement consiste à étudier le taux d'allongement des échantillons de polymère réticulé de poly(EHA)(à 0,5%en TPGDA) coupés sous des formes plus au moins rectangulaires et de tailles du millimètre (ou moins). L'observation du gonflement de ces films immergés dans une goutte de cristal liquide se fait avec un microscope binoculaire (OLYMPUS CH), les images sont prises à l'aide d'une caméra webcam relié à un ordinateur suivant le dispositif de la figure (IV.1).

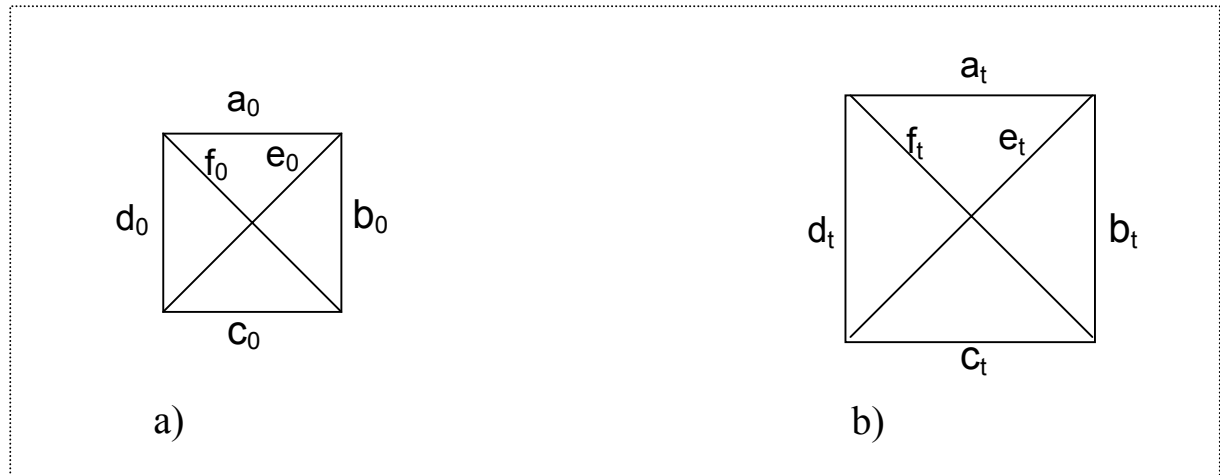




**Figure (IV.1) : Le dispositif de mesure utilisé dans l'étude de la cinétique de gonflement de poly (EHA)(0.5% TPGDA) dans les solvants anisotropes.**

Les photos prises selon un créneau de temps bien déterminé : toutes les 5 minutes dans un premier temps puis toutes les heures. Les photos enregistrées sont ensuite imprimées sur une feuille A4. Sur chaque photo agrandie, on mesure six dimensions caractéristiques du gel comme le montre l'exemple de la figure (IV.2). Les quatre premières dimensions correspondent aux quatre cotés du réseau (de forme rectangulaire ou carrée) alors que les deux autres sont les deux diagonales. On mesure d'abord ces six dimensions pour le réseau de polymère pur (non gonflé) ; puis ensuite pour les photos des différents temps lors du gonflement du réseau. On définit ensuite la valeur  $\lambda$

$\lambda$



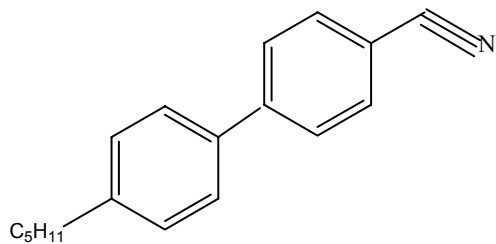
**Figure (IV.2) : Illustration de la méthode utilisée pour déterminer le taux unidirectionnel  $\lambda$**

Le taux de gonflement unidirectionnel est donné par l'équation (IV.1).

$$\lambda_t = \left( \frac{a_t}{a_0} + \frac{b_t}{b_0} + \frac{c_t}{c_0} + \frac{d_t}{d_0} + \frac{e_t}{e_0} + \frac{f_t}{f_0} \right) \quad (\text{IV.1})$$

A partir de la figure (IV.2) et l'équation (IV.1) on peut calculer le taux de gonflement unidirectionnel à n'importe quel instant t.

Les cristaux liquides utilisés dans ces expériences sont le 5CB et E7 dont les formules chimiques sont présentées dans les figures (IV.3) et (IV.4).



**Figure (IV.3) : Structure chimique du 5CB.**

Le E7 est un mélange eutectique (il se comporte comme un corps pur) constitué de quatre composants, présentant une partie rigide cyanobiphényle ou cyanoterphényle prolongée par une chaîne aliphatique de cinq à huit atomes de carbone :

\* 5CB :4-pentyl-4'-cyanobiphenyle .

\* 7CB :4-heptyl-4'-cyanobiphenyle .

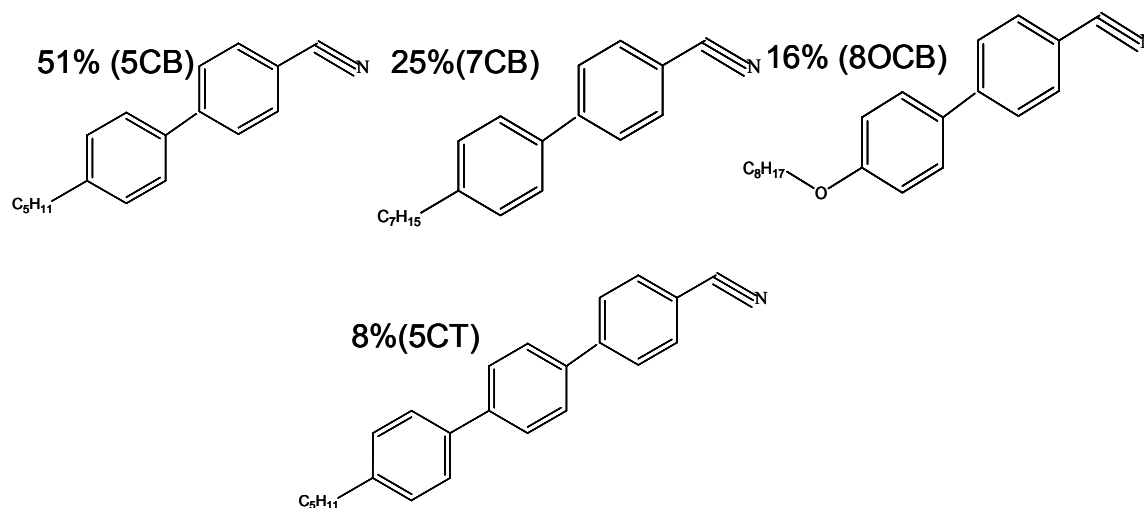
\* 8OCB :4-octyloxy-4'-cyanobiphenyle

\* 5CT :4-pentyl-4'-cyanoterphenyle

Les caractéristiques du cristal liquide E7 sont données dans le tableau (IV.1) : composition et températures de transition nématique isotrope des quatre constituants.

Cristaux liquides	% CL dans le E7	T <sub>NI</sub> [°C]
5CB	51	35.5
7CB25	25	42.8
8OCB	16	80
5CT	8	240

**Tableau (IV.1) : La composition des cristaux liquides dans le E7 et leurs température nématique isotrope.**



**Figure (IV.) : Structure chimique des différents constituants du E7.**

### 3. Résultats et interprétation :

#### 3.1. Cinétique de gonflement dans le 5 CB :

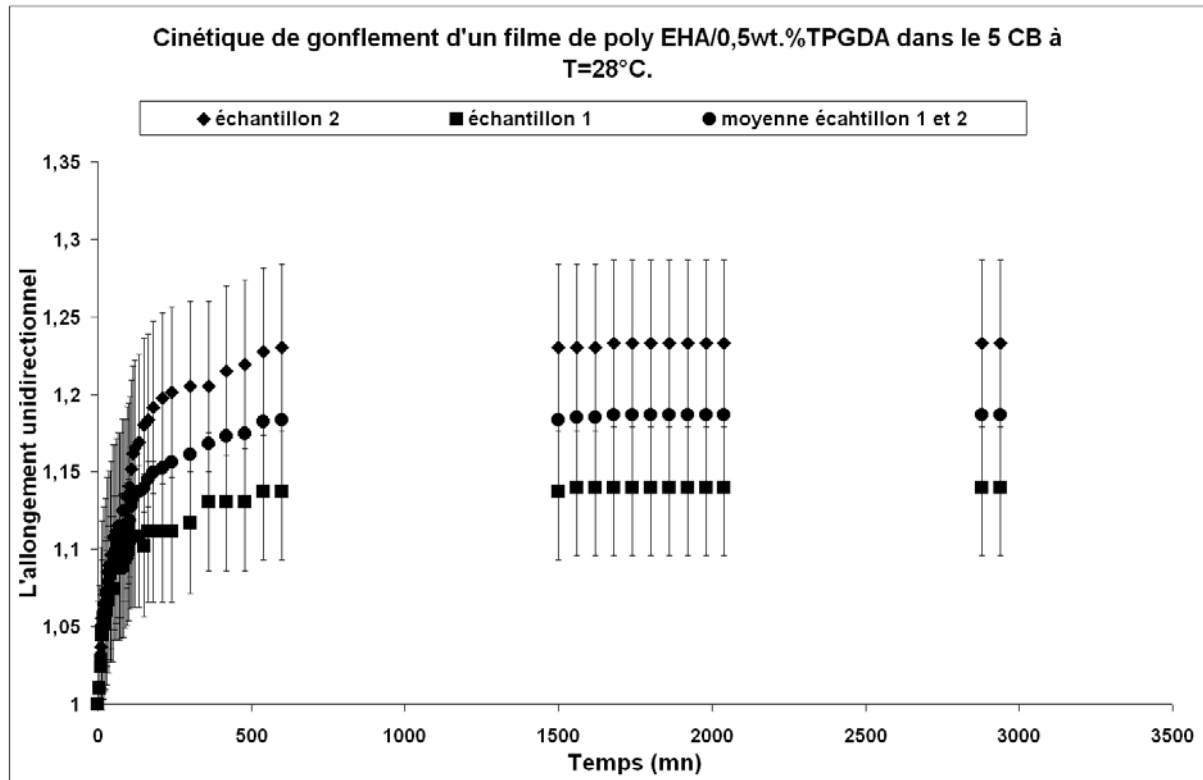


Figure (IV.5) : Cinétique de gonflement d'un film de poly EHA/0.5wt.% TPGDA dans le 5CB à T=28°C.

La figure (IV.5) présente la cinétique de gonflement de deux échantillons d'un film de poly (EHA)(0.5% TPGDA) dans le 5CB l'échantillon 2 présente un allongement de 24% qui dépasse le taux d'allongement de l'échantillon 1 de 9%. L'allongement unidirectionnel moyen entre ces deux échantillons est de 18%.

#### 3.2. Cinétique de gonflement dans le E7:

La figure (IV.6) présente la cinétique de gonflement de deux échantillons d'un film de poly EHA/0.5.% TPGDA dans le E7 l'échantillon 2 présente un taux d'allongement de 10.9% qui dépasse le taux d'allongement de l'échantillon 1 de 0.3%. Le taux d'allongement unidirectionnel moyen entre ces deux échantillons est de 10.8% donc les deux taux ne présente pas un grand écart en le comparant avec celui des échantillons gonflés dans le 5CB.

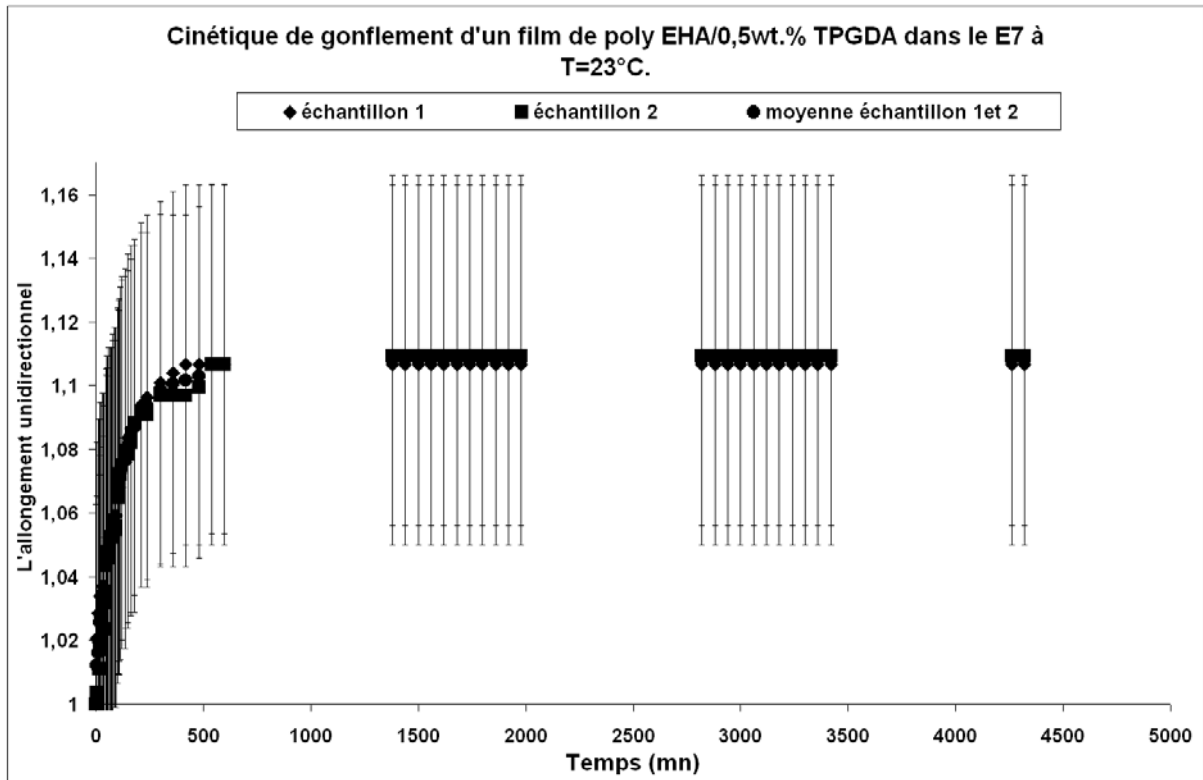


Figure (IV.6) : Cinétique de gonflement d'un film de poly EHA/0.5wt.% TPGDA dans le E7 à T=23°C.

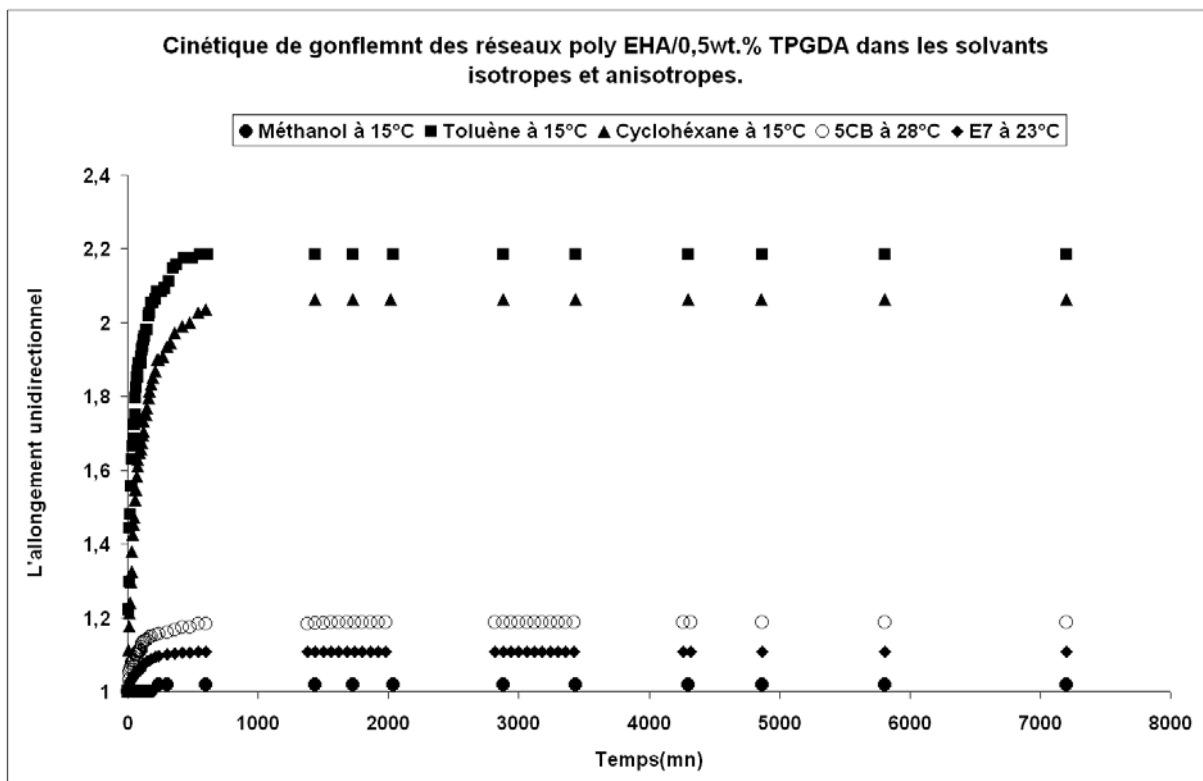


Figure (IV.7) : Cinétique de gonflement des réseaux de poly EHA/0.5wt.% TPGDA dans les solvants isotropes et anisotropes.

La figure (IV.7) présente le taux de gonflement unidirectionnel des réseaux de poly (EHA)à 0.5 % TPGDA dans le méthanol, toluène et le cyclohexane à une température de 15°C, le gonflement dans les solvants anisotrope est introduit pour mettre en évidence l'influence de la taille et l'anisotropie de la molécule de solvant.

L'étude de gonflement dans le E7 est faite à 23°C tandis qu'elle est faite à 28°C dans le cas 5CB, puisque ce dernier cristallise à 23°C.

L'allongement unidirectionnel dans le 5CB est de 1.18 qui dépasse de 0.07 l'allongement unidirectionnel dans le E7. Cette différence peut s'expliquer par le fait que le E7 est un cristal liquide eutectique composé d'un mélange de molécule ce qui fait augmenter sa masse molaire, donc l'effet stérique défavorise le taux d'allongement et il y'a même le phénomène de solubilité préférentielle qui entre en jeu [67]. L'allongement dans le cas du méthanol est le plus bas dans toute la gamme de solvants, ceci peut être expliqué par les interactions qui défavorisent le taux de gonflement puisque le poids molaire du méthanol est très faible par rapport à celui du E7 et 5CB.

### **3.3. Exploitation des résultats expérimentaux par un modèle théorique :**

Les données expérimentales du gonflement réseau de poly EHA (à 0.5% TPGDA) dans le cas du 5CB et du E7 sont exploitées par un modèle mathématique. Ce modèle est le même que celui présenté dans le chapitre III

sauf ici on a remplacé la fraction en masse  $\left(\frac{M_t}{M_f}\right)$  par une fraction de

longueur c'est-à-dire  $\left(\frac{L_t}{L_f}\right)$ .

$$\left(\frac{L_t}{L_f}\right) = K_1 (t^n) \quad (IV.2)$$

$$\left(\frac{L_t}{L_f}\right) = 1 - A \exp(-K_2 t) \quad (IV.3)$$

Sur les figures (IV.8) et (IV.9), les données expérimentales montrent une très bonne corrélation avec les données théoriques. L'équation (IV.3) donne de

bon résultats d'ajustement dans le cas de la cinétique de gonflement du réseau poly(EHA)(0.5%TPGDA) dans le E7. Dans le cas du gonflement dans le 5CB les deux équations (IV.2) et (IV.3) ont été utilisées pour ajuster l'ensemble des données expérimentales. L'équation (IV.2) est utilisée pour des valeurs de  $\left(\frac{L_t}{L_f}\right) \leq 0.92$ , ainsi que le reste des valeurs sont ajustées par l'équation (IV.3). L'ensemble des valeurs issues de l'ajustement se trouvent dans le tableau (IV.1).

<b>Systeme (réseau/solvant)</b>	$k_1$ (min <sup>-n</sup> )	<b>n</b>	$k_2$ (min <sup>-1</sup> )	<b>A</b>
<b>Réseau poly (EHA/0.5%TPGDA)/ E7</b>	0.8115	0.0150	0.0059	0.0799
<b>Réseau poly (EHA/0.5%TPGDA)/ 5CB</b>	0.8088	0.0282	0.003	0.0958

**Tableau (IV.1) : Les constantes issues du modèle de calcul théorique utilisé dans l'ajustement des données expérimentales.**

A partir du tableau (IV.1) on remarque une très faible diminution de la valeur de  $k_1$  et une augmentation de la valeur de (**n**) du à l'augmentation du taux d'allongement unidirectionnel. Les paramètres  $k_2$  et **A** montre le même comportement puisque  $k_2$  passe de 0.0059 à 0.003 et **A** de 0.0799 à 0.0958.

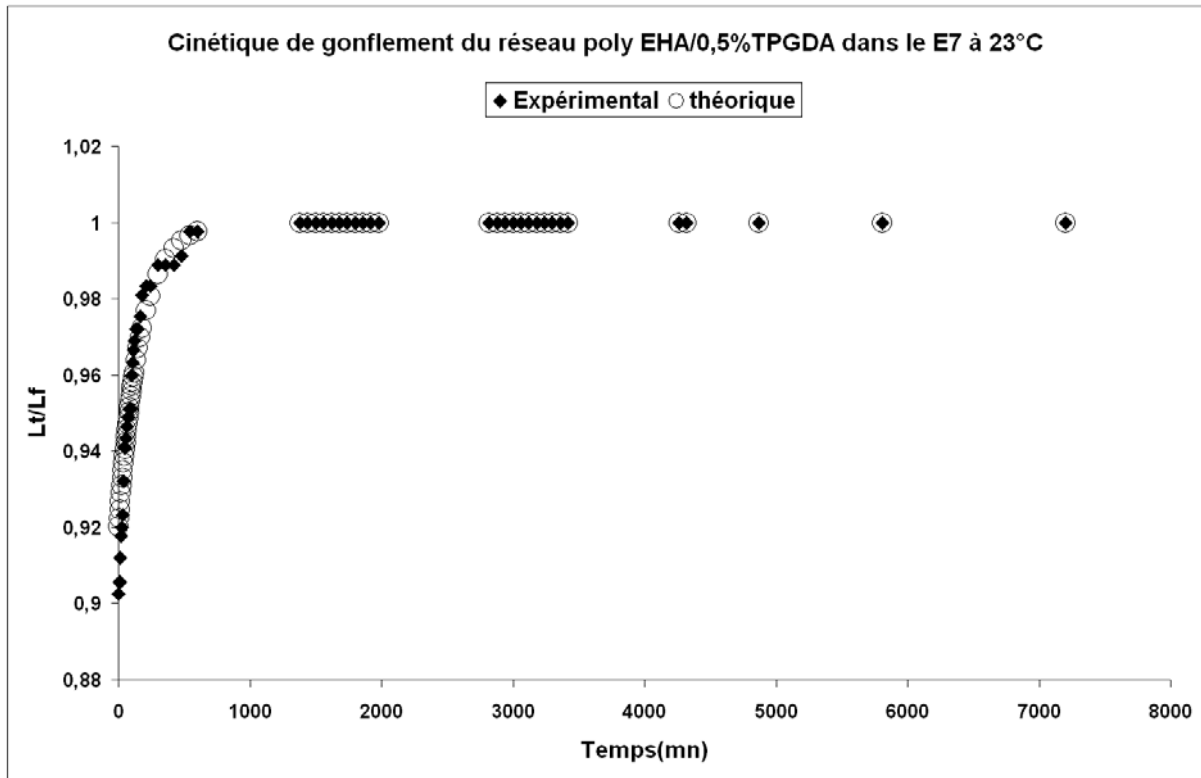


Figure (IV.8) : Cinétique de gonflement du réseaux de poly (EHA à 0.5% TPGDA) dans le E7 ; courbe théorique et expérimentale.

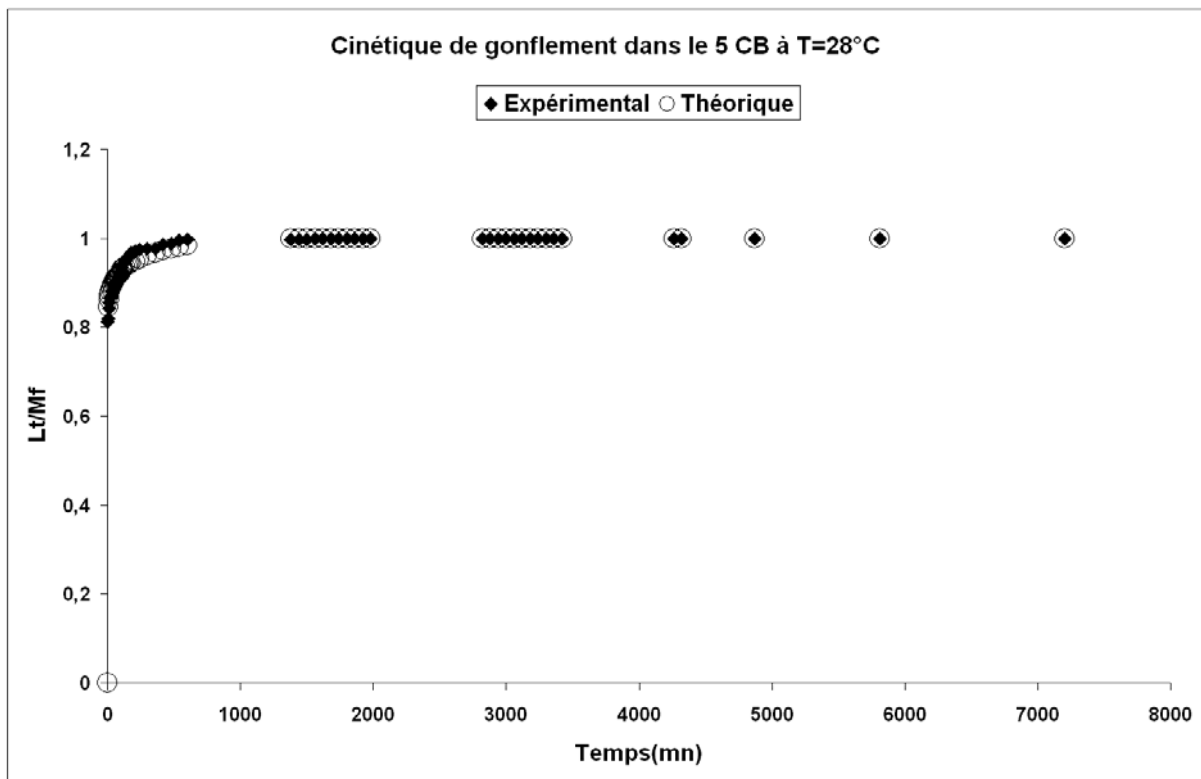


Figure (IV.9) : Cinétique de gonflement du réseaux de poly (EHA à 0.5% TPGDA) dans le 5CB ; courbe théorique et expérimentale.



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

D'après les résultats présentés dans ce chapitre, trois paramètres entrent en jeu pour favoriser ou défavoriser le taux de gonflement, l'isotropie et l'anisotropie du solvant, la taille de la molécule solvant et l'interaction entre les molécules de solvants et le réseau.

Il est clair d'après les résultats de gonflement dans le méthanol et ceux du E7 et le 5CB que le comportement avec des solvants anisotropes (cristaux liquides) peut être analogue à celui des solvants isotropes : dans notre cas le gonflement dans le E7 et le 5CB est plus important que dans le méthanol (mauvais solvant) mais beaucoup moins important que dans le cyclohexane ou le toluène qui sont de bons solvants .

## **Conclusion générale**

Les matériaux composites trouvent un intérêt croissant d'un point de vue fondamental et application industrielle.

La combinaison des propriétés des constituants aboutit à de nouvelles propriétés pour d'éventuelles applications spécifiques. La connaissance et la maîtrise des phénomènes influant sur la formation d'un matériau permet de prédire ces propriétés finales lors de l'élaboration.

La méthode de synthèse d'un matériau ainsi que le choix des composés de départ, dépend énormément du domaine d'application.

Le travail entrepris dans ce manuscrit porte sur l'étude de la cinétique de gonflement des réseaux de poly(EHA) réticulé avec le TPGDA dans des solvants isotropes et anisotropes.

Les réseaux sont obtenus par une polymérisation en masse sous UV de monomère EHA et des quantités variables en agent réticulant le TPGDA.

Le travail expérimental a porté sur l'élaboration d'échantillons de réseau de poly(EHA) pour différents taux de réticulation en TPGDA, puis leur caractérisation par la méthode de gonflement dans des solvants isotropes puis dans des cristaux liquides (solvants anisotropes). Les réseaux sont à base de groupement acrylique qui a une très grande réactivité ce qui induit un taux de conversion élevé plus de 98%. Les résultats de cinétiques de gonflement sont très significatifs et montrent l'influence des paramètres tels que type de solvant, taux de réticulation, température et interaction mutuelle solvant-réseau de polymère.

Les calculs prédictifs par la méthode de Fedors montrent une bonne corrélation avec les résultats expérimentaux de gonflement.

Des diagrammes de phases expérimentaux réseaux de polymères poly(EHA)/solvant ont pu être établis, permettant ainsi de voir l'influence de la température sur le gonflement.

Les résultats obtenus sont encourageants et permettent de prévoir en perspectives des investigations plus poussées pour déterminer tous les paramètres entrant en jeu dans le phénomène de diffusion des solvants dans des réseaux ou gels.