

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



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID TLEMCEN



Faculté des Sciences

MÉMOIRE

Présenté par

Mr HAMRI SALAH

Pour obtenir le grade de

MAGISTER EN PHYSIQUE

Option : POLYMERES

**CARACTERISATION DE RESEAUX DE POLYMERES RETICULES ACRYLIQUES
ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES DE PH DES SOLVANTS ET DE TEMPERATURE**

Soutenu devant la commission d'examen

Méchernène Lahcène	Professeur à l'Université de Tlemcen	Président
Bedjaoui Lamia	Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen	Examinatrice
Bereksi Reguig Fethi	Professeur à l'Université de Tlemcen	Examineur
Kara Slimane Sofia	Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen	Examinatrice
Tewfik Bouchaour	Professeur à l'Université de Tlemcen	Encadreur

Année 2009

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



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID TLEMCEN



Faculté des Sciences

MÉMOIRE

Présenté par

Mr HAMRI SALAH

Pour obtenir le grade de

MAGISTER EN PHYSIQUE

Option : POLYMERES

**CARACTERISATION DE RESEAUX DE POLYMERES RETICULES ACRYLIQUES
ETUDE DE L'INFLUENCE DES PARAMETRES DE PH DES SOLVANTS ET DE TEMPERATURE**

Soutenu devant la commission d'examen

Méchernène Lahcène	Professeur à l'Université de Tlemcen	Président
Bedjaoui Lamia	Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen	Examinatrice
Bereksi Reguig Fethi	Professeur à l'Université de Tlemcen	Examineur
Kara Slimane Sofia	Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen	Examinatrice
Tewfik Bouchaour	Professeur à l'Université de Tlemcen	Encadreur

Année 2009

Dédicace

*A mes parents, qui m'ont
encouragé durant toute ma
carrière.*

*A mes frères, mes sœurs
et mes amis.*

*A tous ceux qui ont
participé à l'élaboration de
ce mémoire.*

REMERCIEMENTS

En premier, je remercie le Bon Dieu pour m'avoir aidé durant toutes ces années d'études.

Le mémoire qui est entre vos mains a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules sous la direction de Monsieur Tewfik Bouchaour, professeur à l'Université de Tlemcen, il n'aurait pas vu le jour sans sa direction efficace. Je tiens donc à lui exprimer mes sincères remerciements pour sa modestie et ma profonde gratitude pour son suivi constant et ses orientations fructueuses.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur Lahcène MECHERNENE, Professeur à l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen, pour avoir accepté de présider le jury de thèse. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Mes remerciements vont également à Madame Bedjaoui Lamia Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen pour avoir accepté de participer au jury de ma thèse.

Que Monsieur Bereksi Reguig Fethi Professeur à l'Université de Tlemcen, accepte l'expression de ma reconnaissance pour avoir examiné ce travail.

Je tiens à remercier également Madame Kara Slimane Sofia Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen, pour avoir accepté de juger ce travail.

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

Hamri Salah

10/10/2009

Sommaire

SOMMAIRE / 01

INTRODUCTION GÉNÉRALE / 07

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I. DEFINITION DU POLYMERE / 12

II. ARCHITECTURE D'UNE MACROMOLECULE / 12

II.1. Polymères à molécules linéaire / 12

II.2. Polymères à molécules ramifiées / 13

II.3. polymères à molécules réticulées / 14

III. TRAVAUX SUR LES POLYMERES / 14

IV. LES POLYMERES ET L'INDUSTRIE / 15

V. LES RESEAUX DE POLYMERES / 16

V.1. Réticulation / 16

V.2. Taux de réticulation / 17

V.3. Réseaux de polymères / 17

V.4. Les gels / 18

VI. SYNTHÈSE DES POLYMERES / 19

VI.1. La polymérisation / 19

VI.2. La polymérisation par étape / 19

VI.3. La polymérisation en chaîne / 21

VII. LES PROPRIÉTÉS DES POLYMERES / 21

VII.1. Les propriétés thermiques / 21

VII.2. Les propriétés mécaniques / 22

VII.3. Les propriétés électriques et électro-optiques / 23

VII.4. Les propriétés de protection physique et chimique / 23

VIII. APPLICATIONS DES POLYMERES / 23

IX. LE POTENTIEL HYDROGENE / 24

IX.1. Acidité et basicité / 25

IX.2. Mesure du PH / 26

X. PARAMETRE DE SOLUBILITE / 27

X.1. Le paramètre de solubilité d'HILDEBRAND / 28

X.2. Le paramètre de solubilité d'HANSEN / 29

X.3. Le modèle de FEDORS / 31

CHAPITRE II : Elaboration des pastilles et l'étude du gonflement

I. MATERIELS UTILISES / 34

II. LES RAYONS ULTRA-VIOLETS / 35

II.1. Action des UV sur la matière / 35

II.2. Réticulation renforcée par irradiation UV / 36

II.3. Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de l'étude / 37

III. SYNTHÈSE DE RESEAUX DE POLY(ACRYLATE DE N-BUTYLE) (ABU) ET DE POLY(ACRYLATE DE 2-ETHYLHEXYL)(EHA) / 39

IV. L'ETUDE EXPERIMENTALE / 40

IV.1. Méthode de caractérisation / 41

IV.1.1. Dispositif utilisé / 41

IV.1.2. Technique utilisée / 41

IV.2. Résultats et discussion / 43

IV.2.1. Etude de la cinétique de gonflement en fonction de PH du milieu / 43

A- Cas du système Abu/HDDA / 43

B- Cas du système EHA/0.5%TPGDA / 45

C- Comparaison entre les deux systèmes Abu/0.5%HDDA et EHA/0.5%TPGDA / 46

D- Réversibilité du phénomène de gonflement pour le système Abu/0.5%HDDA / 47

IV.2.2. Etude de la cinétique du gonflement en fonction de la concentration en HDDA et TPGDA / 49

A- Cas du système Abu/HDDA / 49

B- Cas du système EHA/TPGDA / 51

IV.2.3. Diagramme de phase expérimental / 51

V. CALCULE DES PARAMETRES DE SOLUBILITE / 53

VI. LA SOLUBILITE / 59

VII. CONCLUSION / 60

CHAPITRE III : Exploitation des résultats expérimentaux avec le modèle de Fick

I.PHENOMENE DE DIFFUSION DE LA MATIERE / 63

II. MODELE DE DIFFUSION DE FICK / 64

III. EXPLOITATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX / 66

III.1. Modèle mathématique / 66

III.2. Résultats et discussion / 67

IV. CONCLUSION / 80

CHAPITRE IV : Les applications

I. L'APPLICATION DANS LE DOMAINE DE ROBOTIQUE / 83

- I.1. Introduction / 83
- I.2. Le muscle artificiel / 83
 - I.2.1. Le muscle artificiel McKibben / 84
 - I.2.3. Le muscle McKibben et le PH / 85
 - ◊ La dualité (NaOH/HCL) / 85
- I.3. Le début de la technologie McKibben / 86
- I.4. Le principe de travail du muscle sensible au PH / 87
- I.5. L'application du muscle-PH en robotique / 89
- I.6. L'explication chimique du rôle de PH dans le gonflement et le dégonflement / 91

II. L'APPLICATION DANS LES SUPPORTS DE MEDICAMENT A LIBERATION CONTROLEE / 93

- II.1. Introduction / 93
- II.2. Les amphiphiles / 94
 - II.2.1. Les composés hydrophobes / 94
 - II.2.2. Les composés hydrophiles / 95
- II.3. Le chargement des médicaments et l'étude de son libération / 95
- II.4. Le mécanisme de la libération contrôlée / 96

III. L'APPLICATION DANS LES POLYMERES CONDUCTEURS / 97

- III.1. Introduction / 97
- III.2. L'influence du PH sur l'électroactivité de polycarbazole / 98

IV. CONCLUSION / 100

CONCLUSION GÉNÉRALE / 103

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES / 106

Introduction générale

Les matériaux jouent un rôle déterminant dans toutes les mutations technologiques. L'apparition des matériaux polymères entraîne pour notre monde une révolution comparable à celle introduite au siècle dernier par le développement de la métallurgie, les polymères organiques sont en général constitués de macromolécules, c'est-à-dire d'ensembles d'atomes, de masse élevée, liés entre eux par des liaisons covalentes, les macromolécules sont associées entre elles par des liaisons secondaires beaucoup plus faibles. La structure moléculaire détermine en grande partie les propriétés technologiques des polymères. La science des polymères considérée comme une science pluridisciplinaire puisqu'elle couvre à la fois des aspects de chimie de synthèse, de chimie physique (cinétique, thermodynamique ...), de physico-chimie (caractérisation) et enfin de physique (dynamique, mécanique).

Une grande considération est donnée pour ces matériaux, où ils sont devenus incontournables dans de nombreuses applications, une considération n'aurait été pas que parce que ces matériaux possèdent des avantages comme leur facilité de mise en œuvre pour obtenir des produits finis, leur faible coût, leurs propriétés thermiques, mécaniques, électriques, ... tout ça explique le développement industriel des polymères synthétiques qui a commencé avec la fabrication du nitrate de cellulose (1833). Celui-ci est obtenu par action de l'acide nitrique sur la cellulose, le coton nitré solubilisé dans un mélange d'alcool éthylique et d'éther sulfurique permet, par évaporation, d'obtenir le « collodion », pellicule transparente, qui a des applications en médecine. La première matière plastique synthétisée n'a vu la lumière qu'en 1865, c'est le « celluloid » par action du camphre sur la nitrocellulose. Jusqu'en 1920, les polymères sont considérés comme étant constitués d'agglomérats de petites molécules liées

entre elle par des liaisons faibles, en 1922, cette hypothèse est contredite par Staudinger qui après l'étude d'échantillons de caoutchouc naturel, affirme que ce dernier est constitué de molécules d'isoprène associées entre elles par des liaisons covalentes, ensuite la confirmation c'était par Carothers, et une meilleure compréhension des propriétés des polymères a été possible grâce à l'introduction des lois d'échelles par de Gennes.

Ce travail a fait l'objet d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille 1(LCM-CNRS, UPRESA N°8009) Université des sciences et technologies de Lille 1(France) et le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM). Faculté des sciences, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (Algérie).

Ce travail s'inscrit dans la thématique « caractérisation de réseaux de polymères / solvants isotropes et anisotropes », il poursuit et complète les études déjà entreprises concernant la caractérisation des réseaux de polymères acryliques, par d'autres membres [73], [29], [60].

L'élasticité du réseau et son incapacité à se dissoudre dans le solvant, du fait des points de réticulations liées entre les macromolécules, confèrent à ce type de système des propriétés spécifiques remarquables tels que le gonflement et l'élasticité caoutchoutique. Il est bien connu que le taux de gonflement d'un polymère dépend fortement de plusieurs paramètres comme la nature du solvant, la température ou le PH du milieu.

Grande était notre motivation d'aller découvrir l'influence de PH du milieu des solvants sur le taux de gonflement des réseaux de polymères acryliques qui font l'objet d'études et de recherches ces dernières décennies en raison de leurs possibilités d'application dans le domaine biomédical(lentilles de contact, muscles artificiels, etc.), leur caractérisation dépend de plusieurs paramètres dont : l'architecture, composition, température, PH et nature du solvant dans lequel on étudie le gonflement.

Structure de la thèse

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique du sujet, après que nous aurons présenté le début de la science des polymères et ses propriétés, on tentera d'expliquer la notion du PH et de la solubilité.

Le seconde chapitre décrira en premier lieu la synthèse de réseaux de polymère de type isotrope par une technique de photo polymérisation à partir des matériaux précurseurs employés ou il y aura la conversion des monomères à l'état liquide en un réseau solide, après on présentera une étude expérimental pour pouvoir comprendre l'influence de PH, le taux de réticulation et la température sur le taux de gonflement pour les types de réseau suivantes : ABU/HDDA et EHA/TPGDA.

Le troisième chapitre consiste à confronter le modèle mathématique de diffusion de Fick à nos résultats expérimentaux de gonflement de système polymère/solvant isotrope. Cette comparaison révèle qu'un tel modèle s'accorde bien avec l'expérience.

Le quatrième chapitre est consacré pour les applications, et puisque les applications dans ce domaine sont nombreuses, et pour être bref on se limitera à trois applications parmi eux, la première sera dans les muscles artificiels utilisés en robotique et en médecine. La deuxième sera dans les supports du médicament à libération contrôlée. La troisième sera dans les polymères conducteurs.

une conclusion générale qui fait une fin a notre travail ou par laquelle on va récapituler succinctement les différents travaux entrepris dans cette thèse. Elle met en valeur les principaux résultats obtenus.

Chapitre I

Etude bibliographique

CHAPITRE I

Etude bibliographique

Introduction

Les polymères sont des matériaux formés de longues molécules, ou macromolécules à liaisons covalentes, englobant les matières plastiques et les caoutchoucs. Au cours des dernières décennies, l'emploi des polymères a considérablement progressé, remplaçant souvent des matériaux traditionnels : métaux, bois, ou des textiles naturels (coton, laine...). Ce premier chapitre aborde les généralités sur les polymères, après avoir retracé quelques grandes lignes de l'histoire et les travaux de la science et de l'industrie des polymères, on tentera d'expliquer la notion de réseaux de polymères puis très succinctement leur synthèse. Un survol rapide sur les propriétés thermiques, mécaniques, électriques, optique ... et leur emploi. Après on mettra la lumière sur la notion de PH et terminant l'ensemble par une bref explication du paramètre de solubilité.

Depuis longtemps, là où l'homme utilise les métaux, la nature emploie les polymères. Presque tous les systèmes biologiques sont constitués de polymères qui assurent :

- Des fonctions mécaniques comme le bois, le cuir, les os, le cartilage ...
- La régulation des fonctions chimiques dans les feuilles, les veines, l'ADN, les cellules vivantes ...

Le développement industriel des polymères appelés couramment matières plastiques, s'appuie à l'heure actuelle sur des bases de physique et de chimie formant la science des polymères.

I. Définition du polymère

Un polymère c'est un poly-'quelque chose'. Les molécules des polymères sont constituées de la répétition d'un motif générique, le « mère » (cela signifie : qui engendre), appelé monomère ; par exemple, la molécule de polyéthylène est formée de l'association en chaînes du motif $-CH_2-$ provenant de l'éthylène. Le nombre de motifs peut être extrêmement élevé, jusqu'à 100 000. Ce sont donc des molécules géantes à l'échelle atomique, il n'en reste pas moins que nous sommes dans le domaine de l'infiniment petit : les plus longues mesurent quelques micromètres [1].

II. Architecture d'une macromolécule

II.1. Polymères à molécules linéaires

En général, les polymères sont formés de molécules dites linéaires dont le squelette principal de la chaîne est constitué par des atomes de carbone ou par d'autres groupes d'atomes, ce squelette comporte donc deux extrémités. Sur les atomes de carbone, formant le squelette de la chaîne, sont greffés soit des atomes comme le chlore, le fluor ou des groupements d'atomes (groupement phénol, ou méthyle ...), les molécules linéaires peuvent être flexibles et souples. Leur souplesse provient de la facilité avec laquelle les groupements atomiques ou les segments moléculaires peuvent effectuer des rotations autour des liaisons covalentes. L'arrangement spatial des chaînes et leur capacité d'orientation dans le sens des contraintes appliquées dépendent directement de cette souplesse.

Une macromolécule est formée de segments ou portions de molécules. D'autre part, on appelle segment élémentaire ou maillon, une portion rigide de molécule dont la taille varie de l'unité constitutive ou moins (0.1 à 1nm) jusqu'à un ensemble de plusieurs unités constitutives (1 à 10). Plus précisément un segment élémentaire est un élément rigide du squelette macromoléculaire comportant une et une seule liaison covalente capable de rotation (appelée rotateur).

Dans le cas d'une chaîne carbonée souple comme le polyéthylène (PE), chaque extrémité d'un segment élémentaire correspond à un atome de carbone et la longueur de ce segment élémentaire est la distance interatomique C-C (~0.1nm) entre deux carbones voisins. Par contre, dans le cas d'un squelette peu flexible comportant des éléments rigides, le segment élémentaire constitue une « liaison rigide naturelle » du squelette, de longueur supérieure à la simple liaison C-C.

En général, les molécules linéaires (ou ramifiées) ne forment pas de réseau tridimensionnel stable; elles sont souvent enchevêtrées et forment des nœuds physiques de réticulation qui peuvent disparaître soit par élévation de la température, soit sous contrainte mécanique. Ces molécules constituent principalement les polymères thermoplastiques [2].

II.2. Polymères à molécules ramifiées

Le squelette d'une molécule linéaire peut comporter des branches latérales (figure I.1), c'est-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur le squelette de la chaîne principale : ce sont les ramifications. Celles-ci sont caractérisées par leur nombre et leurs tailles. Dans ce cas, la macromolécule ramifiée comporte plusieurs extrémités (>2).

II.3. Polymères à molécules réticulées

On peut construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles (figure I.2). La jonction ou « pontage » entre chaînes principales peut se faire :

- Soit par un ou quelques atomes, S, O, C, ..., c'est le pontage chimique.

- Soit par des brins de chaînes plus ou moins longs.

Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation. Ces polymères sont dits réticulés. Ce sont en général les élastomères et les thermodurcissables [1].

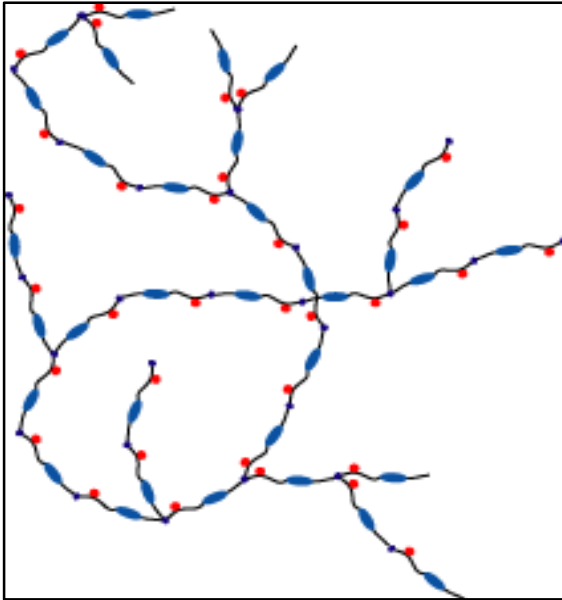


Figure I.1: Schéma d'une macromolécule ramifiée

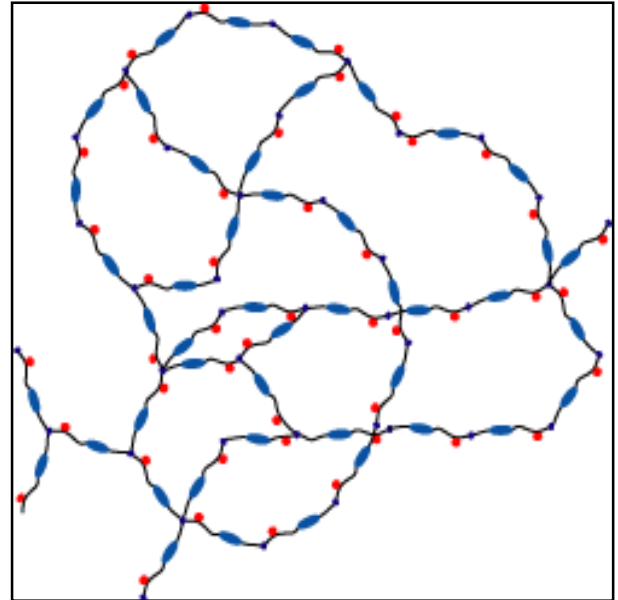


Figure I.2: Schéma d'une macromolécule en Réseau ou réticulée

III. Travaux sur les polymères

Le concept de macromolécule a été formulé au début du vingtième siècle par le chimiste pionnier allemand, Staudinger. Il étudia, dès 1920, la structure et les propriétés de ces molécules géantes et inhabituelles à cette époque, Ses travaux, constituant la base de la science des polymères, lui permirent de recevoir le prix Nobel de chimie beaucoup plus tard, en 1953. Les hypothèses de Staudinger furent très controversées par les scientifiques d'alors, en effet, ceux-ci pensaient que (les polymères étaient formés de petites molécules soudées) entre elles, ou de particules colloïdales [3 ,4].

Cependant, le concept de macromolécule fut vérifié par les études (cristallographie par rayons X) de la structure des polymères naturels de Mark et Meyer, ainsi que par la préparation de polyamides et de polyesters par Carothers, dans les années 1930. La synthèse totale de

macromolécules par réaction chimique de polycondensation fut d'une fécondité importante, car elle a ouvert la voie à la synthèse d'autres types de macromolécules [5,6].

Par la suite, les principes fondamentaux sur les polymères furent énoncés. Un énorme travail couronné en 1974, par le prix Nobel de chimie attribué à Flory [3], a permis d'asseoir les connaissances expérimentales et théoriques de la science de polymères qui est arrivé à maturité, à cette époque (découverte de la morphologie des lamelles cristallines) [7,8].

Le quart de la fin du dernier siècle a été marqué par l'explosion des connaissances de la science des polymères, grâce à l'apparition de concepts physiques ou mathématiques novateurs, et des nouvelles méthodes de caractérisation (diffusion des neutrons et des rayons X, microscopie électronique, spectroscopie, simulation et modélisation numérique ...), ce qui permit d'attribuer à de Gennes un prix Nobel en 1991[9,10].

Tous ces progrès contribuèrent à de nombreuses publications, traités, livres et ouvrages de références, parmi lesquels on peut citer ceux de Perez, G'sell et Naudin, Kauscls, Neymans, Plummer, Decroly, de Gennes, Doi, Edwards, Champetier, Ferry, Stuart, Flory et bien d'autres [11-13].

IV. Les polymères et l'industrie

Bien que l'industrie des polymères soit actuellement bien développée, son essor a souffert pendant longtemps du manque de connaissance de leur structure.

Elle a démarré au XIXe siècle :

Vers 1839, par la découverte de l'Américain Charles Goodyear et de l'Anglais Thomas Hancock, à propos du changement des propriétés élastiques du caoutchouc naturel, en le chauffant dans du soufre. Le procédé industriel de vulcanisation par le soufre était né. Ce traitement actuellement utilisé, permet de produire un caoutchouc dur et résistant [14,15].

Vers 1850, par la production industrielle de caoutchouc naturel vulcanisé. Celle-ci bénéficia dès le début d'une croissance importante, pour atteindre une production notable de 10.000 tonnes par an, à la fin du XIXe siècle.

Plusieurs autres étapes ont marqué la progression de cette industrie dont le plein essor se situe au milieu du XXe siècle :

En 1846, la mise au point de la fabrication du nitrate de cellulose, produit inflammable, trouve son application dans les armées, sous le nom de coton-poudre (fulmicoton), pour les canons [16-18].

En 1870, La fabrication du celluloid, à partir du fulmicoton, permet la commercialisation de la première matière plastique qui dura près de quarante ans. Ce produit fut un substitut de l'ivoire naturel (boules de billard), de la corne et de l'écaille [19-20].

En 1910, la production de la bakélite devient possible grâce à l'invention du chimiste Baekeland. C'est le premier polymère thermodurcissable complètement synthétique à être commercialisé. En effet, avant cette date, les matières plastiques étaient obtenues à partir de polymères naturels ; elles étaient donc semi-synthétiques ; le succès de ce nouveau produit encouragea le développement d'autres résines à base de phénols notamment.

Entre 1920 et 1940, alors que la science des polymères fait d'énormes progrès, les matières thermoplastiques commencent à être produites en grande quantité.

De plus, pendant ces années, les résines thermodurcissables prennent un essor important, notamment dans le domaine des articles ménagers [21-23].

Actuellement, en volume physique, la production annuelle mondiale des polymères a dépassé celle des métaux. Elle était d'environ 130 millions de tonnes à la fin du XXe siècle [2].

V. Les réseaux de polymères

V.1. Réticulation

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

thermodurcissable, d'un état pâteux à un état solide. La réticulation est l'aboutissement de la polymérisation et est un processus irréversible.

Dans les polymères thermodurcissables, la réticulation correspond à la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel [24].

Le polymère passe alors d'un état pâteux (viscoélastique) à un état solide, rigide, élastique et infusible. Le gel correspond au début de la réticulation. Le mécanisme de réticulation diffère suivant les résines mais ne s'applique qu'à des molécules multifonctionnelles [1].

Il peut s'agir :

- d'une activation thermique ou catalytique de sites réactifs (résines phénoliques de type résol).
- d'une réticulation par ajout d'un monomère réactif introduit dans la résine (polyester).
- d'une réaction avec un durcisseur (époxydes).

La vulcanisation d'un caoutchouc n'est pas une réticulation.

V.2. Taux de réticulation

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

Suivant la valeur du taux de réticulation, on obtient des polymères très différents ; ainsi dans un élastomère, le taux de réticulation correspond à environ un nœud pour quelques centaines d'atomes de carbone de la chaîne principale; tandis que pour un polymère thermodurcissable très réticulé, ce taux est 10 à 100 fois plus élevé que dans un élastomère [2].

V.3. Réseaux de polymères

Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photopolymérisation de monomères multifonctionnels; dans le cas de monomère di-fonctionnel il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant. Ces réseaux sont totalement insolubles dans les

solvants organiques et présentent un faible taux de gonflement si leur degré de réticulation est élevé. Ils présentent une bonne tenue thermique et ne commencent à se décomposer qu'à des températures supérieures à 400°C.

Le comportement viscoélastique des polymères photo-réticulés dépend principalement de la structure chimique, de la fonctionnalité, de la masse moléculaire et de la concentration des divers constituants, ainsi que des conditions d'irradiation et du taux de polymérisation.

V.4. Les gels

Les gels sont des réseaux de polymères enchevêtrés (réticulés) gonflés avec un liquide. La souplesse, l'élasticité et la capacité d'absorber un fluide les rendent des matériaux uniques [25]. Dans un état sec, le gel est un matériau solide. Cependant, il gonfle et atteint l'équilibre de gonflement quand un solvant est ajouté. Les molécules du solvant sont emprisonnées dans le gel [26].

Les propriétés du gel, y compris son équilibre et aspects dynamiques, sont définies par l'interaction entre le polymère et le liquide. Une des propriétés très importantes pour les gels, est leur capacité de subir un changement brusque de volumes [27] suivant les conditions extérieures où ils se trouvent. Ils se rétrécissent ou gonflent jusqu'à 1000 fois leur volume original, c'est le cas par exemple des gels super absorbants des couches culottes. Une autre application très importante des gels est la fabrication des muscles artificiels [28-29].

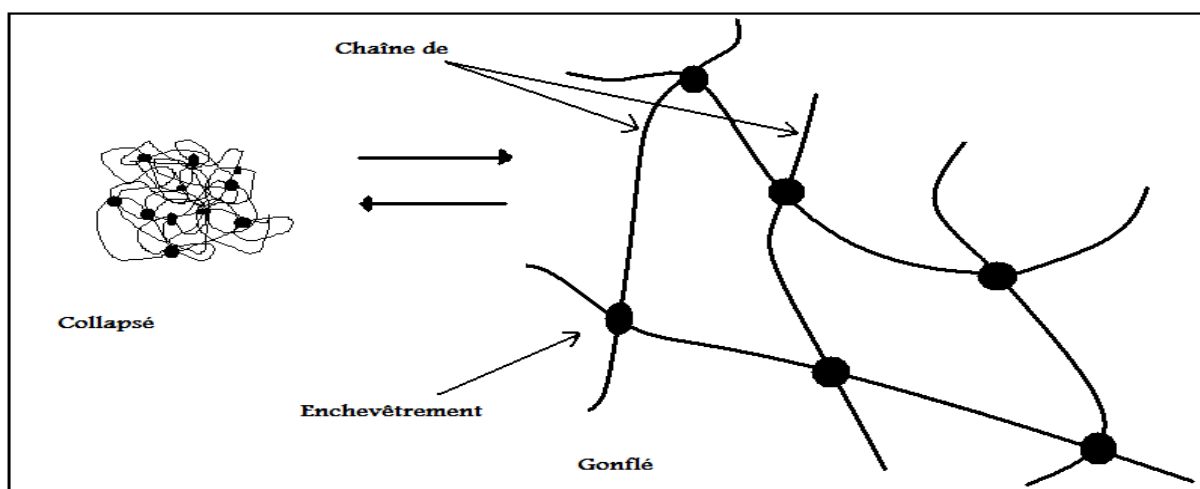


Figure I.3 : chaînes dans les deux états (collapsé et gonflé)

VI. Synthèse des polymères

VI.1. La polymérisation

On appelle polymérisation la réaction chimique, ou le procédé, permettant la synthèse d'un polymère à partir de monomères. C'est une réaction qui, à partir de molécules de faibles masses moléculaires (monomères), forme par des liaisons covalentes des composés de masse moléculaire élevée (macromolécules) [30].

Les différentes réactions chimiques utilisables pour réaliser la synthèse des polymères se regroupent en deux familles :

- les polymérisations par étape,
- les polymérisations en chaîne.

VI.2. La polymérisation par étape

La polymérisation (en anglais : Step Growth Polymerization) est une réaction chimique entre molécules de base possédant des groupements fonctionnels différents.

Cette réaction mène à l'élaboration de macromolécules nommés polycondensats. Il s'agit d'une réaction par étape dans laquelle la croissance des chaînes résulte de réactions de condensations entre molécules de tous degrés de polymérisation, avec élimination d'une petite molécule à chaque étape.

Les molécules initiales peuvent être de deux types :

- $X-\text{---}-X$ Présence de deux fonctions identiques ;
- $X-\text{---}-Y$ X et Y sont deux fonctions différentes (cas le plus fréquent).

Ces molécules initiales ne sont pas à strictement parler des monomères.

Les molécules initiales réagissent pour donner de plus grosses molécules qui elles-mêmes pourront réagir et former des chaînes de plus en plus longues :



Historiquement, on parle de condensation car on assiste dans certains cas à la libération d'une molécule d'eau lors de chaque réaction. De manière plus générale, il s'agit alors de polycondensation avec élimination : la composition stœchiométrique est modifiée.

Pour qu'il y ait formation d'un polycondensat, il faut nécessairement que chaque molécule initiale possède au moins deux fonctions réactives. Ces molécules sont dites difonctionnelles. Pour considérer les caractéristiques d'un mélange de différentes molécules initiales, on introduit la notion de fonctionnalité moyenne.

➤ *Notion de fonctions réactives et de fonctionnalité :*

Les réactions de condensations ont lieu si les monomères possèdent des fonctions réactives appropriées. Les principales fonctions réactives utilisées sont:

- les fonctions acides et dérivées ;
- les fonctions alcools ;
- les fonctions amines ;

La fonctionnalité est le nombre de fonctions réactives présentes dans les monomères et capable de participer à la croissance de la chaîne.

La fonctionnalité moyenne d'un mélange est obtenue par la formule :

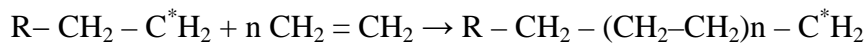
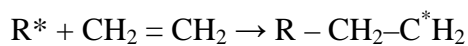
$$f_m = \frac{\sum n_i \times f_i}{\sum n_i}$$

Où n_i représente le nombre de molécules initiales concernées et f_i leur fonctionnalité respective

Si la fonctionnalité moyenne est inférieure à 2, la polycondensation s'arrêtera d'elle-même. Et, si elle est supérieure à 2, il y'a de multiples possibilités de ramifications et l'on peut obtenir un réseau tridimensionnel insoluble et infusible [31].

VI.3. La polymérisation en chaîne

Elle fait intervenir des centres actifs présents en très petites concentration (10^{-7} à 10^{-8} mol.l⁻¹ en polymérisation radicalaire). Ces centres actifs R*, qui peuvent être des radicaux ou des ions, additionnent en un temps très court (généralement inférieur à la seconde) un grand nombre de molécules de monomères (10^{-3} à 10^{-5} molécules/seconde) [3]. La formation du polyéthylène est une polymérisation en chaîne obtenue comme suit :



Contrairement à la polymérisation en chaîne, lors d'une réaction de polycondensation tous les groupes fonctionnels restent actifs et la croissance d'une macromolécule s'étend sur toute la durée de la réaction, c'est-à-dire en général sur une période de plusieurs heures [32]. Bien que la taille des polycondensats soit nettement plus petite (environ 200 à 300 unités structurales par macromolécule).

VII. Les propriétés des polymères

Lorsqu'on parle de propriété d'un matériau, on se réfère à la façon dont il réagit à une sollicitation. On pourrait aussi la nommer comme une sensibilité à cette stimulation, ou bien à l'inverse comme la stabilité et la résistance. Ainsi les propriétés thermiques décrivent le comportement du matériau vis-à-vis la chaleur.

VII.1. Les propriétés thermiques

On peut classer les polymères en deux types, en fonction de leur réaction à la chaleur, les thermodurcissables et les thermoplastiques.

- Les thermoplastiques fondent lorsqu'on les chauffe, tout comme la glace ou le beurre. C'est le cas du polyéthylène, du polypropylène, des polyamides, de certains polyesters.
L'avantage est que dans l'état fondu, on peut les mouler dans la forme que l'on veut. C'est un procédé industriel employé pour fabriquer des objets à la pièce, en discontinu. Ce procédé est bien connu également pour les métaux, mais les températures de fusion des polymères sont bien plus basses, de l'ordre de 80°C à 300°C. Un autre procédé répandu de mise en forme est l'extrusion qui consiste à faire passer la matière chaude dans une vis qui l'entraîne dans une filière dont le profil permet de produire des fils, des films, des plaques, des tubes, des enrobages de câbles.
- Les thermodurcissables durcissent quand on les chauffe. Un exemple connu est celui des colles ou des peintures. Ils sont également très employés comme pièces de structures thermostables; par exemple les résines poly-époxydes, certains polyesters. On les met en forme lorsqu'ils sont encore dans leur état mou, de la même manière que les thermoplastiques avant qu'ils ne durcissent sous l'effet de la chaleur et d'additifs chimiques qui induisent la réaction de polymérisation [1].

VII.2. Les propriétés mécaniques

Le succès des polymères provient en partie de la facilité avec laquelle on peut leur donner des formes voulues; d'autant plus à l'état fondu ils sont très malléables (très plastiques, d'où leur nom). En fait, cette plasticité varie dans une large gamme, des plus rigides, durs et cassants, aux plus mous (pâtes) ou élastiques (élastomères).

Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis-à-vis des sollicitations mécaniques telles que pressions, étirements, torsions, frottements, chocs et effets de la pesanteur.

Certains polymères sont appréciés pour leur bonne stabilité dimensionnelle (par exemple les polyesters aromatiques). D'autres, tels les élastomères, sont recherchés pour leur élasticité qui leur confère une excellente capacité d'absorption des chocs. On les emploie dans les pneus, les semelles de chaussures, les matelas, les fibres textiles élasthanne (polyuréthane)...[1].

Les thermoplastiques et les thermodurcissables sont soumis au phénomène de vitrification.

Au dessous de leur température de vitrification, ou transition vitreuse, ils deviennent durs et cassants comme du verre, au-dessus ils sont plus souples et plus plastiques. A l'extrême, ils deviennent élastiques.

VII.3. Les propriétés électriques et électro-optiques

Les polymères sont largement utilisés comme isolants électriques, en particulier dans les circuits électroniques et les gains de câbles électriques. Il existe aussi des polymères conducteurs, soit a l'état intrinsèque, soit parce qu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices.[1]

Certaines molécules de polymères, rigides et allongées, sont susceptibles de s'orienter sous l'effet d'un champ électrique ; cet effet est utilisé dans des dispositifs d'affichage comportant des polymères de structure cristal-liquide : lorsque le champ n'est pas appliqué, les molécules sont en désordre local, le matériau est opaque et d'apparence laiteuse, lorsque le champ est appliqué, les molécules s'orientent dans la même direction et laissent passer la lumière le matériau devient transparent.[1]

VII.4. Les propriétés de protection physique et chimique

Ces propriétés englobent des caractéristiques diverses telles que l'imperméabilité aux liquides et gaz, la résistance chimique aux solvants et la résistance aux rayons ultraviolets. Les polymères sont employés pour la fabrication d'imperméables, d'emballages, de boîtes de conservation, de flacons pour les laboratoires, de citernes, de gaines de câbles, pour l'enduction de tissus, etc.[1]

VIII. Application des polymères

Grâce a leur diversité et a leurs nombreuses propriétés mécaniques, thermiques, optiques, électriques et chimiques, les polymères présentent de larges applications. Ils sont ainsi fortement utilisés dans l'industrie de l'emballage de transport. Ils sont également employés dans les secteurs du bâtiment, de l'automobile, de l'électroménager, du textile, de l'électricité, du loisir et de l'agriculture. A des fins industrielles, certains polymères sont

modifiés, notamment par addition ou par greffage de réactifs. Les plastiques allégés et les mousses, qui peuvent être considérées comme des mélanges polymère/air, permettent également la création de nouveaux matériaux [33].

Par ailleurs, les polymères conducteurs font l'objet d'un grand intérêt notamment dans le secteur de l'électronique. La conductivité de tels matériaux est obtenue soit grâce à un dopage, soit à l'aide de l'apport d'une charge conductrice. Des études sont en cours pour utiliser ces polymères dans la réalisation d'écrans plats électroluminescent (OLED), de piles rechargeables, de circuits imprimés ou encore de dispositifs de redressement tels que les diodes à jonctions et les diodes Shottky [34].

IX. Le potentiel hydrogène

Le potentiel hydrogène (ou PH) est un nombre qui permet d'évaluer l'acidité ou la basicité d'une solution. Il mesure l'acidité chimique des ions d'hydrogènes (H^+), (appelés aussi couramment protons) en solution. Notamment, en solution aqueuse, ces ions sont présents sous la forme de l'ion oxonium (également, et improprement, appelé ion hydronium).

Sa valeur est inférieure à 7 ($PH < 7$), le milieu est acide. Plus le PH est faible, plus l'acidité de la solution est forte. Lorsqu'elle est supérieure à 7 ($PH > 7$), le milieu est au contraire basique. Plus le PH est élevé, plus la basicité de la solution est forte. Lorsqu'elle est égale à 7 ($PH=7$), le milieu est neutre. C'est le cas de l'eau pure.

Pour représenter la valeur PH, on établit une échelle qui couvre une plage de 0 à 14 comme sur la figure (04).

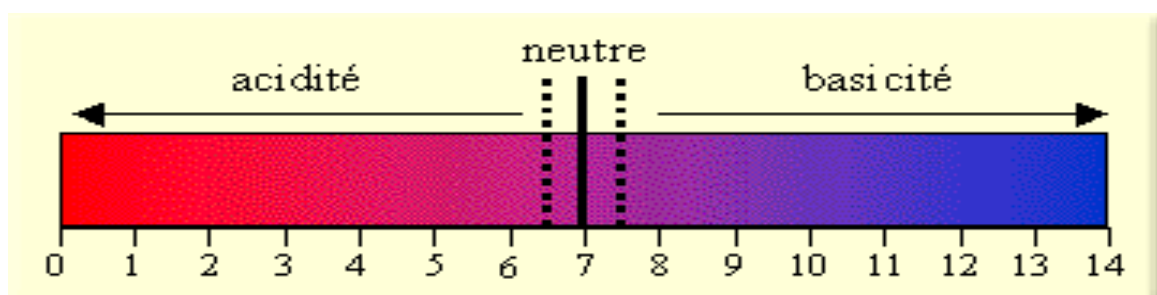


Figure I.4: l'échelle du PH

Comme l'échelle de PH est logarithmique, une différence d'une unité entraîne en réalité un décuplement (multiplication par 10) et la formule du PH est donnée par la relation suivante :

$$\text{PH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] \quad (\text{I.1})$$

Par exemple, l'acidité d'un échantillon au PH de 5 est 10 fois supérieure à celle d'un échantillon au PH de 6. Un écart de deux unités, de 6 à 4, indique une acidité 100 fois supérieure, et ainsi de suite [35].

IX.1. Acidité et basicité

Il s'agit de la capacité d'un corps, plus souvent un liquide, à libérer des ions acides ; ou l'atome d'hydrogène (H) du groupe carboxyle (-COOH) des acides carboxyliques tels que l'acide acétique peut être libéré sous forme d'ion H^+ (proton) dans ce cas on parle d'acidité, ou des ions OH^- dans ce cas on parle de base.

On dira qu'un liquide est acide s'il contient plus d'ions H^+ que d'ions OH^- et basique si c'est l'inverse [36].

➤ *L'acide acétique :*

L'acide acétique ou l'acide éthanoïque est un acide carboxylique de formule chimique $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ou CH_3COOH .

L'acide acétique pur est un liquide très faiblement conducteur, incolore, inflammable et hygroscopique et connu sous le nom d'acide acétique glacial.

L'acide acétique est corrosif et ses vapeurs sont irritantes pour le nez et les yeux ; il doit être manipulé avec soin. Quoiqu'il n'ait pas été jugé cancérigène ou dangereux pour l'environnement, il peut causer des brûlures ainsi que des dommages permanents à la bouche au nez, à la gorge et aux poumons.

Son acidité vient de sa capacité à perdre le proton de sa fonction carboxylique, le transformant aussi en ion acétate CH_3COO^- , c'est un acide faible.

➤ *La dilution des acides et des bases :*

La dilution a pour effet de diminuer l'acidité ou la basicité d'une solution, son PH se rapproche alors de valeur 7.

Lorsqu'on dilue une solution concentrée, l'échauffement qui s'en suit peut provoquer des projections de substances corrosives. Il est donc impératif de verser l'acide ou la base dans l'eau mais jamais le contraire.

IX.2. Mesure du PH

La mesure de PH peut se faire de manière approximative mais rapide à l'aide d'un rouleau de « papier PH » ou avec une autre méthode plus précise c'est à l'aide d'un PH-mètre.

a. Le papier indicateur de PH :

Il s'agit d'un papier spécial, également appelé papier de tournesol, qui contient un produit chimique lequel indique le PH d'une substance d'après la couleur que prend le papier après avoir été trempé dans la solution.

b. Le PH-mètre :

Un PH-mètre est un appareil souvent électronique permettant la mesure du PH d'une solution aqueuse.

Le PH-mètre est généralement constitué d'un boîtier électronique permettant l'affichage de la valeur numérique du PH et d'une électrode de verre permettant la mesure. Son fonctionnement est basé sur le rapport qui existe entre la concentration en ions H_3O^+ (définition du PH) et la différence de potentiel électrochimique qui s'établit dans le PH-mètre une fois plongé dans la solution étudiée.

Celui-ci est constitué de deux électrodes, l'une standard dont le potentiel est constant et connu (appelée électrode de référence), l'autre à potentiel variable (fonction du PH, appelée électrode de verre). Ces deux électrodes peuvent être combinées ou séparées.

A PH égal à 7 (neutre) le potentiel entre deux électrodes est nul. Une fois l'appareil étalonné à l'aide des solutions tampon (souvent de PH égale 4.7 et 10), on peut déterminer la valeur du

PH par simple corrélation, la différence de potentiel évoluant proportionnellement à la valeur du PH selon cette formule.

$$\Delta E = a(\text{PH}_a - \text{PH}_b) + b \quad (\text{I.2})$$

Où :

ΔE : est la différence de potentiel entre les deux électrodes.

PH_a : est le PH de la solution à mesurer.

PH_b : est le PH de la solution de référence.

Et a, b dépendent de l'appareil, ils sont révélés lors de l'étalonnage du PH-mètre.

- *Etalonnage* : on étalonne un PH-mètre avec des solutions tampon, selon les mesures que l'on va effectuer, on étalonne soit par une solution de PH=7 puis par une solution de PH= 4 pour faire des mesures en milieu acide, soit par une solution de PH=7 puis une solution de PH=10 pour des mesures en milieu basique. (ces valeurs de PH sont les plus communément rencontrées chez les solutions tampon) [37].

X. Paramètre de solubilité

Les paramètres de solubilités ont trouvé leur plus grand usage dans les revêtements en industrie pour faciliter la sélection de solvants. Ils sont utilisés dans d'autres industries pour prédire la compatibilité des polymères, la résistance chimique, et le taux de pénétration d'additifs ; les liquides qui ont les mêmes paramètres de solubilités sont miscibles, et les polymères vont se dissoudre dans les solvants dont les paramètres de solubilités sont voisins des leurs.[38]

Le paramètre de solubilité a été utilisé depuis de nombreuses années en vue d'application industrielle mais un regain d'intérêt a stimulé des études et des recherches plus approfondies. Le choix des solvants vis-à-vis des polymères et matériaux plastiques, peut être mieux fait suivant plusieurs critères liés au cahier de charges et au coût, à la suite d'une série d'améliorations du concept du paramètre de solubilité, et l'utilisation généralisée des techniques informatiques.

La plupart des fournisseurs commerciaux de solvants ont des programmes d'ordinateur pour aider à la sélection de solvants. On peut facilement prévoir la façon de dissoudre un polymère dans un mélange de deux solvants et ce qui peut dissoudre par le polymère lui-même.

Les paramètres de solubilités sont parfois appelés le paramètres d'énergie de cohésion et qu'ils sont issus de l'énergie nécessaire pour convertir un liquide à un gaz.

L'énergie de vaporisation est une mesure directe de l'énergie totale des molécules de liquide (restées ensemble). Tous les molécules des liquides sont brisées par évaporation.

X.1. Le paramètre de solubilité d'HILDEBRAND

Le terme « paramètre de solubilité » a été utilisé pour la première fois par HILDEBRAND et SCOTT [38-39]. Des travaux antérieurs de SCATCHARD et d'autres [42] étaient contributifs à ce développement. Le paramètre de solubilité d'HILDEBRAND est défini comme la racine carrée de la densité d'énergie cohésive suivant cette relation :

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{V}} \quad (\text{I.3})$$

Où :

V : le volume molaire du solvant pur.

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

$$E = \Delta E_v = \Delta H_v - RT \quad (\text{I.4})$$

Avec ΔH_v : c'est l'enthalpie de vaporisation.

La valeur numérique du paramètre de solubilité en $(\text{MPa})^{1/2}$ est 2.0455 fois plus grand que celui en $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$.

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

$$\Delta G^M = \Delta H^M - \Delta TS^M \quad (\text{I.5})$$

Avec :

ΔG^M : l'énergie libre de mélange.

ΔH^M : c'est l'enthalpie de mélange.

T : la température absolue.

ΔS^M : c'est le changement d'entropie dans le processus de mélange.

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

$$\Delta H^M = \varphi_1 \varphi_2 V_M (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (I.6)$$

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

V_M : le volume de mélange.

Cette équation a souvent été citée comme une lacune de cette théorie [40-41], l'équation la plus valable est donnée par :

$$\Delta G^M_{\text{noncomb}} = \varphi_1 \varphi_2 V_M (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (I.7)$$

La solubilité définie par le fait que l'énergie libre du mélange est égale à zéro.

Donc le paramètre de solubilité pour les solvants des solutés combinés, est important dans la détermination de la solubilité du système [42].

$$\Delta G^M_{\text{noncomb}} = T \Delta S^M_{\text{comb}} \quad (I.8)$$

X.2. Le paramètre de solubilité d'HANSEN

Dans le modèle de Charles Hansen établi en 1966, la valeur du paramètre d'Hildebrand comporte trois termes : un terme représentant la contribution des forces de dispersion, un terme pour la contribution des forces de liaisons d'Hydrogène et un troisième terme pour la contribution des forces polaires [43-44].

$$\delta_T^2 = \delta_D^2 + \delta_H^2 + \delta_P^2 \quad (I.9)$$

Où :

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

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

Pour les liquides de faible masse molaire, le paramètre de solubilité δ , à une température T , peut être déterminé expérimentalement [45-46] à partir de l'enthalpie de vaporisation ΔH_V et du volume molaire V du composé :

$$\delta = \sqrt{\frac{\Delta H_V - RT}{V}} = \sqrt{\frac{\Delta E_V}{V}} \quad (\text{I.10})$$

où ΔE_V : la densité d'énergie cohésive.

R : constante des gaz parfaits.

La volatilité des composés macromoléculaires est très faible. Ceci rend la détermination du paramètre de solubilité par la mesure ΔH_V du polymère imprécise et difficile. D'autres méthodes expérimentales utilisant la viscosité intrinsèque [47-48], l'indice de réfraction [49] et le gonflement du polymère réticulé par des solvants de δ connu [50-51] peuvent être utilisées mais demandent beaucoup de temps et des efforts importants, d'où la nécessité d'introduire une méthode indirecte.

M. Dunkel [52] fut le premier à estimer le paramètre de solubilité en se basant sur le principe que chaque atome ou groupement d'atomes i d'une molécule participent individuellement à son enthalpie de vaporisation. Ces contributions notées ΔH_i , déterminées à partir des enthalpies de vaporisation pour différents solvants connus, ont été répertoriées dans des tables de valeurs et permettant le calcul suivant :

$$\delta = \sqrt{\frac{i \sum \Delta H_i}{V} - \frac{RT}{V}} \quad (\text{I.11})$$

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

$$\delta = \sqrt{\frac{\rho \Delta h_{ir}}{M_r}} \quad (\text{I.12})$$

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

X.3. Le modèle de FEDORS

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

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i}} \quad (\text{I.13})$$

Grâce à la richesse de la table de valeur des contributions du modèle de Fedors, il est possible de calculer la valeur du paramètre de solubilité pour de nombreuses molécules. Toutefois, il faut rappeler que pour les polymères dont la température de transition vitreuse T_g est supérieure à 25°C . Il est nécessaire d'ajouter une correction sur la valeur du volume molaire, qui est proportionnelle à la taille de segment équivalent au motif de répétition [53].

Chapitre II

Elaboration des pastilles
et l'étude du gonflement

CHAPITRE II

Elaboration des pastilles et l'étude du gonflement

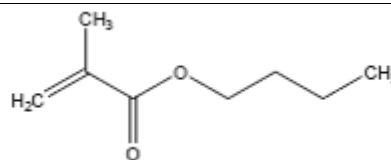
Introduction

Notre but étant d'étudier l'influence de PH du milieu ainsi que la température sur la cinétique de gonflement, avant d'aller à cette étape, une étape préliminaire indispensable est de disposer de réseaux de polymère et des solutions ayant de PH différents, donc dans un premier temps on va présenter les différents matériaux précurseurs (monomères) et la technique utilisée pour préparer les réseaux, ainsi que les différentes solutions ayant des PH différents. D'autre part et dans le but de déterminer un diagramme de phase expérimental, on varie la température des solutions utilisées pour permettre aussi de savoir son influence sur le gonflement du réseau. Le comportement du gonflement a été étudié en fonction de trois paramètres : le PH du milieu, le taux de réticulation et la température, on a vérifié aussi la réversibilité de phénomène du gonflement (dégonflement).

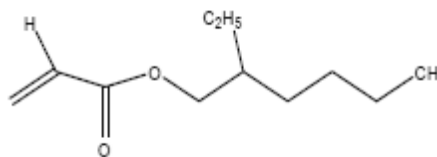
I. Matériel utilisé

Les monomères monofonctionnels utilisés sont l'Acrylate de n-Butyle et le 2-Ethyl Hexyl Acrylate désignés par respectivement ABu et EHA, ils sont obtenus par la firme Aldrich. L'agent réticulant, le monomère difonctionnel, 1,6 Hexane-Diol-Di-Acrylate, appelé HDDA, est fourni par Cray Valley (France). Pour initier la réaction de photo polymérisation radicalaire, on utilise le 2-Hydroxy-2-Methyl-1-phenyl-Propane-1-one, appelé Darocur 1173, fournit par Cibageigy (voir le tableau II.1).

Monomère : Acrylate de n-Butyle (n-ABu)



Monomère : Acrylate de 2-EthylHexyl (2-EHA)



Agent réticulant : 1,6-Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA)

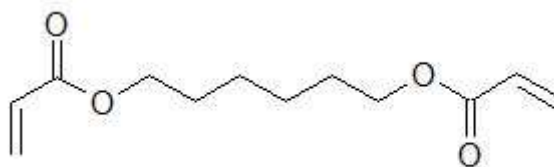


Photo-initiator : 2-Hydroxy-2-Methyl-1-Phenyl-Propane-1-one (Darocur 1173)

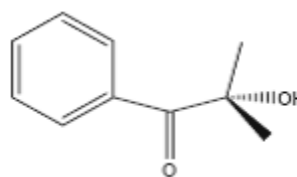


Tableau II.1 : Matériaux précurseurs contenus dans une solution photo réactive en vue de la synthèse de réseaux isotropes de polyABu et de polyEHA.

On utilise l'acide acétique comme un solvant dont la pureté est supérieure à 99%. Et dans le but d'obtenir des solutions à différents PH, on utilise la dilution qui a pour effet de diminuer l'acidité de l'acide acétique et la variation du PH. L'échauffement qui s'en suit pendant la dilution peut provoquer des projections de l'acide acétique corrosives, donc il est impératif de verser l'acide acétique dans l'eau et non pas l'inverse (voir le tableau II.2).

Solution	Pourcentage en acide acétique	Pourcentage en eau distillée	Le PH du milieu
Solution (1)	99%	1%	-0.83
Solution (2)	96.42%	03.57%	-0.47
Solution (3)	85.71%	14.28%	0.05
Solution (4)	75%	25%	0.47

Tableau II.2 : Les solutions utilisées lors de la caractérisation du polymère

II. Les rayons ultra-violet

C'est une radiation électromagnétique dont la longueur d'onde s'étend de 400 nm longueur d'onde de la lumière violette, à 15 nm, longueur d'onde du rayon X (le monomère, de symbole nm, équivaut à un millionième de millimètre).

La radiation ultraviolette, dont le sigle UV est couramment utilisé pour la dénommer, est produite artificiellement par des lampes à arc électrique ou à décharge luminescente, et elle est émise en permanence par des corps célestes tels que le soleil.

II.1. Action des UV sur la matière

Un atome (ou une molécule) soumise à un rayonnement UV peut subir une ionisation, impliquant un effet photoélectrique, une photoconductivité ou des réactions chimiques de réduction par l'électron libéré. D'autre part, de nombreux composés à la lumière ultraviolette ont un comportement différent lorsqu'ils sont soumis à l'action de la lumière visible. Par exemple, des minéraux, des colorants, certaines vitamines, huiles naturelles et autres composés deviennent fluorescents par exposition aux rayons ultraviolets, ils semblent émettre de la lumière; les molécules de ces substances absorbent la lumière ultraviolette invisible, accroissent leur énergie et en restituent une partie au milieu extérieur en émettant de la lumière visible. Ce processus est à la base de deux méthodes d'analyse des matériaux :

la spectrophotométrie d'absorption UV-visible et la spectroscopie d'émission atomique.

Après avoir absorbé un photon UV, les macromolécules peuvent dissiper cette énergie sous forme d'agitation thermique, le rayonnement aura alors servi à chauffer le matériau.

Une autre possibilité est que les molécules ayant absorbé le rayonnement UV se trouvent dans un état d'énergie tel que des réactions chimiques peuvent se déclencher, on dit alors que le rayonnement UV a activé la réaction. L'exemple type de ce processus est donné par la photopolymérisation des résines dans l'industrie microélectronique, ou en dentisterie (durcissement des prothèses dentaires par exposition aux UV).

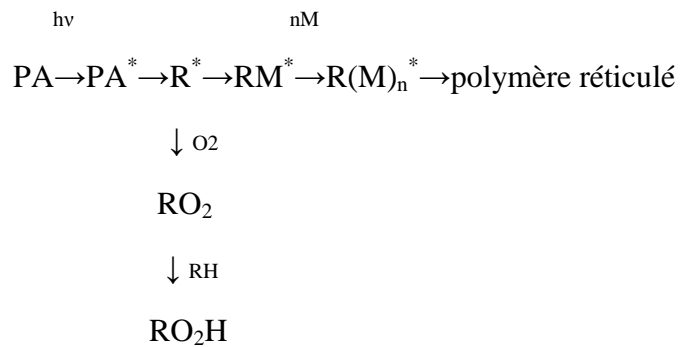
II.2. Réticulation renforcée par irradiation UV

La réticulation renforcée par irradiation UV est une réaction de polymérisation initiée par du rayonnement UV, qui transforme, en une fraction de seconde, un film liquide enduit appliqué à un substrat en un matériau polymère solide tridimensionnel.

La formulation typique d'une résine photo-réticulable contient trois ingrédients de base, un photo-initiateur, un monomère et un oligomère, les deux derniers étant pourvus de fonctions chimiques réactives. Des additifs et des pigments (colorants) sont également ajoutés pour répondre aux besoins d'imprimabilité et apporte aux produits les caractéristiques physiques souhaitées.

La réticulation par irradiation UV est basée sur un mécanisme de polymérisation radicalaire photo-induite. Exposé à un rayonnement de longueur d'onde spécifique, le photo-initiateur (PA) absorbe la lumière UV et forme des radicaux libres (R^*). Ces radicaux se combinent avec les fonctions réactives (M) de l'oligomère et du monomère pour commencer la réaction de polymérisation (RM^*) et produire un polymère à haut poids moléculaire fortement réticulé. Cependant, la réticulation par irradiation UV est sévèrement ralentie par les molécules d'oxygène présentes dans l'air.

La réaction de polymérisation radicalaire est inhibée à cause de la forte réactivité de l'oxygène moléculaire vis-à-vis des radicaux libres (R^*). L'oxygène réagit avec les radicaux engendrés par le photo-initiateur pour produire des espèces peroxydiques (RO_2^*) et des hydro-péroxydes (RO_2H), qui ne servent pas à la polymérisation. Ces réactions secondaires conduisent à une surface faiblement réticulée voire non réticulée.



Diverses méthodes ont été employées pour remédier à l'effet néfaste de l'inhibition de la polymérisation par l'oxygène. La méthode la plus communément utilisée consiste à ajouter dans la formulation UV un excès de photo-initiateur dans le but de consommer l'oxygène présent sur la surface du substrat ou dissout dans la couche de l'enduit liquide. L'approche reste cependant limitée, car la majorité de photo-initiateurs et leurs sous-produits de réaction ont la tendance de jaunir avec le temps et de dégager des odeurs. Il convient d'augmenter considérablement l'intensité du rayonnement UV pour accroître la quantité d'espèces radicalaires destinées à capter l'oxygène de l'air par conséquent, la consommation énergétique devient très importante et la durée de vie des lampes est réduite.

Dans la mesure où la réticulation par irradiation UV est un procédé en continu qui se déroule dans une enceinte en communication avec l'extérieur, les réactions évoluent au contact de l'air ambiant. C'est pour cette raison, que nous considérons que la meilleure manière de conduire la polymérisation consiste à supprimer l'oxygène présent dans la zone réactionnelle et le remplacer par un gaz inerte tel l'azote.

II.3. Dispositif expérimental et source UV utilisés lors de l'étude

Le dispositif utilisé est constitué de deux éléments principaux, l'un c'est la chambre de polymérisation ou chambre réactionnelle, elle est constituée d'un boîtier en plastique recouvert d'une plaque de verre, deux trous ont été percés dans le but de permettre une circulation régulière d'azote car la polymérisation radicalaire est sensible à la présence d'oxygène (voir figure II.1,2).



Figure II.1 : Chambre réactionnelle contenant l'échantillon

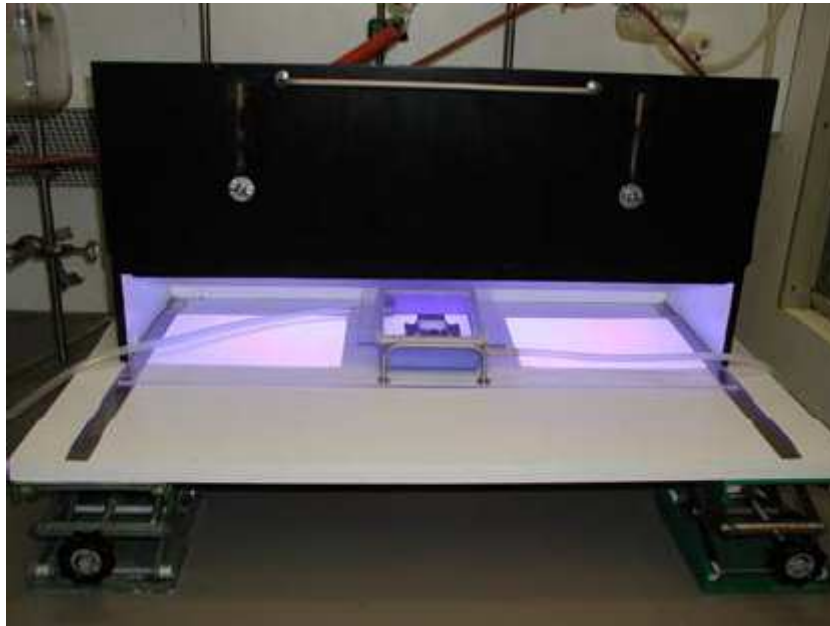


Figure II.2 : Dispositif complet avec les deux lampes UV.

A l'intérieur de la chambre de polymérisation on trouve un moule en téflon qui donne sa forme au polymère que l'on veut préparer.

III. Synthèse de réseaux de poly(acrylate de n-butyle) (ABu) et de poly(acrylate de 2-éthylhexyl) (EHA)

Pour la synthèse des réseaux isotropes, les solutions réactives sont constituées de monomère, d'agent réticulant et le photo amorceur ; la quantité du monomère l'Abu (ou EHA) est ajustée initialement avec la fraction du Darocur et dans le but d'obtenir des réseaux ayant des taux de réticulation différents on utilise des quantités variables d'agent réticulant HDDA.

La pesée des composants est faite dans une salle de très faible luminosité (salle rouge) ; les solutions préparées sont mises dans un agitateur mécanique pour les homogénéiser : cette agitation se fait durant un temps suffisamment long (2 à 12heures).

Après on dépose une quantité de la solution photo réactive dans le moule en téflon, et pour une réticulation homogène l'épaisseur des réseaux synthétisés doit être inférieur de 3 mm. L'oxygène dans le moule est évacué à l'aide de la circulation d'azote pendant quelques minutes.

La source UV est une lampe Philips TL 08 fournissant des rayons de longueurs d'onde $\lambda=365$ nm et une Intensité $I_0=1.5$ Mw/cm².

Les rayonnements UV permettent un déclenchement des réactions radicalaires à cause de l'absorption d'un photon par le photo amorceur Darocur 1173 (voire figure II.3). Après une exposition de 15 à 30 mn on obtient dans le moule une pastille élastomère transparente.

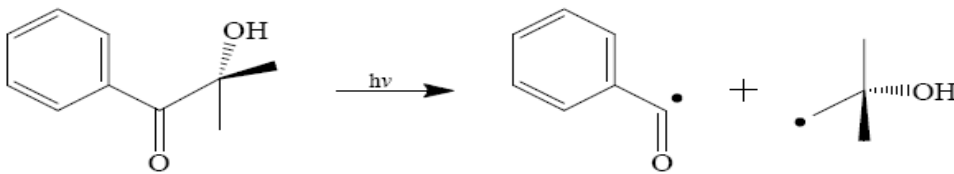


Figure II.3 : Mécanisme de décomposition du photo amorceur, le Darocur 1173, sous une irradiation UV.

Pour extraire les monomères et les oligomères qui n'ont pas réagi et qui restent piégés à l'intérieur du réseau (de quantité négligeable), on gonfle ces réseaux dans le toluène pendant

24 heures, puis on les laisse se dégonfler et sécher; finalement on obtient un échantillon sous forme de pastille comme nous montre la figure II.4.



Figure II.4 : Un réseau de polyABu réticulé à 0.5% de HDDA après l'étape de polymérisation.

IV. L'étude expérimentale

On a présenté la méthodologie générale pour la préparation des échantillons de réseaux de poly (acrylate de n-butyle) (ABu et EHA), élaborés par photo polymérisation radicalaire sous UV, et maintenant on va les caractériser par gonflement dans des solutions à différents PH, d'autre part, et dans le but de déterminer un diagramme de phase expérimental, on fait varier la température permettant aussi de voir son influence sur le gonflement du réseau.

Le comportement du gonflement est étudié en fonction de trois paramètres, le PH du milieu, le taux de réticulation et la température. La réversibilité de gonflement des réseaux est également examinée.

IV.1. Méthode de caractérisation

IV.1.1. Dispositif utilisé

Pour l'étude de gonflement, nous disposons d'une balance de précision, des bêchers de différentes capacités, un thermomètre, un agitateur, un chauffage, un PH-mètre pour déterminer le PH du milieu (voir la figure II.5)



Figure II.5 : Dispositif expérimental de gonflement

IV.1.2. Technique utilisée

Au départ on pèse la pastille à caractériser à l'état sec, puis on l'immerge dans un bêcher contenant la solution à une température fixée, et dans le but de suivre le comportement de la

cinétique de gonflement de ce réseau réticulé en fonction du temps, on déclenche un chronomètre, on retire du bêcher la pastille ainsi gonflée par la solution, puis on l'essuie rapidement les surfaces de cette dernière des gouttelettes de solution, et on la pèse sur une balance de précision. Puis on la remet dans la solution, et il faut que tous ces étapes se passent rapidement pour éviter le dégonflement de la pastille.

On prend les mesures toutes les cinq minutes pendant deux heures et ensuite chaque dix minutes pendant deux heures, après tous les quarts d'heure et puis chaque deux heures jusqu'à vingt-quatre-heures et des fois jusqu'à quarante-huit-heures, en fonction du taux d'équilibre du gonflement.

Concernant le dégonflement la technique est facile après que la pastille atteint l'équilibre de gonflement on la retire du bêcher et on suit la cinétique de dégonflement comme précédemment.

Pour étudier la dépendance du comportement du gonflement des réseaux étudiés (ABu ou EHA) avec le temps on détermine le taux de gonflement, ce dernier est donné par la relation suivante :

$$\tau = 100 * (M_t - M_0) / M_0$$

Où :

M_t : c'est la masse de la pastille gonflée à un instant « t » exprimé en minutes.

M_0 : la masse de la pastille sèche.

τ : Taux de gonflement en pourcentage.

IV.2. Résultats et discussions

IV.2.1. Etude de la cinétique de gonflement en fonction de PH du milieu

A . Cas du système ABu/HDDA

Les figures (II.6,7,8) représentent les courbes expérimentales de la cinétique de gonflement du réseau de PABu réticulé à respectivement 0.5, 1.25 et 2.5% en HDDA à température ambiante ($T=20^{\circ}\text{C}$) dans différentes solutions de l'acide acétique dilué par l'eau distillée ayant des PH différents.

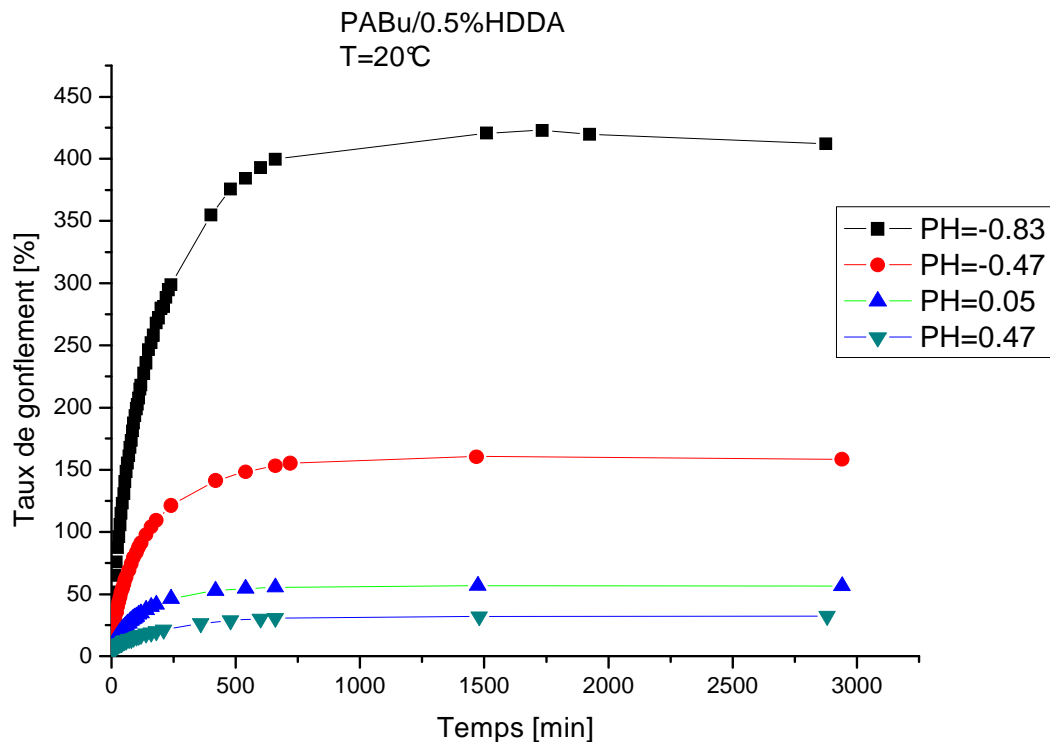


Figure II.6 : Comportement du gonflement du réseau de PABu/0.5%HDDA en fonction du temps, à température ambiante pour différents PH du milieu.

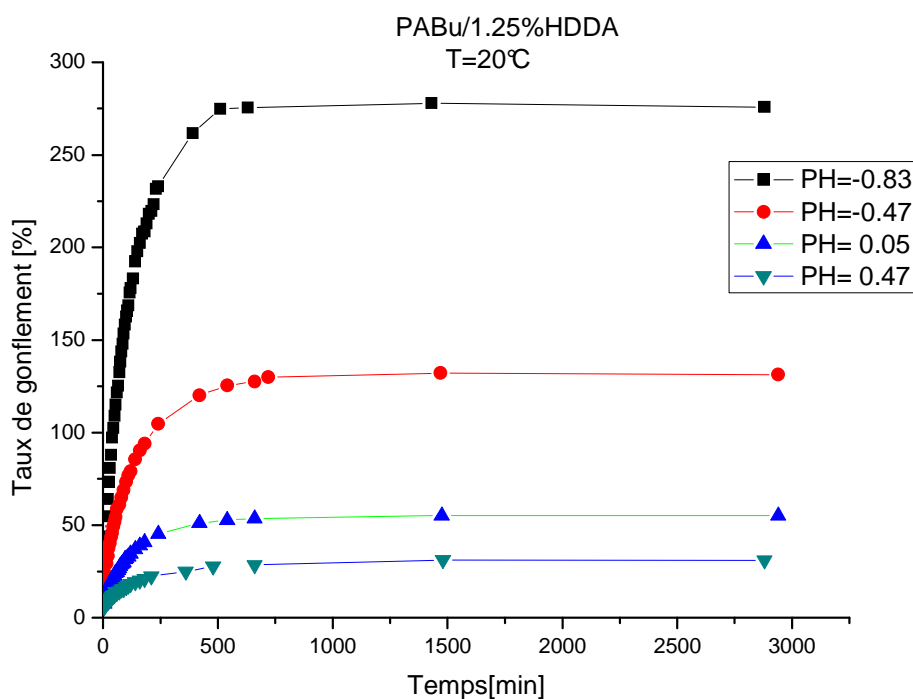


Figure II.7 : Comportement du gonflement du réseau de PABu/1.25%HDDA en fonction du temps, à température ambiante pour différents PH du milieu.

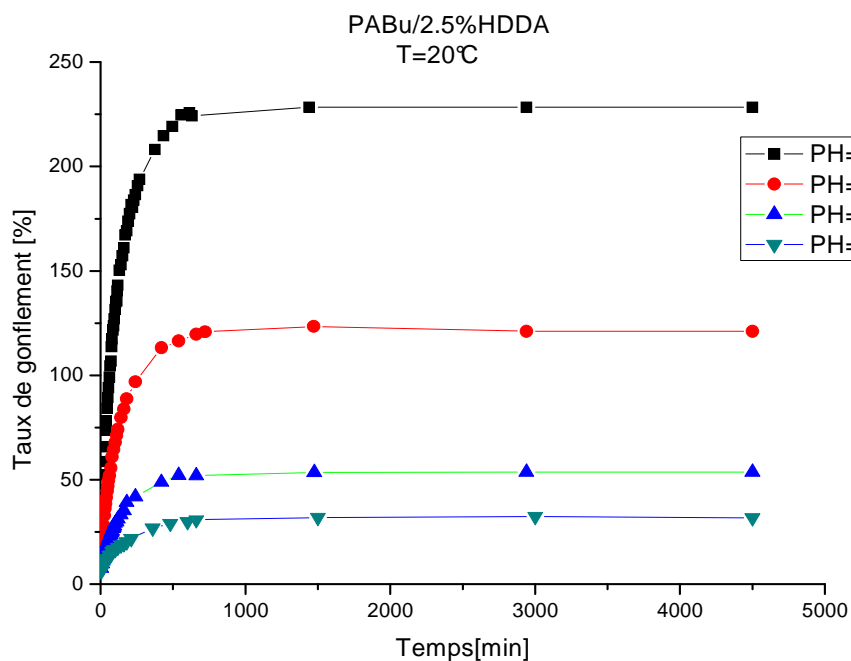


Figure II.8 : Comportement du gonflement du réseau de PABu/2.5%HDDA en fonction du temps, à température ambiante pour différents PH du milieu.

On remarque une augmentation rapide du taux de gonflement au début de l'étude de la cinétique, suivie d'un plateau caractérisé par un taux de gonflement constant, indiquant une saturation de réseau. On observe clairement un gonflement important pour la courbe correspondant au milieu où le $\text{pH} = -0.83$, ce qui montre que le réseau de PABu réticulé à 0.5% HDDA présente une miscibilité importante avec les molécules de l'acide acétique, l'équilibre thermodynamique, c'est-à-dire le plateau, pour un milieu acide où le $\text{pH} = -0.83$ est correspond à un taux de gonflement environ de 419.72% (voir figure II.6). L'influence de l'acide acétique sur la pastille est bien visible car on a constaté que la pastille devient plus épaisse et avec un diamètre plus important par rapport à l'état initial.

Pour un milieu de $\text{pH} = -0.47$ on a un taux de gonflement environ de 158.64%, c'est après avoir effectué une dilution ou on a ajouté 1/28 de l'eau distillée et c'est clair que ce changement influe sur le taux de gonflement qui est moins important par rapport au premier cas.

La troisième solution utilisée a le pH de milieu égal à 0.05, on obtient un taux de gonflement d'environ de 56.64% à l'équilibre.

Pour la quatrième solution de $\text{pH} = 0.47$, le taux de gonflement maximum est obtenu à environ de 32.22% (voir figure II.6).

Pour les autres figures (II.7, II.8), on remarque toujours que les taux du gonflement maximum c'est pour un pH très acide, même avec d'autres réseaux de différents taux de réticulation, l'influence de l'augmentation du pH reste inversement proportionnel sur la cinétique du gonflement. On constate qu'une augmentation de pH de -0.83 à 0.47 permet d'obtenir une diminution de la cinétique du gonflement donc le passage à un pH élevé entraîne un ralentissement du phénomène de gonflement.

B. Cas du système EHA/0.5%TPGDA

De même que la situation précédente dans le cas du système Abu/0.5% HDDA, on remarque que le comportement du gonflement est identique à celui du premier réseau mais les taux de gonflement sont très réduits par rapport au précédent (voir la figure II.9).

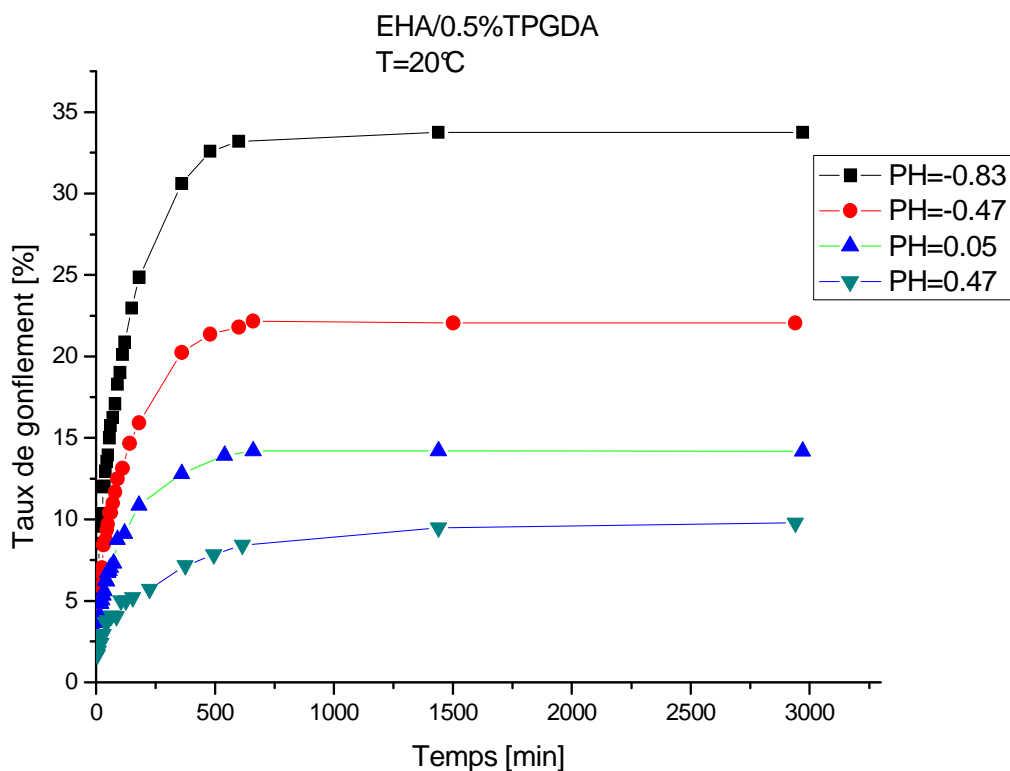


Figure II.9 : Comportement du gonflement du réseau d' EHA/0.5%TPGDA en fonction du temps, à température ambiante pour différents PH du milieu.

Au départ de la cinétique on constate un taux de gonflement important, ensuite on a un plateau qui signifie la saturation du réseau étudié. Le gonflement le plus important est observé pour la solution du PH=-0.83 où on enregistre un taux de gonflement environ de 33.75% , pour les autres milieux de PH égal à : -0.47, 0.05, 0.47 le taux de gonflement est respectivement de : 22.04%, 14,16%, 9.76%. Donc l'influence de PH est inversement proportionnelle à la cinétique de gonflement.

C. Comparaison entre les deux systèmes ABu/0.5%HDDA et EHA/0.5%TPGDA

Une étude comparative est faite en utilisant le réseau EHA/0.5%TPGDA, dans les mêmes conditions expérimentales que celles du réseau précédent,

On remarque une augmentation rapide au début du gonflement après on obtient un plateau représentant la saturation pour le système PABu/0.5%HDDA où le taux de gonflement maximum est 419.72%, et pour le système EHA/0.5%TPGDA un taux de gonflement d'environ de 33.75%, donc la différence du taux de gonflement entre les deux systèmes est de l'ordre de 12 fois (voir figure (II.10)).

On explique que le système composé de l'ABu/0.5%HDDA est plus soluble dans l'acide acétique que le système comportant l'EHA/0.5%TPGDA par la structure chimique des monomères et la nature des interactions intervenant avec les ions acides.

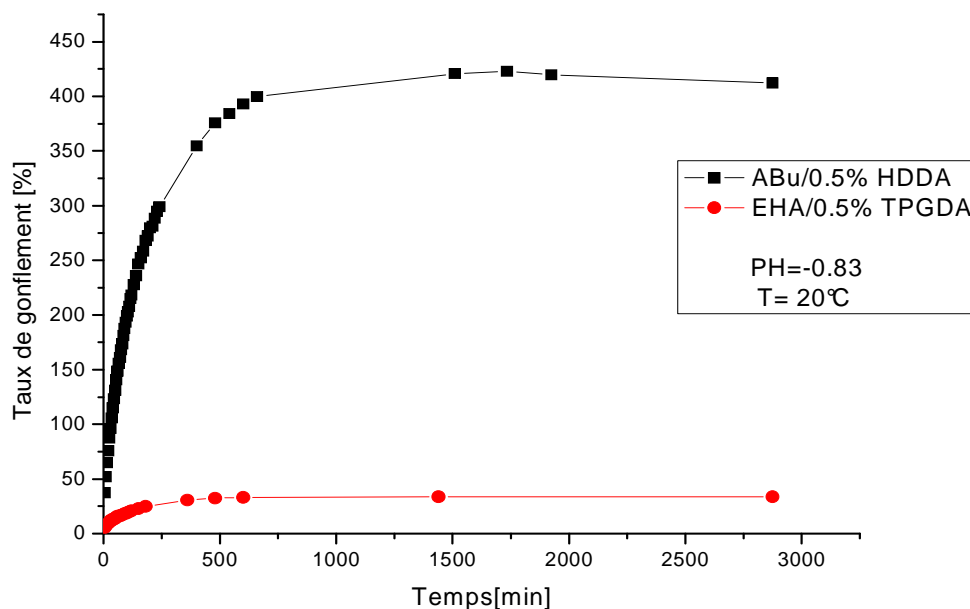


Figure II.10 : Comparaison entre les deux réseaux de PABu/0.5%HDDA et EHA/0.5%TPGDA, dans les mêmes conditions.

D. Réversibilité du phénomène de gonflement pour le système ABu/0.5%HDDA

Pour caractériser le phénomène inverse de gonflement du réseau de PABu, nous avons étudié la cinétique de gonflement et de dégonflement de ce polymère en fonction du temps.

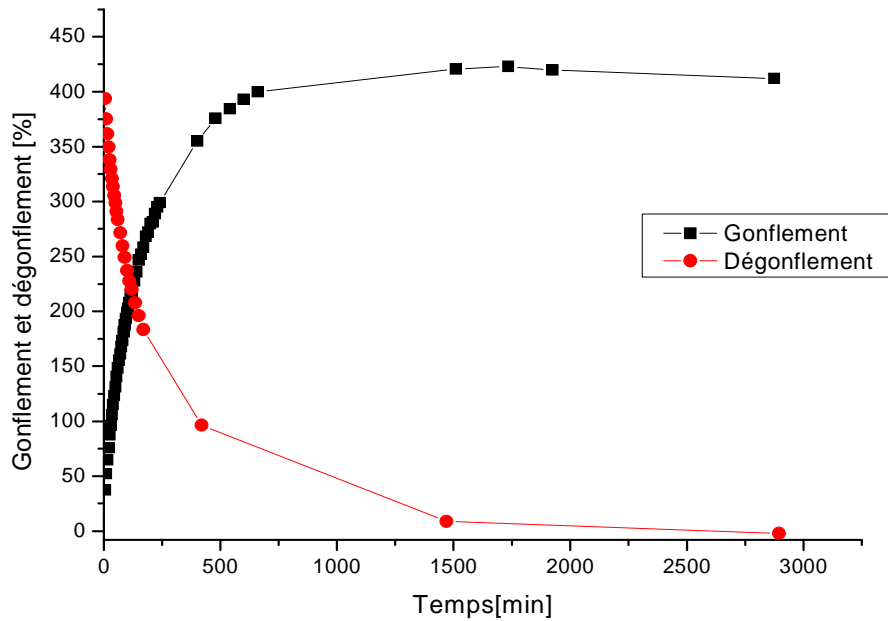


Figure II.11 : Cinétique de gonflement et de dégonflement du réseau de PABu/0.5%HDDA, à température ambiante.

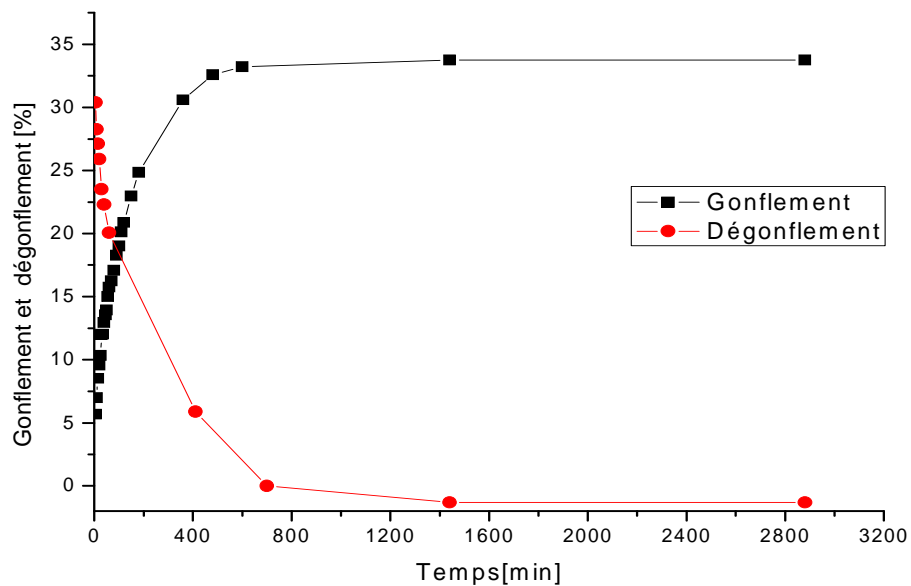


Figure II.12 : Cinétique de gonflement et de dégonflement du réseau de EHA/0.5%TPGDA dans l'acide acétique, à température ambiante.

la figure (II.11 et 12) représentent respectivement les courbes de gonflement et de dégonflement des réseaux de PABu/0.5%HDDA et PEHA/0.5%TPGDA à température

ambiante égale à 20°C, il est bien clair que les courbes sont quasi symétriques. Donc on a un phénomène de réversibilité pour le gonflement et le dégonflement.

IV.2.2. Etude de la cinétique du gonflement en fonction de la concentration en HDDA et TPGDA

A. Cas du système ABu/HDDA

Pour illustrer clairement l'influence du taux de réticulation [54] sur le comportement de la cinétique de gonflement du réseau de PABu, nous avons représenté, sur la figure (II.13) les courbes expérimentales de la cinétique du gonflement du réseau de PABu dans l'acide acétique en fonction de la concentration en agent réticulant HDDA, à température ambiante ($T=18^{\circ}\text{C}$).

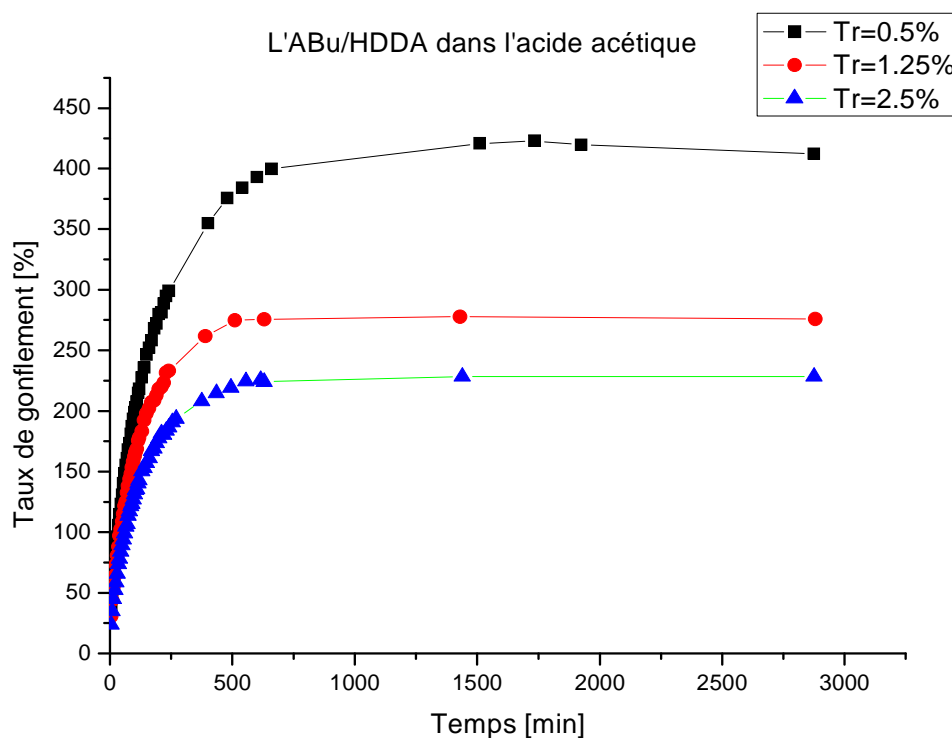


Figure II.13 : Comportement du gonflement du réseau de PABu/HDDA dans l'acide acétique en fonction du temps, à température ambiante et pour différentes concentrations, avec Tr : c'est le taux de réticulation en pourcentage.

Sur la figure (II.13) on remarque clairement un gonflement important du système PABu/0.5% HDDA, c'est un réseau souple correspond à 0.5% de l'agent réticulant HDDA, et qui permet un taux de gonflement maximum environ de 419.75%.

Le réseau PABu/1.25% HDDA est compact et rigide et son gonflement est très réduit par rapport au premier réseau, où on a un taux de gonflement d'environ de 275.82%.

Pour le réseau PABu/2.5% HDDA on a un taux de gonflement de 228.34%.

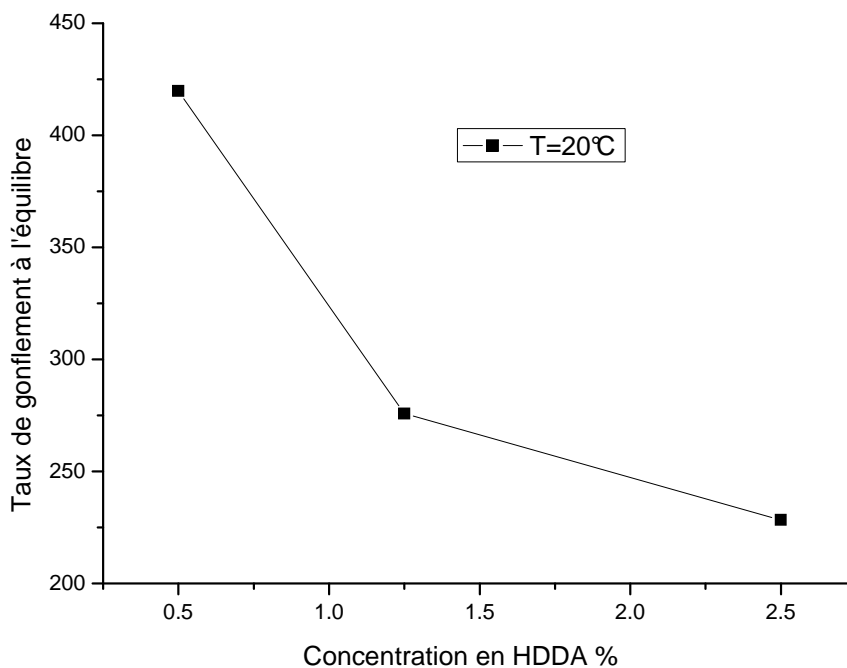


Figure III.14 : l'influence de la concentration du l'agent réticulant HDDA sur le taux de gonflement pour le système PABu dans l'acide acétique.

On peut dire qu'il y'a un ralentissement de taux de gonflement avec l'augmentation du concentration en HDDA, ceci est du à la mobilité des chaînes polymériques, une concentration élevée gêne la mobilité des chaînes polymériques qui entraîne un faible gonflement [55]. Les résultats montrent clairement que la modification de la quantité d'agent réticulant HDDA dans les mélanges initiaux (les solutions photo réactives), influe fortement sur le comportement du gonflement du réseau de PABu. En bref, le taux de gonflement varie inversement proportionnel au taux de réticulation du réseau étudié (voir la figure III.14).

B. Cas du système EHA/TPGDA

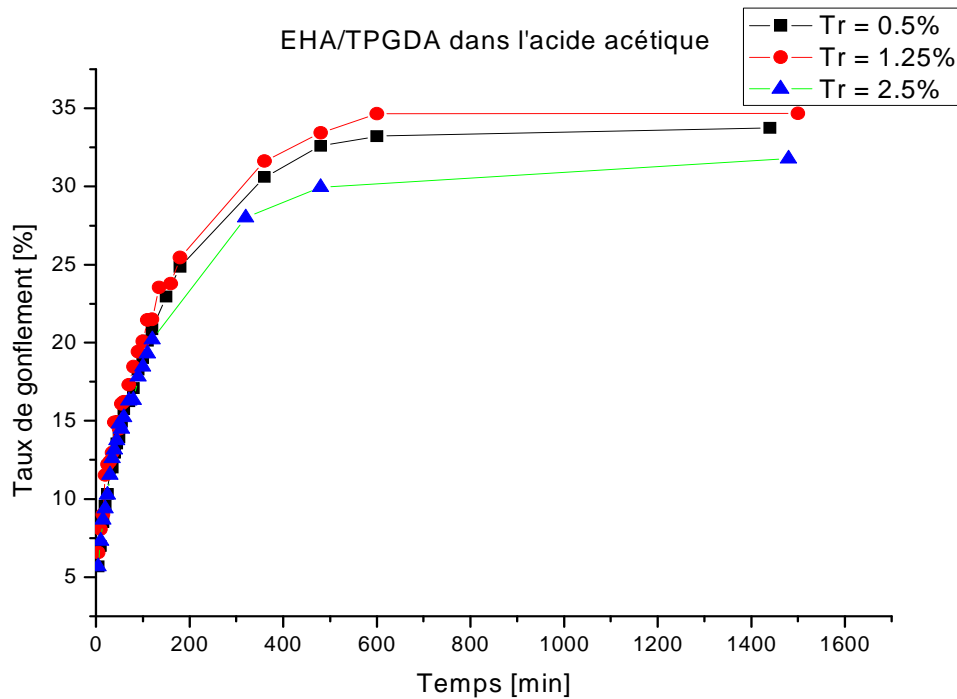


Figure II.15 : Comportement du gonflement du réseau d'EHA/TPGDA dans l'acide acétique en fonction du temps, à température ambiante et pour différentes concentrations, avec Tr : taux de réticulation en pourcentage.

L'étude du comportement de l'EHA/HDDA de différentes concentrations dans l'acide acétique, permet de constater que ce système présente une cinétique de gonflement plus lente et moins importante que celle du système Abu/HDDA, on remarque clairement que les courbes sont presque identiques où on enregistre les taux de gonflement suivants : 33.75%, 34.66%, 31.77% avec des taux de réticulation respectivement de 0.5%, 1.25%, 2.5% (voir la figure II.15), donc on peut dire que pour ce réseau il n'y a pas une grande influence du taux de réticulation.

IV.2. 3. Diagramme de phase expérimental

Pour ce faire, nous avons procédé de la manière suivante : on place notre échantillon de réseau de polymère en contact avec l'acide acétique et on le laisse atteindre son équilibre de gonflement. Ensuite on met notre système polymère/ acide acétique dans un bain thermostaté avec un thermomètre allant de 20°C jusqu'à 40°C. On pèse la pastille chaque deux heures

pour chaque température donnée pour assurer une bonne homogénéité de la température dans tout le système.

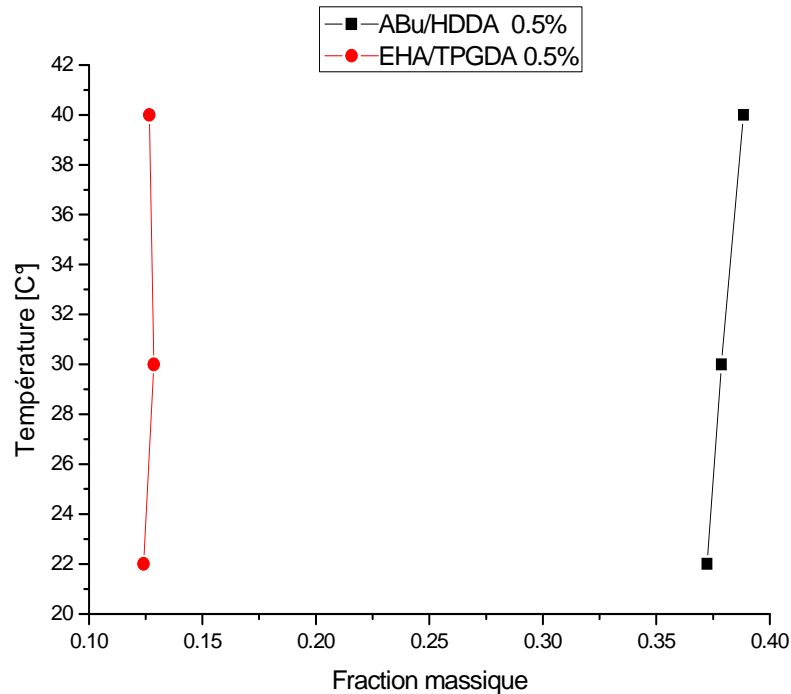


Figure II.16 : Diagrammes de phases des systèmes PABu/0.5%HDDA et EHA/0.5%HDDA.

La figure (II.16) illustre les variations de la température en fonction de la fraction massique du solvant défini comme suit :

$$\Phi_{\text{exp}} = \tau / (1 + \tau)$$

Où le taux de gonflement τ est donné par la relation :

$$\tau = \text{masse}_{\text{solvant}} / \text{masse}_{\text{polymère}}$$

On remarque que la température n'influe pas sur l'équilibre de gonflement, car une fois la pastille atteint son équilibre même en augmentant la température le réseau de polymère n'absorbe pas une autre quantité du solvant et même dans le cas positif c'est une quantité négligeable.

V. Calcul des paramètres de solubilité

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. Cette méthode est considérée comme étant la méthode la plus simple et la plus fiable [56,57] 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 carrée 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 :

$$\delta = \sqrt{\frac{E}{V}}$$

Où :

E: Énergie de cohésion.

V: 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 calculé l'énergie de cohésion et le volume molaire des monomères, de l'agent réticulant et du photo-amorceur.

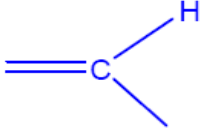
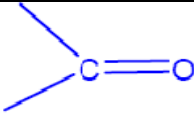
Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	Δe_i (kJ/mol)	Δv_i (Cm ³ /mol)
4	$-\text{CH}_2$	4.94	16.1
2	$-\text{CH}_3$	4.71	33.5
1		4.31	-5.5
1		18	18
Total		51.49	143.9

Tableau II.3 : Les formules chimiques composant le monomère PABu

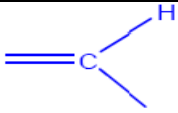
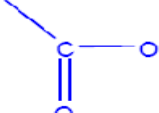
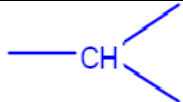
Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	Δe_i (kJ/mol)	Δv_i (Cm ³ /mol)
1	$\text{H}_2\text{C} =$	4.31	28.5
1		4.31	13.5
1		18	18
5	$-\text{CH}_2-$	4.94	16.1
2	$-\text{CH}_3$	4.71	33.5
1		3.43	-1
Total		64.17	206.5

Tableau II.4 : Les formules chimiques composant le monomère PEHA

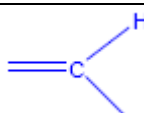
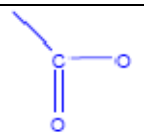
Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	Δe_i (kJ/mol)	Δv_i (Cm ³ /mol)
2	H ₂ C =	4.31	28.5
2		4.31	13.5
2		18	18
6	-CH ₂ -	4.94	16.1
Total		82.88	216.6

Tableau II.5 : Les formules chimiques composant l'agent réticulant HDDA

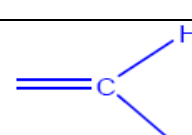
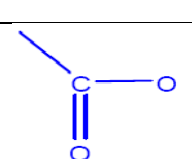
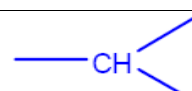
Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	Δe_i (kJ/mol)	Δv_i (Cm ³ /mol)
3	-CH ₂ -	4.94	16.1
3	-CH ₃	4.71	33.5
2		4.31	13.5
2	H ₂ C =	4.31	28.5
2		18	18
3		3.43	-1
2	-O-	3.35	3.8
Total		99.18	275.4

Tableau II.6 : Les formules chimiques composant l'agent réticulant TPGDA

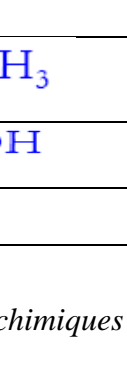
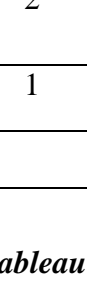
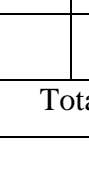
Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	$\Delta e_i(\text{kJ/mol})$	$\Delta v_i(\text{Cm}^3/\text{mol})$
1	Phenyl ()	31.9	71.4
1		17.4	1.8
1		1.47	-19.2
2	- CH ₃	4.71	33.5
1	- OH	29.8	10
Total		89.99	140

Tableau II.7 : Les formules chimiques composant le photo amorceur le Darocur

Nombre d'atomes ou de groupements	Nature du groupement	$\Delta e_i(\text{kJ/mol})$	$\Delta v_i(\text{Cm}^3/\text{mol})$
1	-CH ₃ -	4.71	33.5
1	-COOH	27.63	28.5
Total		32.34	62

Tableau II.8 : Les formules chimiques composant de l'acide acétique

La formulation des réseaux de PABu et de PEHA est :

Réseau 1 : 99%PABu +0.5 %HDDA + 0.5%Darocur

Réseau 2 : 98.25%PABu +1.25 %HDDA +0.5 %Darocur

Réseau 3 : 97%PABu + 2.5%HDDA +0.5 %Darocur

Réseau 4 : 99%PEHA +0.5 %TPGDA +0.5 %Darocur

Réseau 5 : 98.25%PEHA +1.25 %TPGDA +0.5 %Darocur

Réseau 6 : 97%PEHA + 2.5%TPGDA +0.5 %Darocur 10^3

$$\text{Cas du monomère Abu : } \delta_{\text{PABu}} = \sqrt{\frac{51490}{143.9}} = 18.91 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

$$\text{Cas du monomère EHA : } \delta_{\text{PEHA}} = \sqrt{\frac{64170}{206.5}} = 17.62 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

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

$$\text{Cas du monomère TPGDA : } \delta_{\text{TPGDA}} = \sqrt{\frac{99180}{275.4}} = 18.97 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

$$\text{Cas de l'agent réticulant Darocur 1173 : } \delta_{\text{Darocur}} = \sqrt{\frac{89990}{131}} = 25.35 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

Les paramètres de solubilité des réseaux 1 de PABu et réseau 3 de PEHA sont donnés par :

$$\delta_{\text{PABu}/0.5\% \text{HDDA}} = \sqrt{\frac{0.99 \cdot \Delta e \text{ABU} + 0.005 \cdot \Delta e \text{HDDA} + 0.005 \cdot \Delta e \text{Darocur}}{0.99 \cdot \Delta v \text{ABU} + 0.005 \cdot \Delta v \text{HDDA} + 0.005 \cdot \Delta v \text{Darocur}}} = 18.95 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

$$\delta_{\text{PEHA}/0.5\% \text{TPGDA}} = \sqrt{\frac{0.99 \cdot \Delta e \text{EHA} + 0.005 \cdot \Delta e \text{TPGDA} + 0.005 \cdot \Delta e \text{Darocur}}{0.99 \cdot \Delta v \text{EHA} + 0.005 \cdot \Delta v \text{TPGDA} + 0.005 \cdot \Delta v \text{Darocur}}} = 17.67 \text{ J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$$

Les paramètres de solubilité des quatre réseaux modèles de PABu et de PEHA sont regroupés dans le tableau II.9 :

$\delta_{\text{PABu}/\text{HDDA}} (\text{J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$			$\delta_{\text{PEHA}/\text{TPGDA}} (\text{J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$		
Réseau 1	Réseau 2	Réseau 3	Réseau 4	Réseau 5	Réseau 6
18.95	18.96	18.98	17.67	17.68	17.70

Tableau II.9 : Tableau récapitulatif des paramètres de solubilité des six réseaux modèles

Les paramètres de solubilité des solutions utilisés dans l'étude expérimentale sont donnés dans le tableau II.10:

Solution	Pourcentage en acide acétique	Pourcentage en eau distillée	$\delta (\text{J}^{1/2} \text{ cm}^{-3/2})$
Solution 1	99%	1%	22.83
Solution 2	96.42%	3.57%	22.85
Solution 3	85.71%	14.28%	22.91
Solution 4	75%	25%	23

Tableau II.10 : Paramètres de solubilité des solutions utilisés pour la caractérisation

Le tableau (II.10) présente les paramètres de solubilité des solutions qui ont été utilisés pour effectuer les expériences au laboratoire. Ces paramètres ont été calculés pour chaque solution qui est un mélange entre l'acide acétique et l'eau distillée avec des différents pourcentages comme montré sur le tableau ci dessus. Une simple remarque peut être faite sur les valeurs qui sont rapprochées, car le paramètre de solubilité de l'eau tous seul est très élevé par rapport à celle de l'acide acétique, donc à chaque fois qu'on augmente le pourcentage de l'eau dans la solution, son paramètre de solubilité logiquement augmente et ça se voit aussi dans le gonflement des polymères où on a lieu à un ralentissement du gonflement à chaque fois qu'on dilue l'acide acétique.

δ ($J^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$)

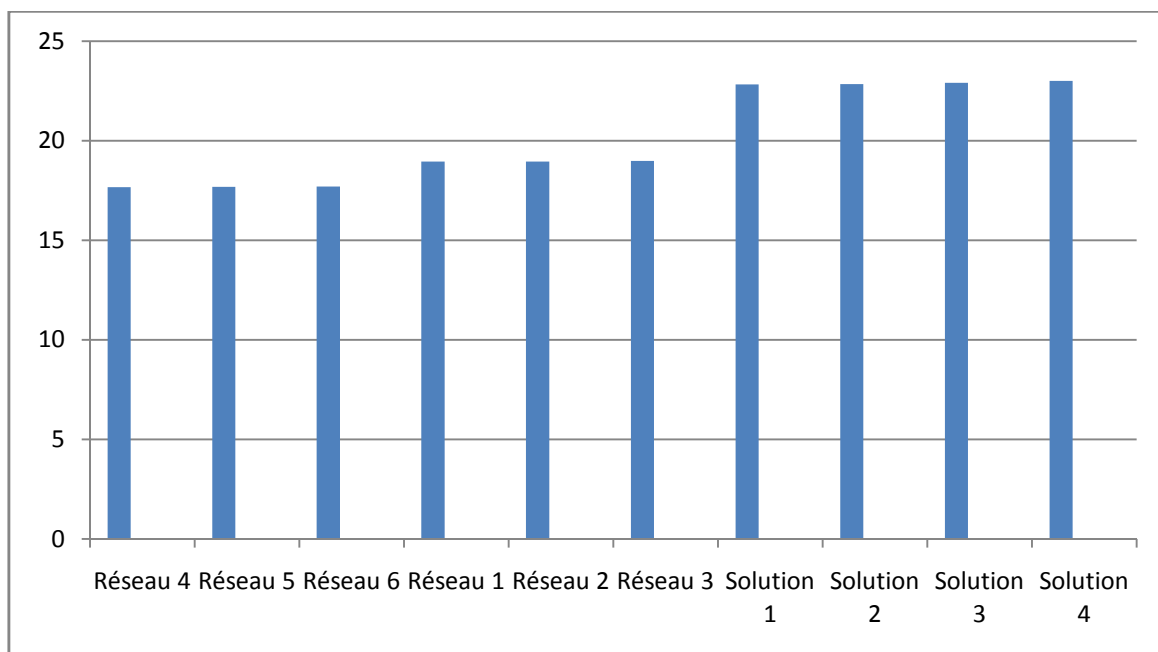


Figure II.17 : Comparaison des paramètres de solubilité des différents constituants

On remarque que pour les six réseaux de polymère le paramètre de solubilité augmente avec l'augmentation du pourcentage de l'agent réticulant que ce soit pour l'Abu ou l'EHA, la croissance est bien claire, d'autre part pour les solutions on remarque que le paramètre de solubilité augmente à chaque fois qu'on dilue l'acide acétique c'est-à-dire à chaque fois que le PH augmente.

VI. 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).

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

Avec : δ_p : est le paramètre de solubilité du polymère.

δ_s : est le paramètre de solubilité du solution.

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

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

Solution Réseaux	SOLUBILITE ($J^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$)			
	Solution 1 PH=-0.83	Solution 2 PH=-0.47	Solution 3 PH=0.05	Solution 4 PH=0.47
Réseau 1	15.05	15.21	15.68	16.40
Réseau 2	14.97	15.13	15.60	16.32
Réseau 3	14.82	14.97	15.44	16.16
Réseau 4	26.72	26.93	27.56	28.51
Réseau 5	26.52	26.72	27.35	28.30
Réseau 6	26.31	26.52	27.14	28.09

Tableau II.11 : Solubilité des réseaux modèles de PABu, PEHA/ solution

Plus la différence entre les paramètres de solubilité (La solubilité) de chaque réseau de polymère et celle de chaque solvant est grande, plus le réseau polymère est moins soluble dans ce solvant, et vice-versa. On remarque que ces résultats sont en accord et les courbes expérimentaux, car on sait précédemment que pour des PH plus acides on enregistre des taux de gonflement maximum et là on obtient pour ces solutions une faible solubilité ; les réseaux de PABu et PEHA sont plus solubles dans les solutions ayant un PH plus acide, et le sont moins solubles quand le PH croit vers la neutralité (c'est-dire un PH=7).

VII. Conclusion

Ce chapitre présente le travail expérimental qui a été effectué 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 robustes contre la dégradation et dotés de propriétés optiques très performantes. L'élaboration a été faite par photo-polymérisation radicalaire sous UV [58].

Les résultats de gonflement des six réseaux dans les quatre solutions montrent bien que la cinétique du gonflement du polymère que ce soit pour les réseaux en Abu/HDDA ou EHA/TPGDA est inversement proportionnel au paramètre PH du milieu, c'est-à-dire un ralentissement du gonflement de ces réseaux lorsque le PH du milieu tend vers la neutralité ou le $\text{PH} = 7$.

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 ce qui diminue le taux de gonflement de ce dernier dans les solvants isotropes. D'après les études faites auparavant [59-60,61-62] le changement de la taille de l'agent réticulant qui est parfois 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.

Chapitre III

Exploitation des résultats
expérimentaux avec le modèle
de Fick

CHAPITRE III

Exploitation des résultats Expérimentaux avec le modèle de Fick

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le comportement des réseaux de polymère de types ABu/HDDA et EHA/TPGDA dans différentes solutions où on a constaté le phénomène de gonflement ; ce phénomène a lieu lors de la migration de la matière d'une zone à une autre d'un système composé de soluté et solvant sous l'effet de mouvement brownien moléculaire. Chacun d'eux migre vers les régions de plus faibles concentrations afin que la répartition des forces moléculaires soit uniforme dans la totalité du mélange. Ce phénomène de gonflement est caractérisé par une cinétique croissante qui tend vers un plateau représentant le maximum de gonflement du réseau de polymère. La loi de diffusion de Fick est un modèle mathématique qui est basé sur une loi exponentielle. Dans ce chapitre nous allons appliquer ce modèle de diffusion à nos résultats expérimentaux pour vérifier sa corrélation avec nos systèmes étudiés.

I. Phénomène de diffusion de la matière

Le terme diffusion fait référence à une notion de « distribution », de mise à disposition, diffusion d'un produit, d'une information, en physique, la diffusion désigne quatre phénomènes distincts :

- La propagation des ondes lorsque celles-ci rencontrent un obstacle (notamment de la lumière).
- La migration d'espèces chimiques dans un milieu.
- La diffusion, ou transfert de la chaleur entre deux régions d'un même milieu ou entre deux milieux en contact sans déplacement appréciable de matière.
- La déviation d'une particule lors d'une interaction.

En théorie de l'information et plus particulièrement en cryptographie, le terme se réfère à la dissipation des redondances statistiques en entrée d'une structure afin d'obtenir en sortie des statistiques « idéales ». On parle également de la diffusion d'une émission de radio, ou bien de celle d'une émission de télévision.

En 1827, le botaniste Robert Brown observe le mouvement erratique de petites particules de pollen immergées dans de l'eau. Il ne s'agit pas d'un phénomène de diffusion, puisque ce qui bouge est une particule macroscopique, mais cette « marche aléatoire », servira de modèle pour la diffusion.

En 1896, Robert-Austen, responsable de la monnaie en grande Bretagne, accole une plaquette d'or à une plaquette de plomb fait chauffer le tout et mesure la profondeur de pénétration d'un métal dans l'autre. C'est la première mesure d'un coefficient d'inter diffusion à l'état solide.

En 1855, Adolph Fick propose des lois phénomologiques, empiriques, inspirées de la loi de Fourier pour la chaleur (établies en 1822), c'est Albert Einstein qui démontrera les lois de Fick en 1905 avec ses travaux sur la loi stochastique. En 1908, Jean Perrin, fondateur du CNRS et prix Nobel de physique, fut le premier à mesurer la trajectoire de particules et confirme ainsi l'analyse théorique d'Einstein [63].

Le déplacement des atomes, ions ou molécules dans un milieu, que celui-ci soit solide (cristallin ou amorphe), liquide ou gazeux, est appelé de manière générale « migration ». La

diffusion est la migration sous l'effet de l'agitation thermique, à l'exception des autres phénomènes. Elle intervient par exemple dans des procédés d'amélioration des caractéristiques mécaniques (traitements de surface comme la nitruration ou cémentation), la résistance à la corrosion et les procédés d'assemblage par brasage. Lorsqu'un atome se déplace parmi des atomes de même nature, on parle d'autodiffusion. Par exemple, on parlera d'autodiffusion du fer pour désigner la migration d'un atome de fer dans un cristal de fer. Lorsque l'on a deux milieux homogènes différents que l'on met en contact, on parle d'interdiffusion.

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 évoqué ici introduit bien évidemment la structure chimique, la morphologie, les défauts, les phases cristallines et leurs orientations. Par exemple, la phase cristalline dans un polymère a une tendance à ne pas laisser pénétrer les molécules de solvant de manière simple puisque les chaînes forment des zones de densité élevées. Dans le cas des polymères amorphes la diffusion est un peu lente dans le cas où les lamelles sont orientées de manière perpendiculaire à la direction de diffusion des molécules de solvant. Le comportement de diffusion du pénétrant peut être classé en trois catégories et 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 des deux cas précédemment décrits est classé en troisième position; on fait intervenir dans ce cas les deux processus pour expliquer le phénomène de diffusion [64].

II. Modèle de diffusion de Fick

La forme principale de diffusion suit la loi de l'écoulement de la chaleur développée en 1822 par Fourier [65]:

$$q = -k \frac{dT}{dx} \quad (III.1)$$

Où k est la conductibilité thermique.

Fick a proposé dès 1855 le premier modèle quantitatif pour la diffusion des espèces [66].

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (III.2)$$

Il postule la proportionnalité entre le taux de transfert de matière par unité de surface (noté J) et le gradient de concentration [67] $\partial C/\partial x$ suivant la direction normale à la surface. En présence de ce gradient de concentration, on admet qu'il s'établit un flux de particules dans le sens descendant du gradient, et que ce flux est proportionnel au gradient correspondant.

Le coefficient de proportionnalité D représente, par définition [68], le 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 dimensions L^2T^{-1} . Il est généralement exprimé en cm^2s^{-1} ou en m^2s^{-1} .

La diffusion s'effectue dans une seule direction (solvants isotropes), ce qui permet d'écrire la seconde loi de Fick :

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

La détermination de D s'effectue expérimentalement à partir des points obtenus lors de diverses expériences. La formule à appliquer pour déterminer D est différente en fonction des points choisis sur la courbe [69]. Il faudra donc veiller à choisir la bonne formulation pour le tracé des courbes de Fick. Les relations suivantes ont été obtenues avec une bonne approximation [69-70] :

$$\frac{mt}{mf} < 0.5 \text{ où } \frac{\sqrt{Dt}}{L} \leq 0.2 \text{ on a } \frac{mt}{mf} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (III.4)$$

$$\frac{mt}{mf} = 0.5 \text{ on a } D = \frac{0.05}{\sqrt{t/L^2}} \quad (III.5)$$

$$\frac{mt}{mf} > 0.5 \text{ on a } \frac{mt}{m_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{Dt\pi^2}{L^2}\right) \quad (III.6)$$

III. Exploitation des résultats expérimentaux

III.1. Modèle mathématique

Pour vérifier les résultats du comportement dynamique de gonflement du réseau de PABu dans les solvants isotropes, nous avons utilisé le modèle de diffusion de Fick. Le modèle mathématique consiste à considérer seulement la portion de la courbe d'absorption de solvant $(m_t/m_f) < 0.60$ qui est donnée par l'équation suivante [71]:

$$\left(\frac{m_t}{m_f}\right) = k_1 t^n \quad (III.7)$$

Où m_t et m_f représentent respectivement la masse du solvant absorbé à l'instant t et celle à l'équilibre, tandis que k_1 est une constante caractéristique de l'hydrogel, n étant un exposant caractéristique décrivant le mode de mécanisme de diffusion.

Où $n=0.5$ indique une diffusion Fickienne, alors que $n=1$ correspond au cas de la relaxation contrôlée, et si $0.5 < n < 1$, la diffusion et la relaxation sont comparables.

Les constantes n et k_1 sont calculées à partir des graphes de $\ln(m_t/m_f)$ en fonction de $\ln(t)$.

Le comportement dynamique du gonflement du réseau de polymère dépend de la contribution relative du solvant entrant et de la relaxation des chaînes de polymère. Les modèles, discutés précédemment, ne donnent pas une analyse adéquate pour $(m_t/m_f) = 0.60$. Pour obtenir un modèle décrivant ce comportement, on suppose pour les longues périodes, la sorption du solvant est dominée par la relaxation du réseau de polymère et que le processus de sorption du polymère par relaxation est du premier ordre. L'équation différentielle de Berens-Hopfenberg [72] pour les processus de relaxation s'écrit comme suit :

$$\frac{dm_t}{dt} = k_2 (m_f - m_t) \quad (III.8)$$

Où k_2 est la constante du taux de relaxation. L'intégration de l'équation (III.8) conduit à :

$$\frac{m_t}{m_f} = 1 - A \exp(-k_2 t) \quad (III.9)$$

Où A est une constante, tandis que k_2 est une constante caractéristique du mode de relaxation.

Dans cette étude, les constantes A et k_2 sont calculées à partir des graphes de $\ln[1-(m_t/m_f)]$ en fonction de t pour des temps supérieurs à ceux correspondants à $(m_t/m_f)=0.60$. Dans ce cas, on considère la portion de la courbe d'absorption du solvant correspondante à $(m_t/m_f) \geq 0.60$.

La courbe théorique finale se compose de deux parties. La première partie correspond aux valeurs de $(m_t/m_f) < 0.60$ obtenues par l'équation (III.7), alors que la seconde se rapporte aux valeurs de $(m_t/m_f) \geq 0.60$ tirées de l'équation (III.9).

III.2. Résultats et discussion

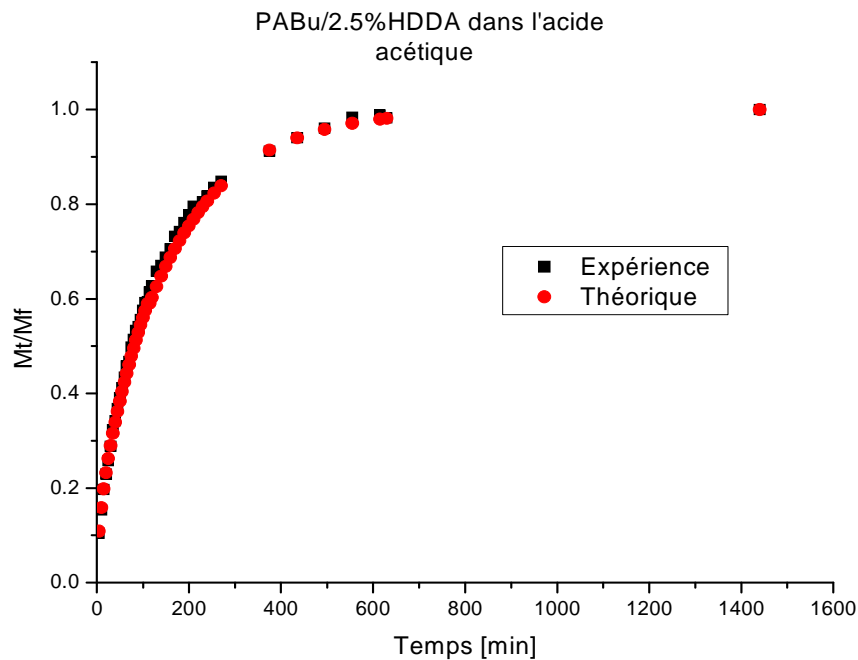


Figure III.1 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système PABu/2.5%HDDA-Acide acétique (PH=-0.83).

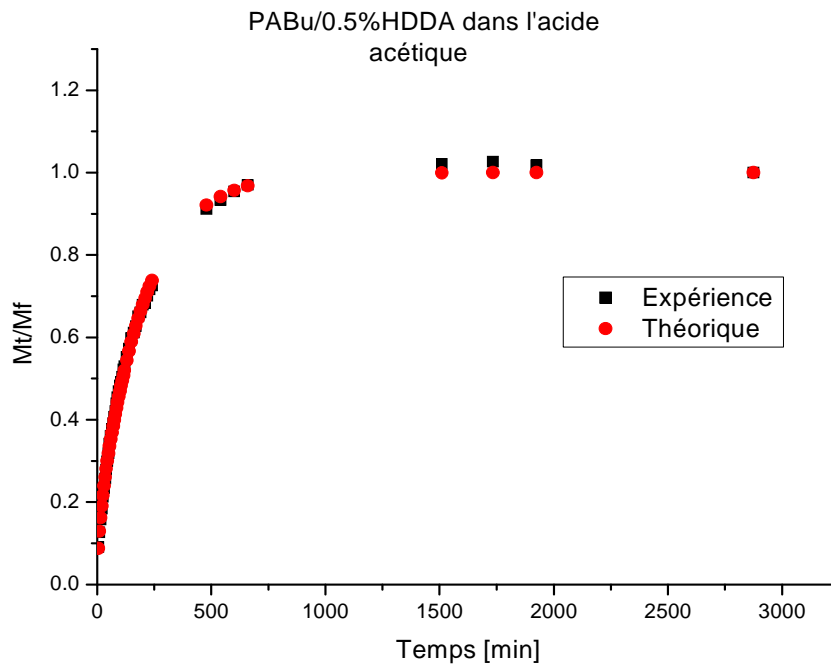


Figure III.2 : Variation du rapport $[Mt/Mf]$, en fonction du temps, dans le cas du système PABu/0.5%HDDA-Acide acétique ($PH=-0.83$).

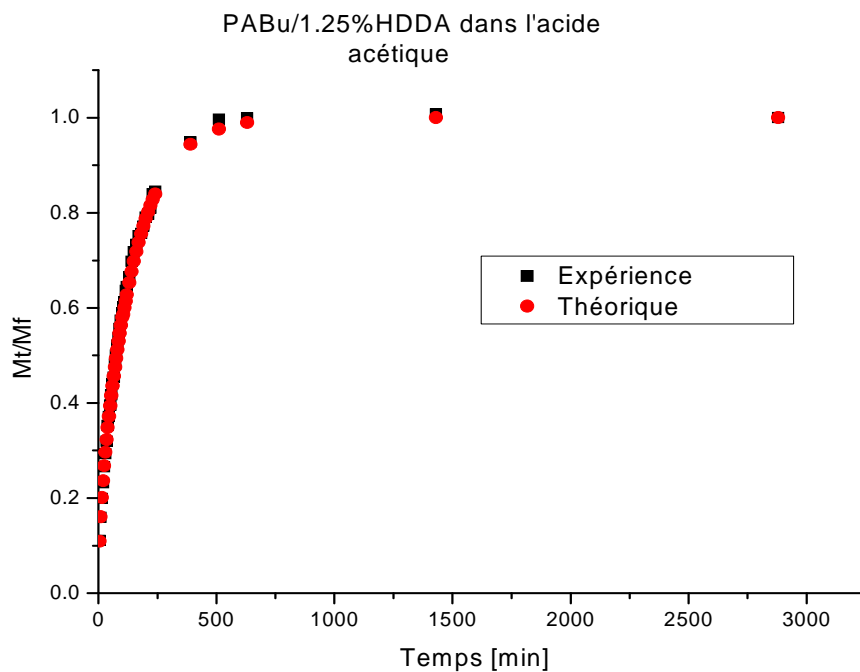


Figure III.3 : Variation du rapport $[Mt/Mf]$, en fonction du temps, dans le cas du système PABu/1.25%HDDA-Acide acétique ($PH=-0.83$).

Les figures III.1, III.2, III.3 montrent une superposition des résultats expérimentaux avec le modèle théorique de Fick pour les systèmes PABu/HDDA=2.5,0.5,1.25 et un PH=-0.83, donc on constate qu'il y a une bonne corrélation entre l'expérience et la théorie.

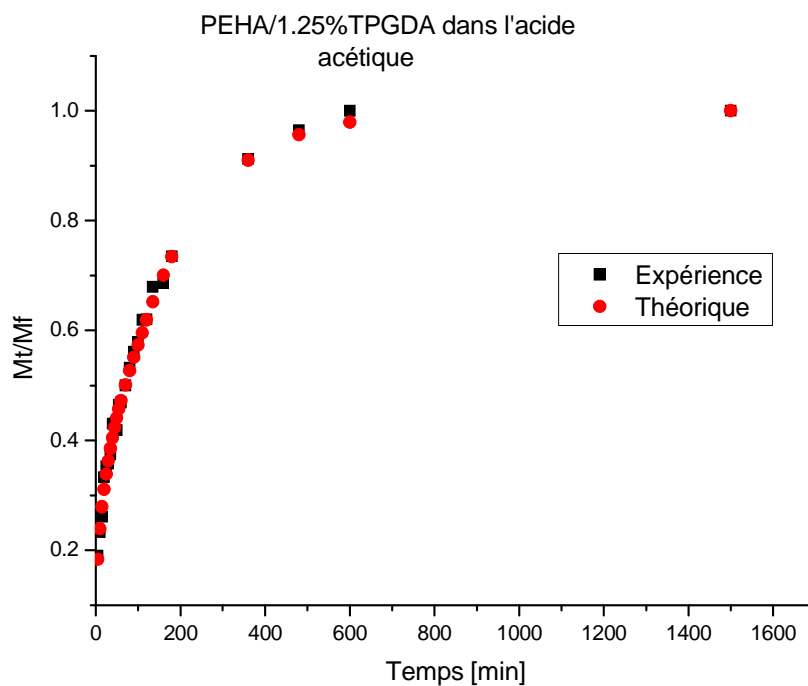


Figure III.4 : Variation du rapport $[Mt/Mf]$, en fonction du temps, dans le cas du système PEHA/1.25%TPGDA-Acide acétique ($PH=-0.83$).

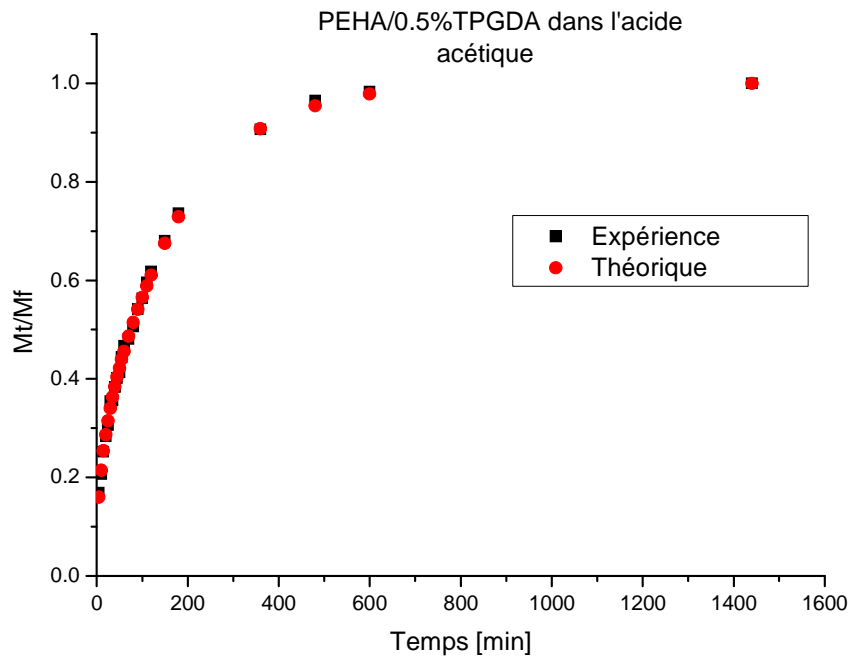


Figure III.5 : Variation du rapport $[Mt/Mf]$, en fonction du temps, dans le cas du système PEHA/0.5%TPGDA-Acide acétique ($PH=-0.83$).

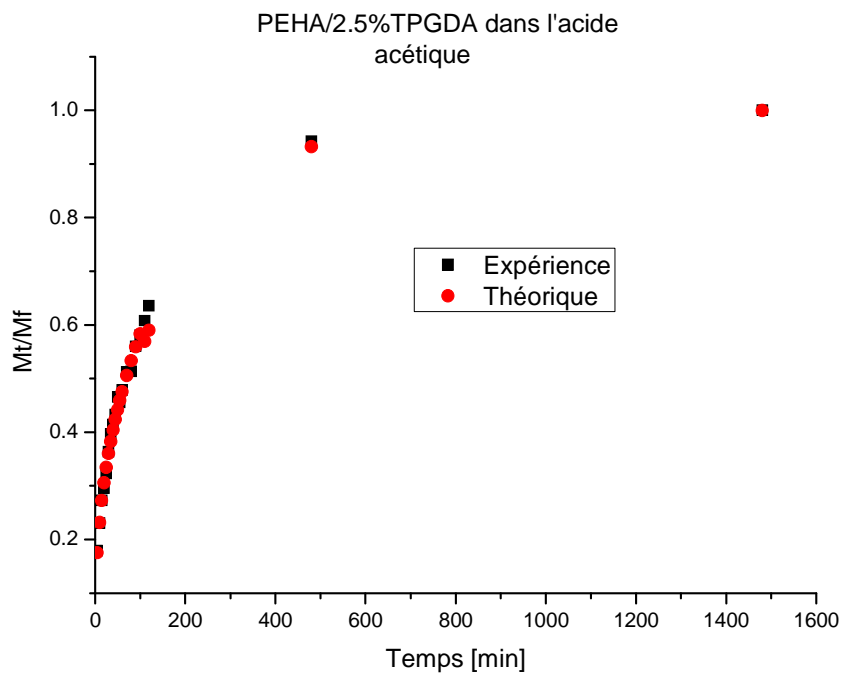


Figure III.6 : Variation du rapport $[Mt/Mf]$, en fonction du temps, dans le cas du système PEHA/2.5%TPGDA-Acide acétique ($PH=-0.83$).

Les figures III.4, III.5, III.6, montrent une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique de Fick pour les systèmes PEHA/TPGDA=1.25,0.5,2.5 et un PH =-0.83.

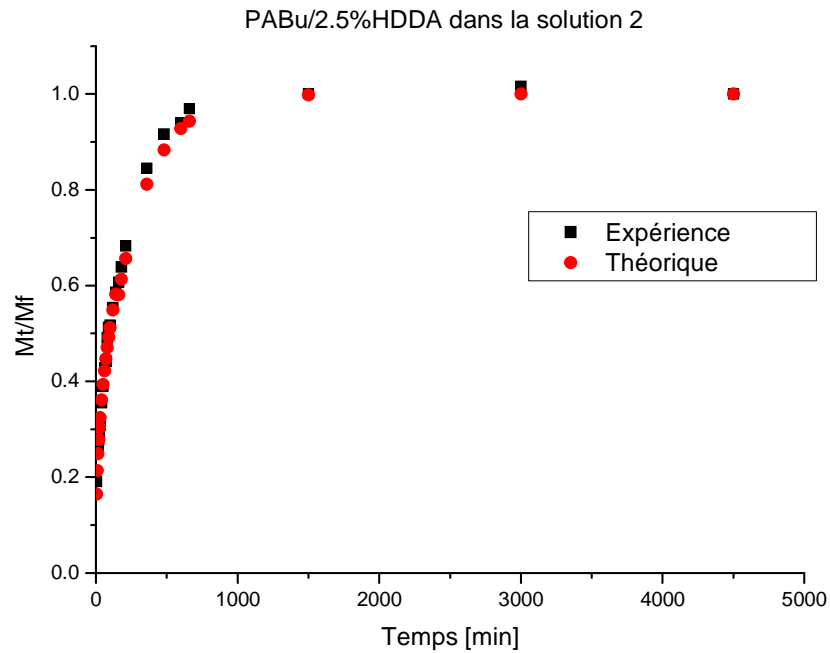


Figure III.7: Variation du rapport $[Mt/Mf]$, en fonction du temps, dans le cas du système PABu/2.5%HDDA-Solution 2(PH=-0.47).

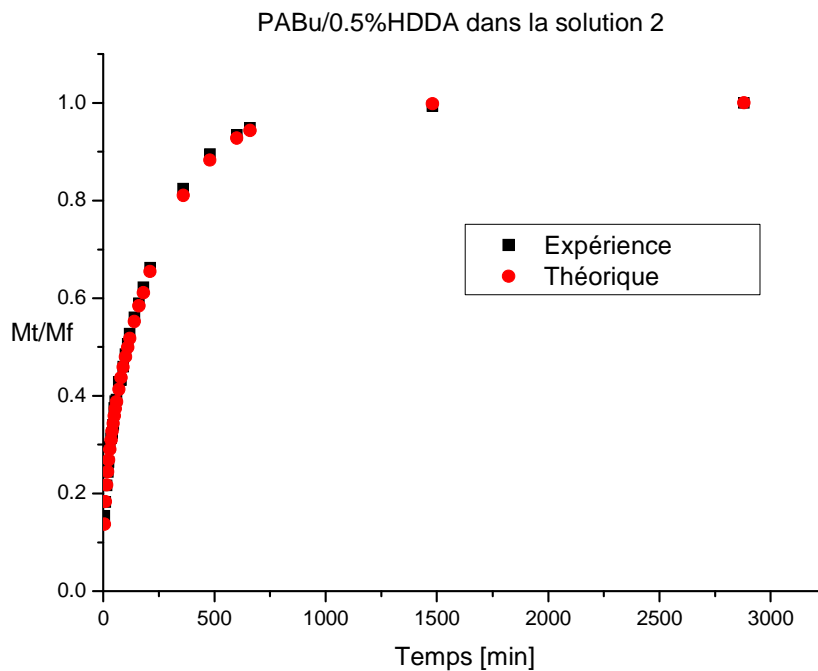


Figure III.8 : Variation du rapport $[Mt/Mf]$, en fonction du temps, dans le cas du système

PABu/0.5%HDDA-Solution 2(PH=-0.47).

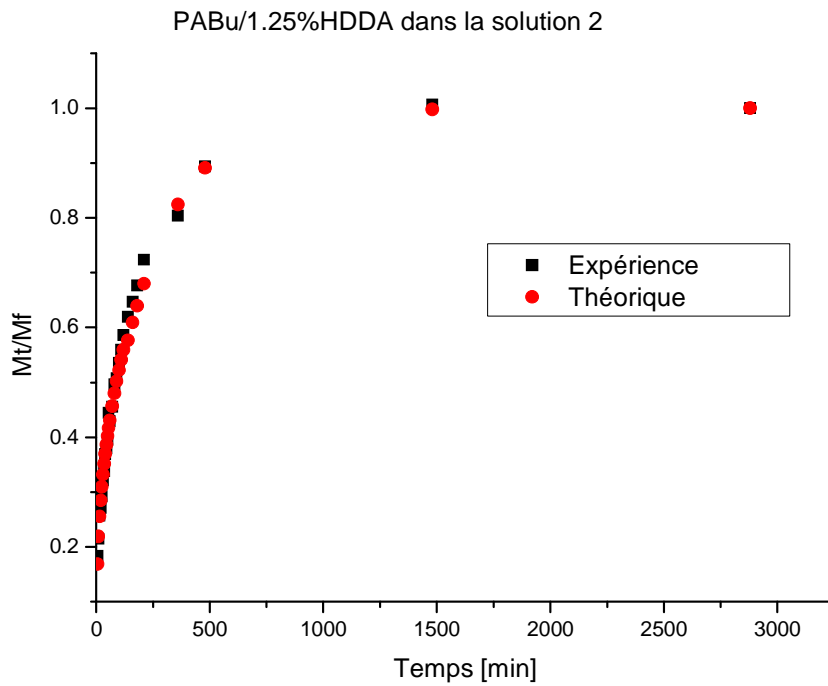


Figure III.9 : Variation du rapport $[Mt/Mf]$, en fonction du temps, dans le cas du système PABu/1.25%HDDA-Solution2 (PH=-0.47).

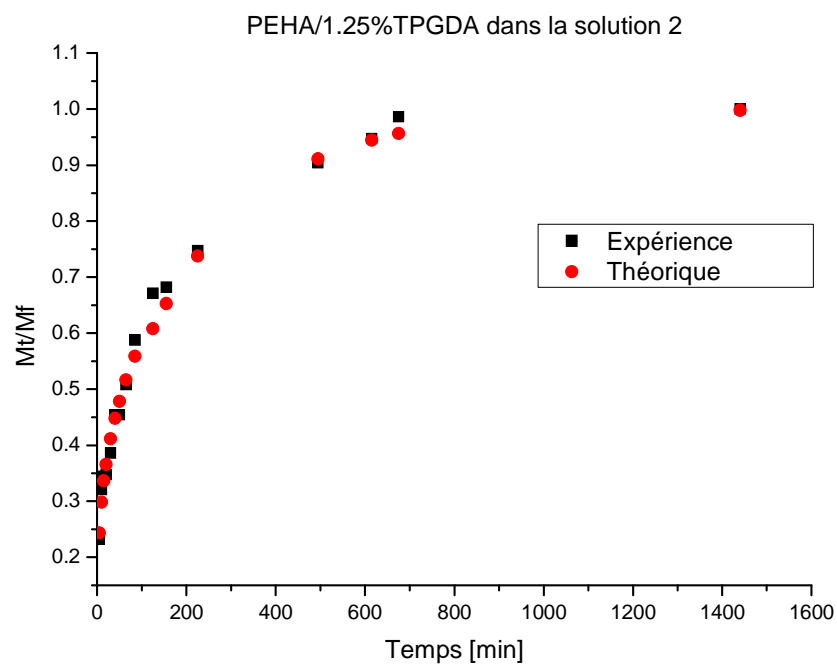


Figure III.10 : Variation du rapport $[Mt/Mf]$, en fonction du temps, dans le cas du système PEHA/1.25%TPGDA-Solution 2(PH=-0.47).

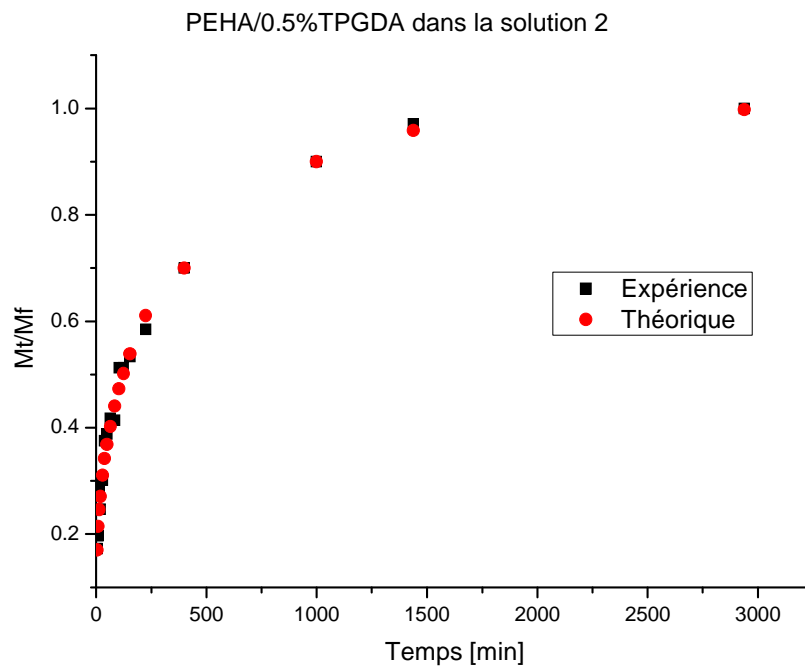


Figure III.11 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système PEHA/2.5%TPGDA-Solution2 ($PH=-0.47$).

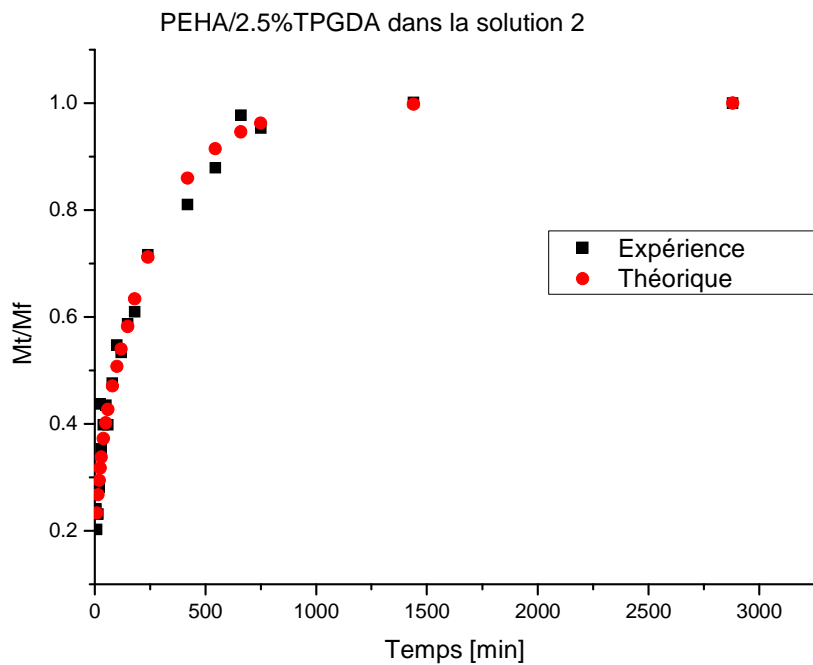


Figure III.12 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système PEHA/2.5%TPGDA-Solution2 ($PH=-0.47$).

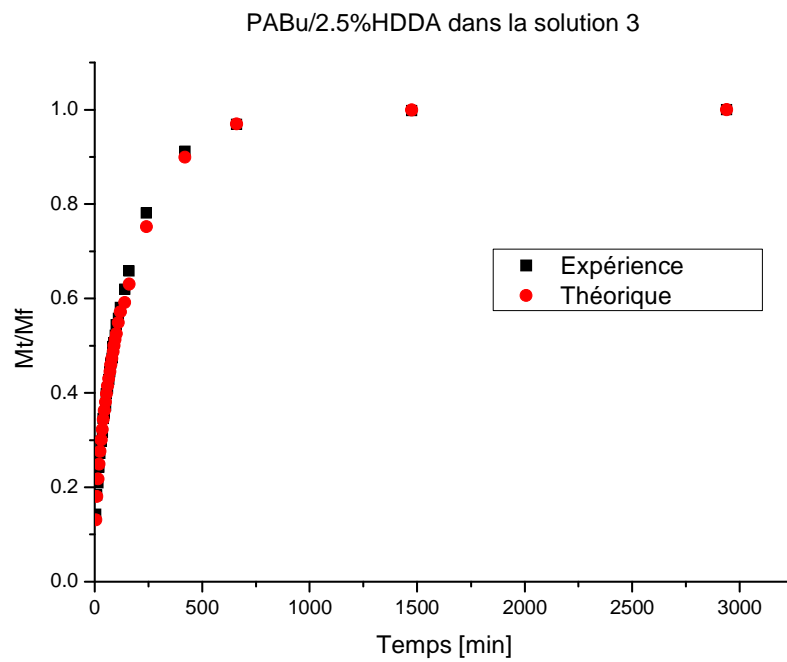


Figure III.13 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système PABu/2.5%*HDDA*-Solution3 ($PH=0.05$).

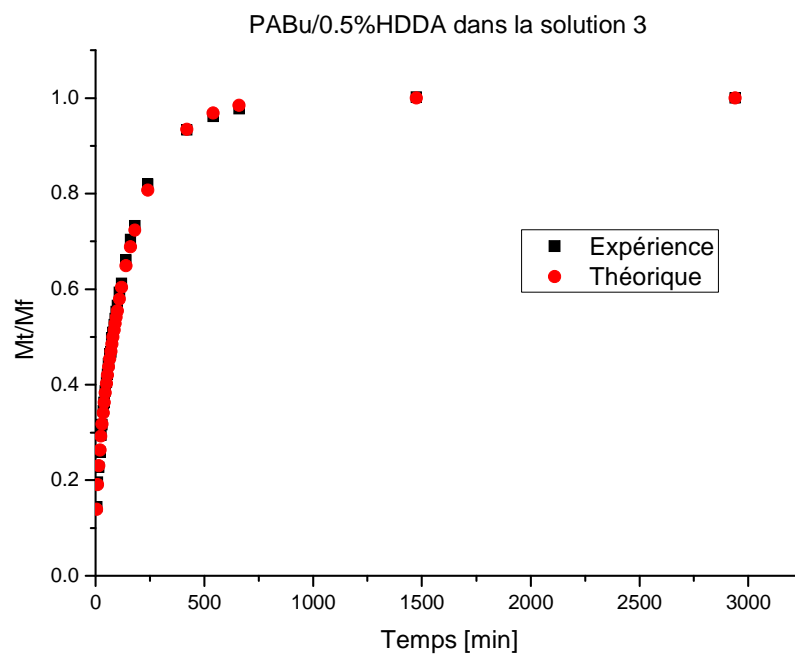


Figure III.14 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système PABu/0.5%*HDDA*-Solution3 ($PH=0.05$).

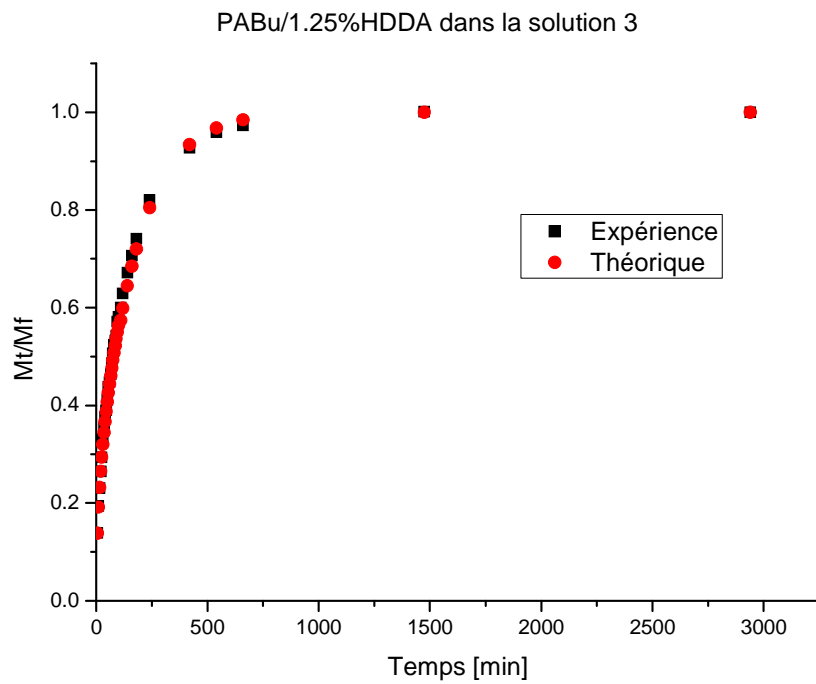


Figure III.15 : Variation du rapport $[Mt/Mf]$, en fonction du temps, dans le cas du système PABu/1.25%*HDDA*-Solution3 ($PH=0.05$).

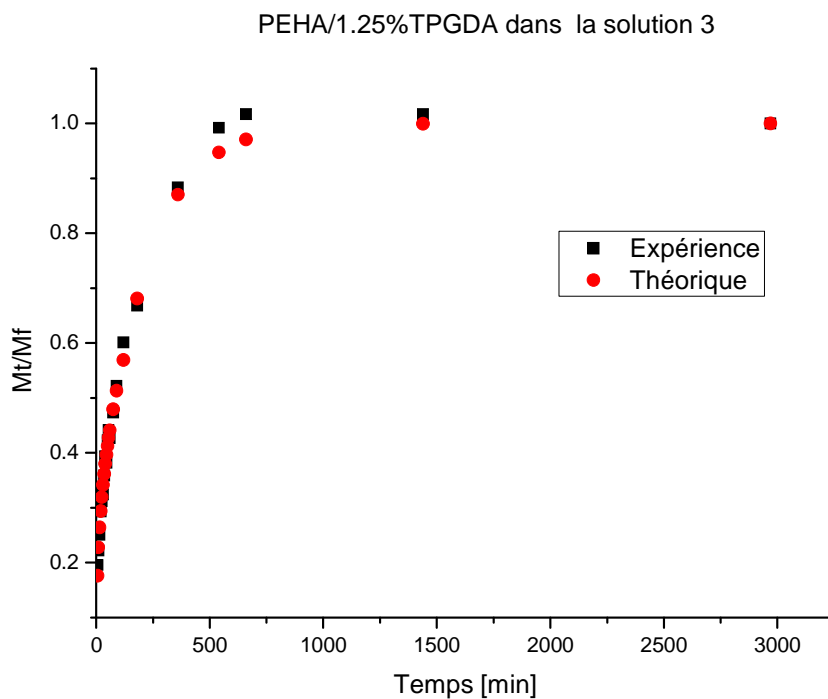


Figure III.16 : Variation du rapport $[Mt/Mf]$, en fonction du temps, dans le cas du système PEHA/1.25%*TPGDA*-Solution3 ($PH=0.05$).

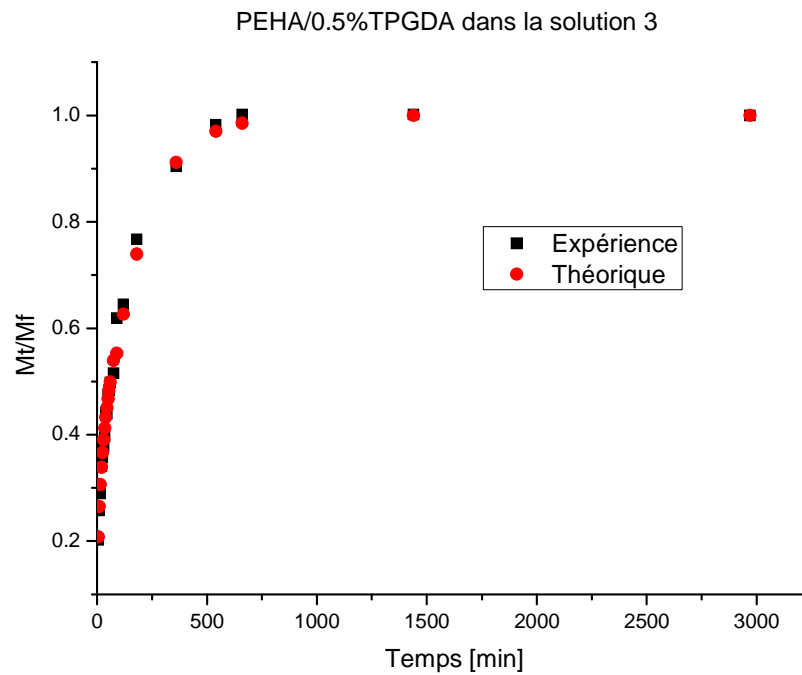


Figure III.17 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système PEHA/0.5%TPGDA-Solution3 ($PH=0.05$).

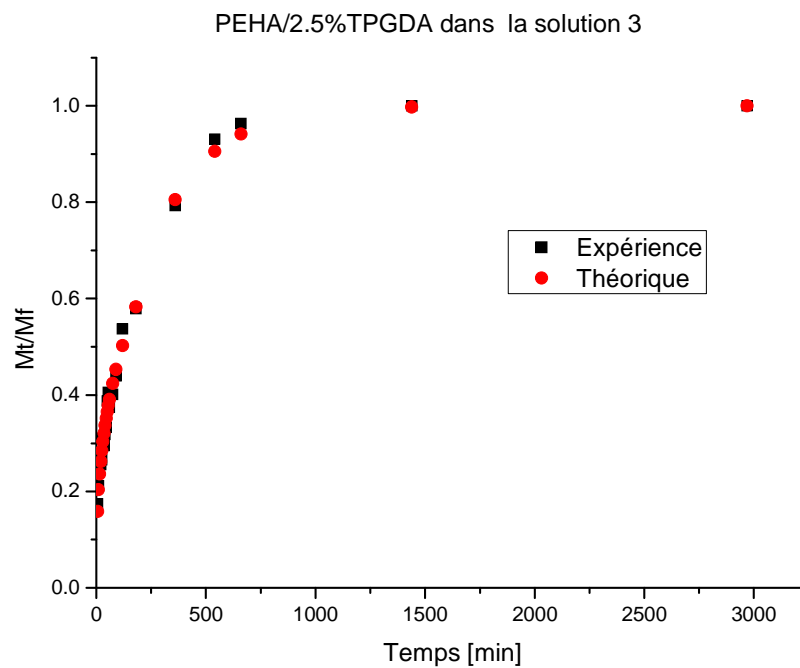


Figure III.18 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système PEHA/2.5%TPGDA-Solution3 ($PH=0.05$).

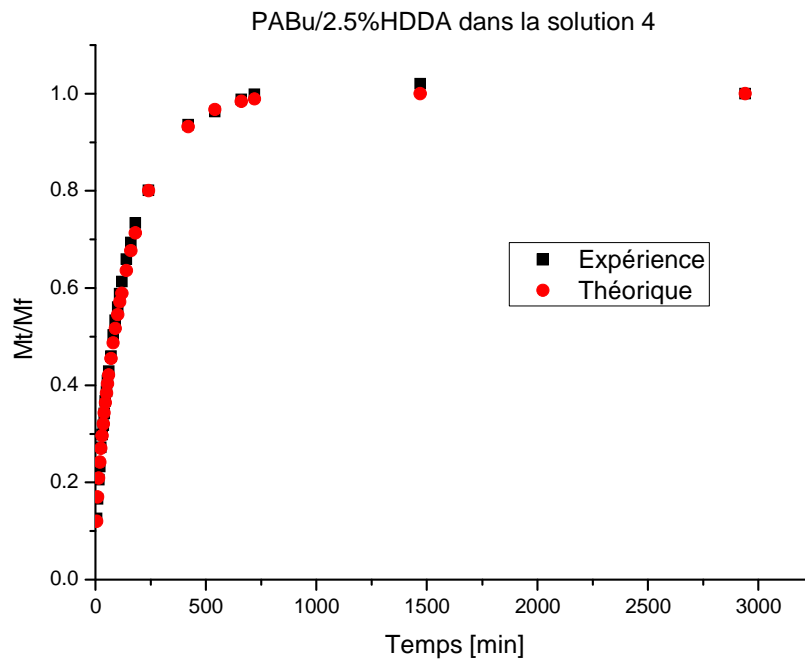


Figure III.19 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système PABu/2.5%HDDA-Solution4 ($PH=0.47$).

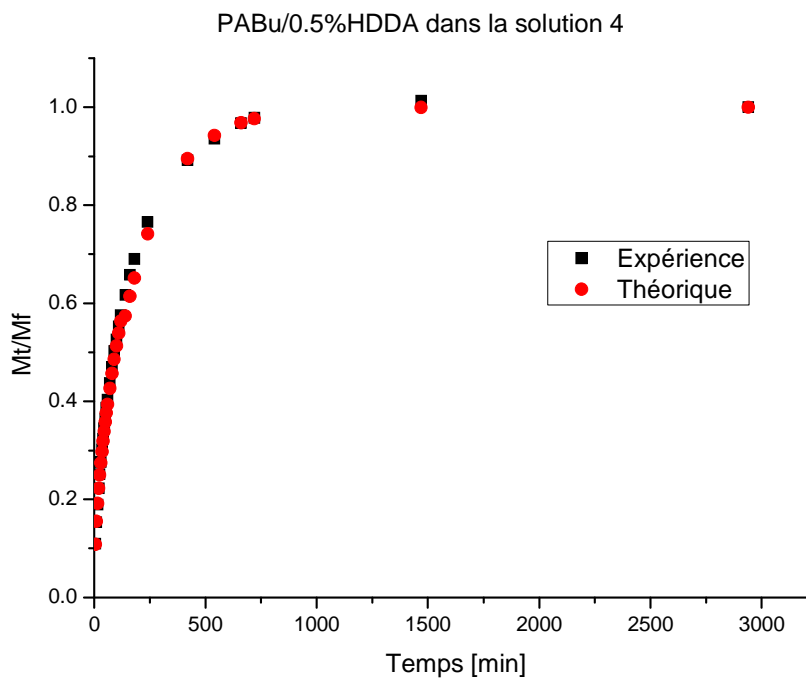


Figure III.20 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système PABu/0.5%HDDA-Solution4 ($PH=0.47$).

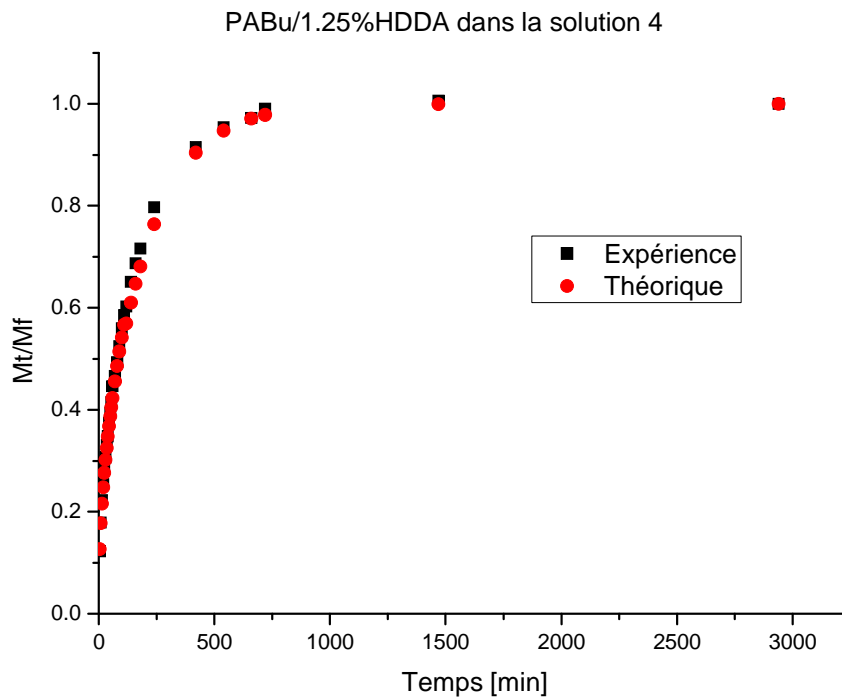


Figure III.21 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système PABu/1.25%*HDDA*-Solution4 ($PH=0.47$).

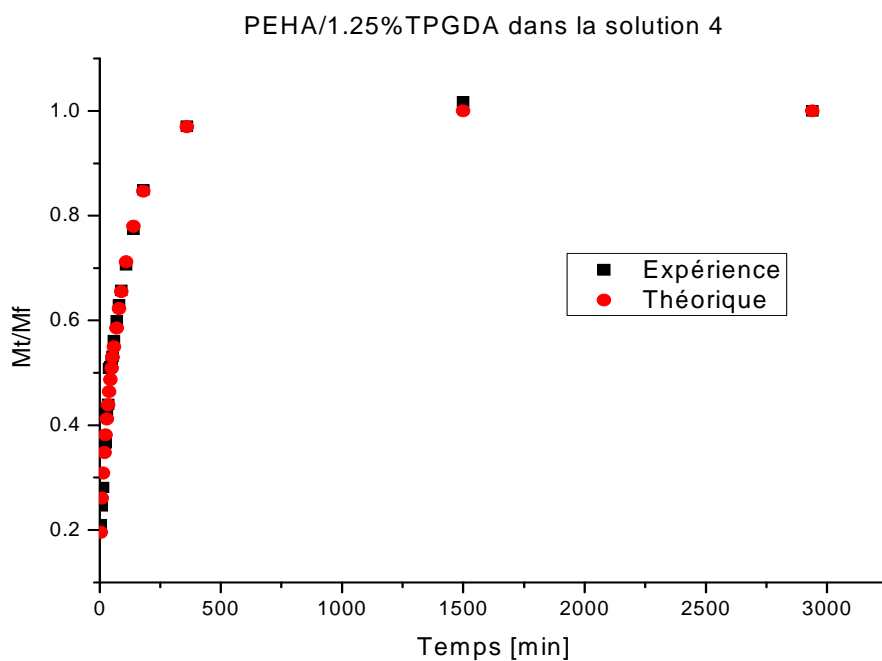


Figure III.22 : Variation du rapport $[M_t/M_f]$, en fonction du temps, dans le cas du système PEHA/1.25%*TPGDA*-Solution4 ($PH=0.47$).

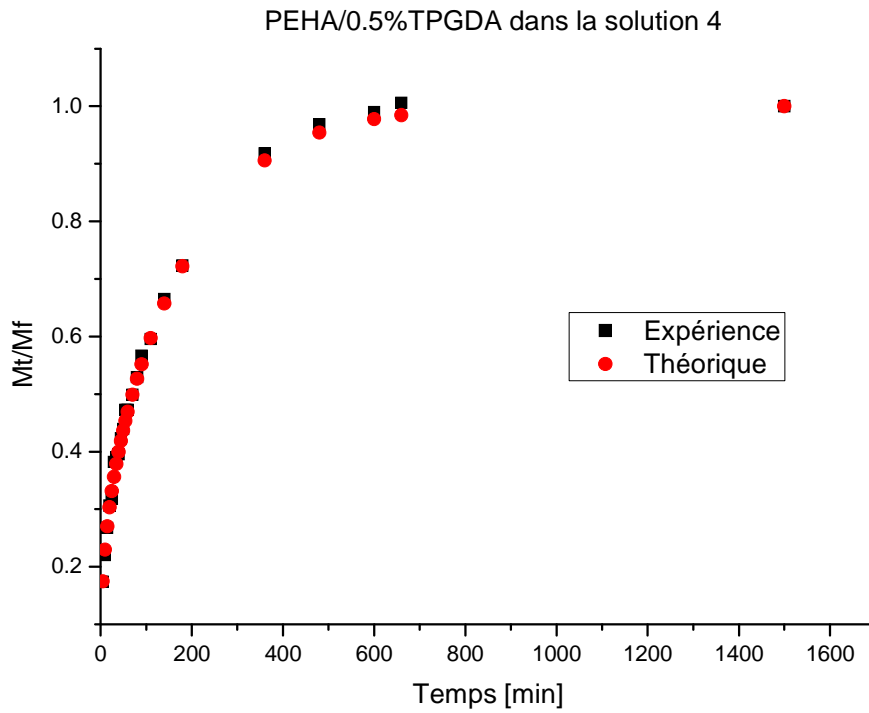


Figure III.23 : Variation du rapport $[Mt/Mf]$, en fonction du temps, dans le cas du système PEHA/0.5%TPGDA-Solution4 ($PH=0.47$).

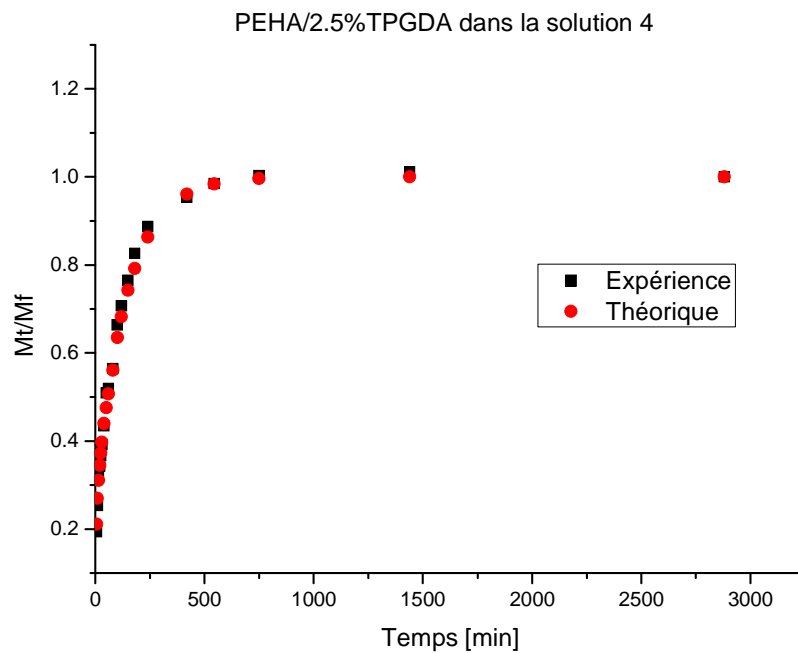


Figure III.24 : Variation du rapport $[Mt/Mf]$, en fonction du temps, dans le cas du système PEHA/2.5%TPGDA-Solution4 ($PH=0.47$).

A partir de la figure III.7 jusqu'à la figure III.24 montrent une bonne corrélation entre les résultats expérimentaux et le modèle théorique de Fick.

Analyse qualitative :

L'analyse de ces courbes nous montre que la corrélation entre les résultats expérimentaux et les résultats théoriques pour le système ABu/HDDA pour les différentes concentrations et pour les différents PH du milieu, on remarque une bonne coïncidence entre les résultats expérimentaux et calculés.

On constate aussi que le modèle de Fick est très adapté pour l'étude de la cinétique de gonflement pour $mt/mf < 0.6$, on constate une corrélation parfaite, pour $mt/mf > 0.6$ on a également une coïncidence des résultats théoriques et expérimentaux malgré quelques points de décalage dus à des imperfections de mesures.

L'augmentation de PH du milieu de l'acidité vers la moins acide n'influe pas sur la validité du modèle de Fick.

IV. Conclusion

Le but de ce chapitre est de savoir à quel point le modèle théorique de Fick est valable avec l'expérience, pour cela on a fait superposer nos résultats expérimentaux avec ce modèle théorique, on remarque une corrélation bien claire ce qui confirme que ce phénomène du gonflement est bien régi par une loi exponentielle croissante qui tend vers un plateau représentant le maximum de gonflement du réseau de polymère. A la lumière de cette étude, il apparaît que le modèle de diffusion de Fick dépend étroitement de l'architecture du système étudié. Ceci nous amène à conclure que le modèle de Fick est en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

Chapitre IV

Les applications

CHAPITRE IV

Les applications

Introduction

Après avoir effectué une caractérisation des réseaux de polymères réticulés acryliques le PABu et l'PEHA , en étudiant surtout, l'influence du PH de l'environnement sur le gonflement de ces réseaux, et puisque toujours avec les exemples que les choses s'éclaircissent, il serait bien de mettre quelques applications de notre travail puisque les applications dans ce domaine sont nombreuses, alors et pour être bref on va se limiter à trois applications parmi eux, la première sera dans les muscles artificiels utilisés en robotique et en médecine. La deuxième sera dans les supports du médicament à libération contrôlée. La troisième sera dans les polymères conducteurs, et finissant par une conclusion.

I.L'application dans le domaine de robotique

I.1.Introduction

Le terme robot est issu des langues slaves telles que le biélorusse, le polonais, ou encore le tchèque, ce mot qui y signifie esclave ou travailleur dévoué. On nomme robot un dispositif mécanique accomplissant automatiquement des tâches généralement considérées comme dangereuses, pénibles, répétitives ou impossibles pour les humains ou dans un but d'efficacité supérieure. Comme l'être humain un robot contient des articulations, pour leurs donner une certaine motricité, les scientifiques ont développé des muscles nommés « les muscles artificiels » son principe c'est la transformation de l'énergie électrique en une énergie mécanique qui est le mouvement. Dans le but de donner sens à notre travail, une nouvelle technologie développe un muscle artificiel qui transforme une énergie chimique en une mécanique, ou la conception de ce muscle c'était avec un polymère sensible aux variations du PH de milieu. Dans un premier temps, on va expliquer le principe d'un muscle artificiel, après son application en robotique.

I.2. Le muscle artificiel

Le mot muscle vient du mot latin « musculus » qui signifie « petite souris », les muscles peuvent-être considérés comme les « moteurs » de l'organisme. Les propriétés des muscles : excitabilité, contractibilité, élasticité, ... leur permettent de générer force et mouvement, l'être humain et avec sa curiosité qui n'accepte pas des limites allait penser d'imiter cette impressionnante créature, pour cela il a inventé une nouvelle technologie celle des muscles artificiels. Ces muscles artificiels sont utilisés dans différents domaines comme la médecine et la robotique, le développement de la robotique de service nécessite des robots sûrs et pouvant travailler dans l'environnement humain. Les muscles artificiels sont intéressants par plusieurs aspects, sécurité, robustesse d'utilisation dans un environnement agressif, prix adorable, technologie peu couteuse, caractéristique biomécanique similaire aux muscles biologiques, et un rapport poids puissance intéressant.

I.2.1. Le muscle artificiel McKibben

Le muscle McKibben plus communément connu sous « le muscle artificiel », ce muscle est utilisé aux Etats-Unis pour fournir un certain mouvement actif qui aide les patients atteints de paralysie flasque grave des membres supérieurs, cet appareil a été inventé par M.J.L.McKibben un physicien de Los Angeles ; et son utilisation a été mis au point par le Dr Vernon L.Nickel et son équipe à « Rancho Los Amigos Hospital » près de Los Angeles [73].

Le muscle se compose d'un tube interne en caoutchouc contenue dans une enveloppe externe de tissu en nylon a double hélice (voir la figure IV.1) [74].



Figure IV.1 : constitution d'un muscle artificiel

Le gonflement du tube produit un raccourcissement du muscle, et par la suite elle développe une traction considérable, la force de traction est varié suivant le taux de gonflement, pour cela le dioxyde de carbone est utilisé pour gonfler les muscles, son débit est contrôlé soit par un système de vannes mécaniques ou par un système électrique dans laquelle des micro-interrupteurs activent les solénoïdes de gaz, les deux systèmes offrent trois positions « fonctionner », « libérer », « tenir », la position « tenir » permet de maintenir la contraction une fois effectuée [75].

Ce muscle peut-être attaché a un lit ou a un fauteuil roulant ou transporté dans la poche. Les patients peuvent avoir des équipements de recharge pour les utiliser dans leurs propres maisons, d'autres utilisations de ce muscle peuvent-être conçues en fonction des besoins individuels, par exemple : pour déplacer un plateau d'un coté a un autre pour offrir des différents objets, le muscle est remarquablement résistant et durable pour plusieurs mois, il est aussi facile a manipuler et peu couteux [75].

I.2.3 Le muscle McKibben et le PH

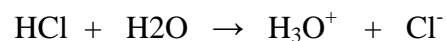
Le muscle artificiel « McKibben » est l'un des meilleurs actionneurs biomimétiques dont le comportement statique et dynamique a un rapprochement avec le muscle squelettique naturel.

Le muscle McKibben se base sur l'énergie pneumatique emmagasinée dans un gaz comprimé (habituellement de l'air comprimé) dans un système pneumatique.

Pour pouvoir intégrer la notion de PH, il faut que notre muscle soit basé non pas sur l'énergie pneumatique mais sur l'énergie chimique, pour cela un mode d'activation chimique est substitué à la place de l'énergie pneumatique, un mode PH d'activation semble particulièrement bien adapté à notre approche en raison d'une grande disponibilité des matériaux sensible aux variations du PH des milieux, et la facilité de contrôler la réversibilité entre les deux phénomènes le gonflement et le dégonflement, il nous suffirait qu'une irrigation de l'acide et du base ; ou le gonflement et le dégonflement sont obtenus via l'échange des ions entre le polymère et la solution acide ou basique [75].

◇ La dualité (NaOH/HCl)

L'hydroxyde de sodium est un solide ionique de formule chimique NaOH, son effet sur l'environnement c'est augmenter le PH d'eau. Quand a le Chlorure d'hydrogène de symbole chimique HCl, en contact avec l'eau s'ionise pour former des anions chlorures Cl^- et des cations hydroniums H_3O^+



La solution résultante de la réaction est appelée acide chlorhydrique, c'est un acide fort ce qui signifie que la constante d'acidité K_a (lié au taux de dissociation de la molécule d'HCl est très élevée, le chlorure d'hydrogène se dissocie presque totalement dans l'eau et son effet sur l'environnement c'est la diminution du PH [76].

I.3. Le début de la technologie McKibben

Depuis les expériences historiques de Kuhn et de Katchalski, il a été bien connu qu'un système contractile (c'est la caractéristique d'un muscle pour pouvoir faire un mouvement) puisse être fondé sur le phénomène de gonflement et de dégonflement d'un polymère réversible entre ces deux phénomènes réciproques par ionisation [77,78,79].

Plusieurs tentatives ont été faites dans les années 80 et les années 90 pour développer des muscles artificiels sensible au PH du milieu, les scientifiques pensaient à utiliser le polyacrylonitrile (PAN), c'est un polymère très cohésif, il fait partie de la famille des acryliques (comme le PMMA), le polyacrylonitrile dilate et se contracte en réponse à l'irrigation [79] de NaOH et de HCl, malgré le fait que d'autres types d'hydrogels ont récemment démontré leur sensibilité au PH [80,81].

La conception d'un muscle artificiel pratique fondé sur l'influence du PH reste un champ ouvert de la recherche scientifique, ce type d'influence pourrait en effet être intéressant dans la pratique, car les changements de PH sont faciles à générer de façon réversible et instantanés par opposition au muscle qui se base sur la transformation de l'énergie électrique en une énergie mécanique, ou le passage du courant électrique produit un échauffement du matériau, ce qui conduit au vieillissement du polymère [75].

Grace a ce cadre d'esprit, les scientifiques ont proposé d'étudier la possibilité de concevoir des muscles artificiels en se basant sur des matériaux polymère très sensible aux variations du PH de milieu, provenant de la technologie des muscles artificiels de type McKibben, cette technologie est connue par son comportement statique et dynamique analogie avec les muscles squelettiques naturels ; avec la possibilité de générer une force maximum très élevée d'une pression modérée à l'intérieur de tube et un diamètre musculaire limité [75].

En combinant le principe de l'influence du PH avec cette structure McKibben très efficace tressés, nous espérons être en mesure de mettre en évidence un nouveau type de muscle artificiel caractérisé par une force maximale élevée par section et une sécurité de fonctionnement grâce à l'utilisation d'acide/base avec des différents concentrations qui est indispensable pour la concentration et l'élongation du muscle.

I.4. Le principe de travail du muscle sensible au PH

Le muscle McKibben est une structure standard de muscle artificiel, généralement utilisés avec une énergie pneumatique pour actionner les articulations du robot, grâce a sa capacité d'imiter à la fois statiques et dynamiques des principales performances du muscle squelettique. Il semble être l'un des muscles artificiels les plus intéressants pour la fourniture des propriétés mécaniques biomimétique pour un robot-membres [84,85].

Les muscles McKibben peuvent-être considérés comme une enceinte déformable, ceci est bien, ils ont proposé de développer une version chimico-mécanique des muscles McKibben. Les produits chimiques réactifs seront placées dans la chambre de muscles McKibben, le flux adapté sera contrôler à travers l'enveloppe fermée pour générer son gonflement et dégonflement et par conséquent la contraction et l'élongation des muscles artificiels [75].

Le mode d'activation PH semblait très efficace pour la création de gonflement et le dégonflement d'une façon réversible par la circulation chimiques HCl et NaOH (voir figure IV.2)

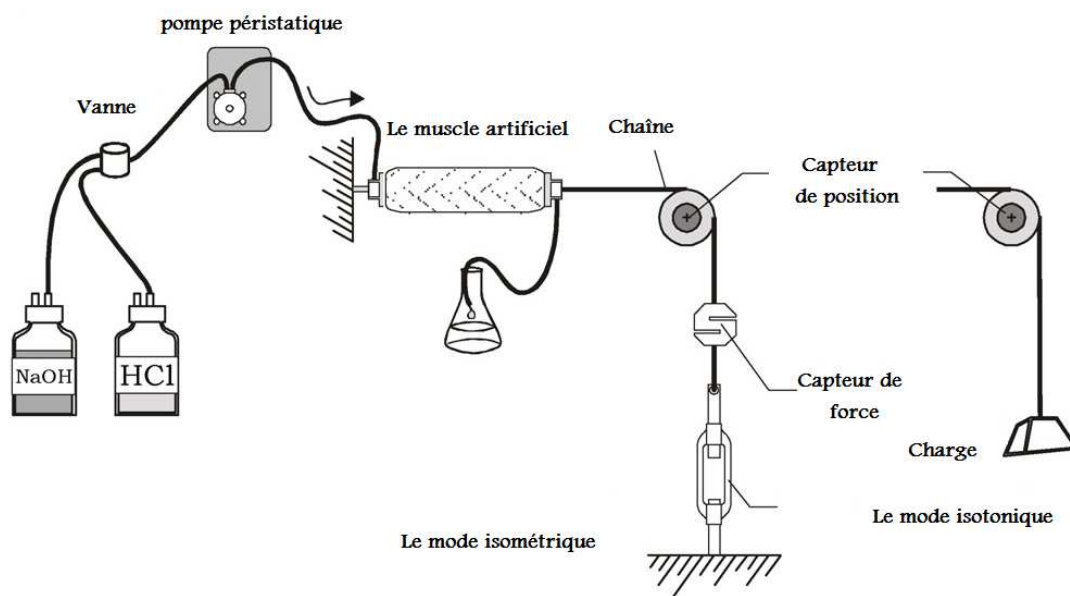
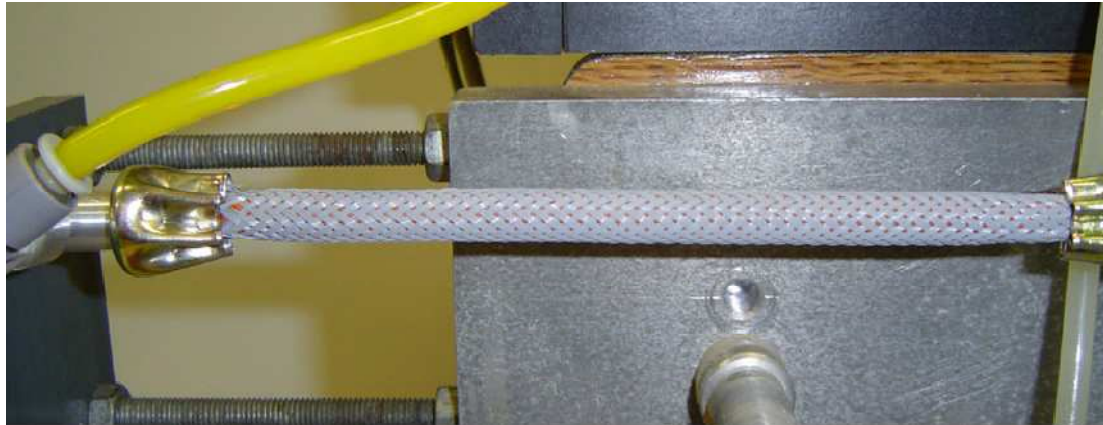


Figure IV.2 : le principe fondamental du fonctionnement d'un pH-muscle avec une structure de type McKibben

Il est toutefois important de souligner que ce principe de fonctionnement suppose que le phénomène de gonflement n'inhibe pas la circulation des solutions acido-basiques le long du muscle artificiel, un caoutchouc naturel mince à l'intérieur d'un tube entouré par une gaine de nylon tressé attaché aux deux extrémités de telle manière que les solutions peuvent circuler d'une extrémité à l'autre.



Figure IV.3 : le gonflement et le dégonflement des muscles artificiels

La longueur initiale est d'environ 70mm (l_0 : paramètre en figure IV.3), le diamètre extérieur initial est d'environ 8mm (r_0 est égale à 0.35mm). et une angle initiale α_0 autour de 25° , ces dimensions ont été choisies conformément aux propriétés de gonflement des matériaux testés (supérieur à 100%), le diamètre externe initiale relativement faible a été choisie pour que cette technologie soit adapter non seulement au robotique mais aussi elle trouve des applications en médecine.

I.5. L'application du muscle-PH en robotique

L'une des meilleurs applications de ces muscles artificiels McKibben sensible au PH c'est actionner les différents partis d'un robot (voir figure IV.4), et pour pouvoir produire un mouvement pour une telle articulations, il suffit de gonfler un muscle et dégonfler l'autre par une paire de muscles antagonistes c'est donc un système MIMO (multiple input multiple output), que nous transformons en SISO (simple input simple output) [74], en faisant circuler l'acide et le base suivant les besoins, Θ étant le degré du mouvement d'une articulation, comme indiqué dans Figure IV.5.

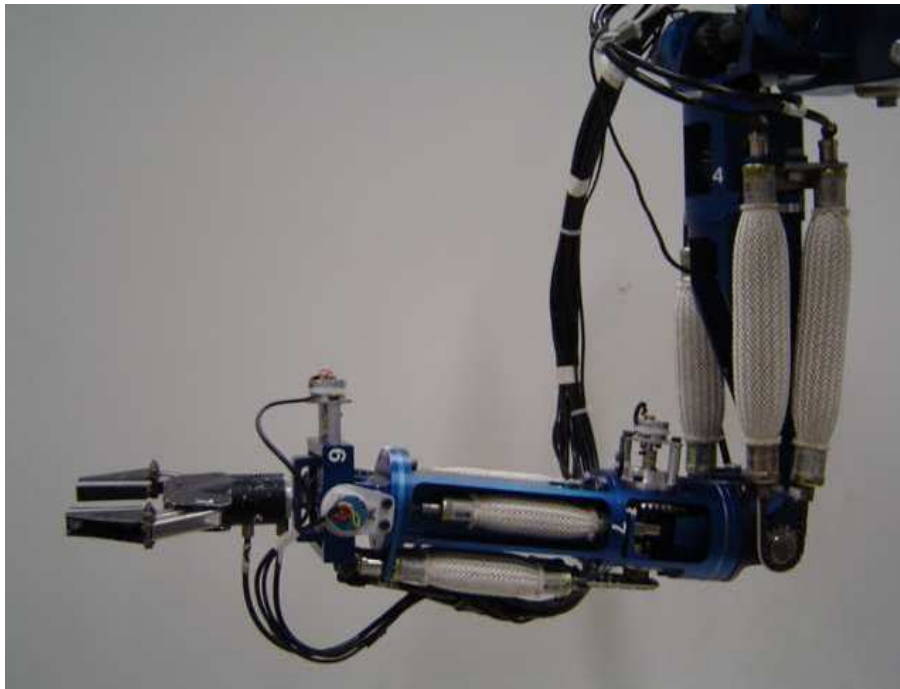


Figure IV.4 : les articulations du bras d'un robot

Les contractions isotoniques interviennent dans les mouvements du robot et pour déplacer des objets. Il existe deux types de contractions isotoniques ; concentriques et excentriques. Au cours d'une contraction isotonique concentrique, le muscle se raccourcit et effectue une traction sur une autre structure, comme un tendon, pour produire un mouvement et réduire l'angle θ d'une articulation, ramasser un livre sur une table fait appel à ce type de contraction du muscle, c'est exactement comme le muscle biceps brachial du bras d'un être humain.

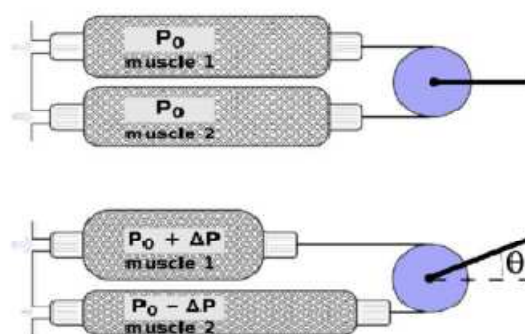


Figure IV.5 : Principe de fonctionnement de chaque articulation

Lorsque l'on repose le livre sur la table, le muscle qui s'était raccourci s'allonge progressivement tout en continuant d'être contracté. Lorsque la longueur générale d'un muscle augmente pendant une contraction, il s'agit d'une contraction isotonique excentrique.

Les contractions isométriques sont importantes parce qu'elles stabilisent certaines articulations pendant que d'autres sont en mouvement. Elles jouent un rôle majeur dans le maintien de la posture et le port d'objets dans une position fixe. Bien que les contractions isométriques ne soient pas suivies de mouvements du robot, il y a tout de même une dépense d'énergie. Dans les contractions isométriques, une tension considérable est générée sans raccourcissement musculaire. Un exemple d'une telle contraction serait le fait de tenir un livre à bout de bras pendant un certain temps, le poids du livre tire le bras vers le bas, étirant les muscles du bras et de l'épaule. La concentration isométrique de ces muscles contrebalance l'étirement. Les deux forces –contraction et étirement- appliquées dans des directions contraintes créent la tension. La plupart des activités robotique font intervenir les contractions isométriques et les contractions isotoniques [86].

I.6. L'explication chimique du rôle de PH dans le gonflement et le dégonflement

L'échange d'ions est un processus dans lequel les ions d'une certaine charge contenue dans une solution sont éliminés de cette solution avec l'adsorption par un matériau solide (résine échangeuse d'ions).

La résine échangeuse d'ions c'est un polymère solide insoluble dans l'eau, plus ou moins réticulé, contenant des sites actifs acides ou basiques, la résine utilisée pour ce travail c'est AMBERLITE IRC 86 [83]. C'est une résine échangeuse de cations légèrement acides, de type carboxyliques avec un gel de type polyacrylique backbone, et des groupes fonctionnels COOH [75].

Dans sa forme commerciale, cette résine est constituée de petites boules avec des variations de diamètre entre 580 et 780µm.

En chimie organique, un groupe carboxyle est un groupe fonctionnel composé d'un atome de carbone lié par une double liaison à un atome d'oxygène et lié par une liaison simple à un groupe hydroxyle comme montré la figure IV.6.

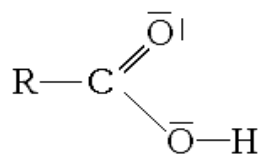
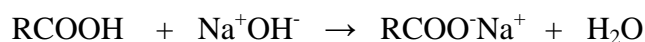


Figure IV.6 : groupe carboxylique

L'atome d'hydrogène (H) du groupe carboxyle (-COOH) des acides carboxyliques tels que l'acide acétique peut être libéré sous la forme d'ion H^+ (proton) [82].

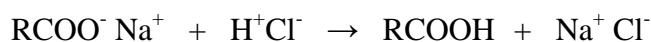
Initialement, la résine échangeuse d'ions doit être hydratée pour des réactions d'échange possible, Au cours de l'échange d'ions, la configuration autour de chaque site actif de la résine change.

Généralement, l'ion fixe n'a ni la même taille ni la même sphère d'hydratation qu'avec l'ion déplacé, cela conduit à une modification des interactions au sein de la résine échangeuse d'ions et la boule de la résine ce qui produira un gonflement important ou un dégonflement lors des réactions. Lorsque cette résine, qui est initialement sous la forme COOH ionisée, elle a traité avec le NaOH ou les ions H^+ (de la fonction COOH) sont remplacés par les ions Na^+ comme la réaction acido-basique suivante :



Cette réaction d'échange entre les ions H^+ et Na^+ provoque le gonflement de la résine jusqu'à 100%. Cette réaction est possible grâce à l'alcalinité OH qui permet la déprotonation de la fonction acide, générant le site actif [75].

Le dégonflement de la résine est obtenu à l'aide de la solution d'acide chlorhydrique HCl. Dans ces conditions, les ions Na^+ sont remplacés par les ions H^+ comme la réaction suivante :



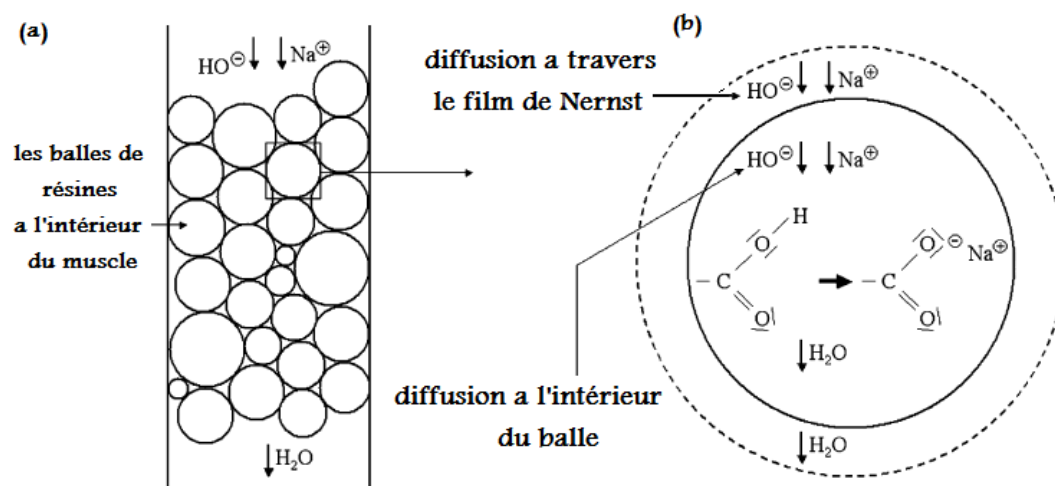


Figure IV.7 : le principe de gonflement du PH-muscle type McKibben, (a) vue macroscopique de la chambre intérieure de muscle artificiel pendant le procédé de diffusion d'une solution de NaOH ; (b) mécanisme de fixation des ions Na avec des boules d'une résine d'échange ionique sous sa forme acide (COOH).

Il est important de noter que les ions diffuse à travers une couche statique, appelé le film de Nernst, autour de la boule, la vitesse de diffusion à travers le film de Nernst dépend de la concentration d'ions dans la solution, mais aussi de l'épaisseur de film de Nernst qui varie en fonction de débit de la solution, en outre le processus d'échange dépend de la cinétique des particules qui correspondent a son tour à la diffusion d'ions a l'intérieur des balles, et la réaction acide/ base.

II.L'application dans les supports de médicament à libération contrôlée

II.1. Introduction

Le développement des nouveaux supports de médicaments à libération contrôlée attire une grande attention de nombreux scientifiques dans le domaine du polymère ou les biomatériaux, ces dernières années, les polymères amphiphiles utilisés comme un support de médicaments sont devenus un champ ouvert de la recherche, c'est parce que les polymères amphiphile combinent a la fois l'hydrophilie et l'hydrophobie, et peuvent ainsi former

l'agrégation hydrophobe qui encapsule les molécules du médicament en solution aqueuse. Sur la base de ce mécanisme, de nombreux systèmes à libération contrôlée ont été développés[87].

En fait, les réseaux interpénétrés de polymères (IPN), composés de réseaux hydrophiles et un autre hydrophobe devrait être de la famille des polymères amphiphiles.

Les deux réseaux qui construisent l'IPN sont liés avec des liaisons physiques et il n'y a pas des liaisons chimiques entre eux, cela conduit au fait que chaque réseau de polymère peut conserver ses qualités individuelles tout comme son homopolymère, mais en même temps, si un réseau se gonfle ou se contracte il pourrait avoir une certaine influence sur l'autre réseau, c'est-à-dire quand l'IPN amphiphile gonfle, le réseau hydrophobe peut former une agrégation hydrophobe qui non seulement peut limiter le degré de gonflement du réseau hydrophile, mais aussi, encapsule les molécules du médicaments. Il est possible aussi de maîtriser l'effet défavorable de la libération rapide.

Le fait que les hydrogels peuvent subir un changement de leur volume en réponse à des stimuli environnementaux, y compris le PH, la température, la force ionique, donne une telle motivation pour étudier la possibilité d'utiliser le polymère comme un support de médicament à libération pourrait-être contrôlée par des stimuli externes.

A cet effet, le poly(butyl-acrylate)-PABu-, a été sélectionné comme un réseau hydrophobe grâce de la bonne flexibilité de leur chaîne macromoléculaire, et le poly(Acide Acrylique)-PAA- a été sélectionné comme un réseau hydrophile puisqu'il est sensible aux variations de PH du milieu et biocompatible, le médicament utilisé c'est le : N-acetyl-5-methoxytryptamine (MEL)[87].

II.2. Les amphiphiles

Une espèce chimique (que ce soit une molécule ou un ion) est dite amphiphile ou bien amphipathique lorsqu'elle possède à la fois un groupe hydrophile et un groupe hydrophobe.

II.2.1. Les composés hydrophobes

Un composé est dit hydrophobe ou lipophile quand il est soluble dans les corps gras, mais insoluble dans l'eau, il n'a pas la capacité de créer des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau. Il est aussi souvent apolaire. Ou de faible polarité, ce qui signifie qu'il ne peut pas faire d'interactions électrostatiques avec l'eau de type dipôle permanent/dipôle

permanent (force de Keesom)(l'eau étant très polaire, elle cherche à interagir avec des molécules polaires). En effet, la solubilité d'un composé dans un solvant dépend de manière générale des interactions qu'il peut avoir avec le solvant. Un composé hydrophobe est donc un composé qui ne peut pas interagir physiquement avec l'eau. Il est alors généralement plutôt soluble dans les solvants organiques, comme l'acétone, les hydrocarbure avec lesquels il peut faire des interactions de Van Der Waals de type dipôle induit/induit(force de London). C'est un défaut de beaucoup de plastiques, qui sont imperméable a l'eau mais détruits par d'autres solvants.

II.2.2. Les composés hydrophiles

Un composé est dit hydrophile (littéralement qui a de l'affinité pour l'eau) quand il absorbe l'eau. Il peut-être soluble dans l'eau(hydrosoluble) ou les solvants polaires. La cellulose (coton), très hydrophile, est insoluble dans la plupart des solvants du fait de sa forte cohésion. Le savon, amphiphile, se dissout a la fois dans l'eau et l'huile, ce qui explique son pouvoir détergent. Un composé hydrophile et typiquement polaire, cela lui permet de créer des liaisons hydrogène avec l'eau ou un solvant polaire. Il renferme certaines molécules hydrophiles ne dissolvent pas, elles peuvent former un colloïde[88].

II.3. Le chargement des médicaments et l'étude de son libération

Le modèle de chargement des médicaments en hydrogel IPN a été réalisé dans un mélange eau/acétone, alors que le chargement de l'échantillon PAA a été préparé en immergeant le PAA en solution du MEL, après que les hydrogels étaient gonflés dans la solution à température ambiante pendant 24 h, ils Les ont été soigneusement retirés et lavés la MEL libre qui se trouve sur la surface du la PAA, ensuite les échantillons chargés avec du médicament (MEL) ont été séché sous une condition ambiante pendant une journée et sous une température de 50°C pendant trois jours[87].

Un disque chargé en MEL a été immergé dans 10 ml de solution tampon de PH égale à 1.4(ou 7.4) avec une force ionique de 0.1mol L^{-1} . Dans un intervalle bien précis, un volume de 5ml de la solution a été retiré et ajouté le même volume d'une solution fraîche, les concentrations de la MEL libérés ont été analysés par un spectrophotométrie à 222nm[87].

II.4. Le mécanisme de la libération contrôlée

La figure (3) représente le profils de la libération du la MEL de l'hydrogel IPN, et le PAA considéré ici comme référence pour pouvoir faire une comparaison, dans un environnement du PH égale a 1.4 et 7.4 avec $T=37^{\circ}\text{C}$. comme montré dans la figure (3), le taux de libération du MEL a partir de l'hydrogel IPN ou le PAA dépend de la structure d'hydrogel et le PH d'environnement.

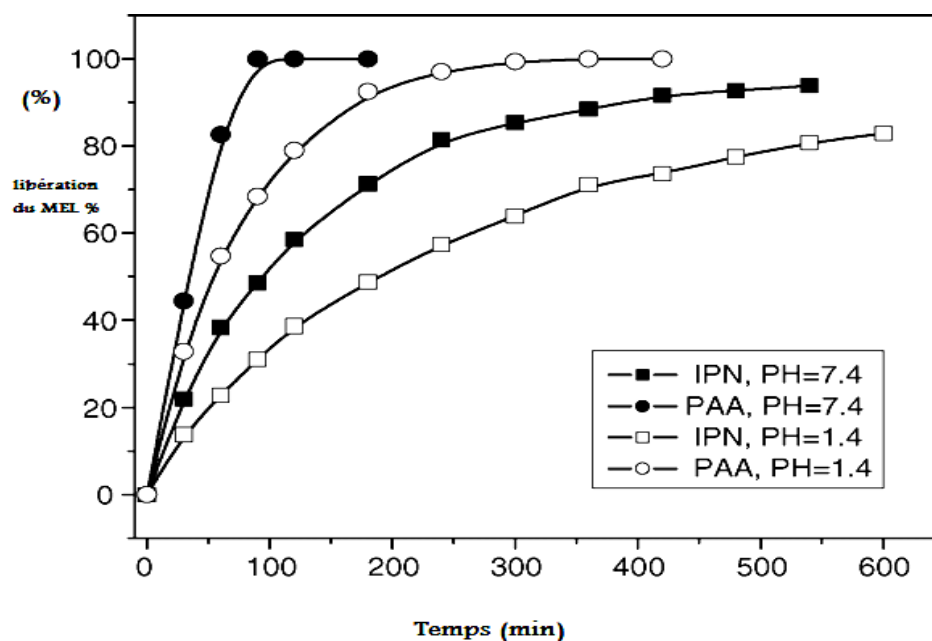


Figure IV.8 : le profil de la libération de la MEL par les deux hydrogels (IPN, PAA) sous les conditions du PH :1.4, 7.4 et $T=37^{\circ}\text{C}$ [87].

Par rapport à l'hydrogel PAA, la libération du la MEL de l'IPN est faible, a un PH égale à 7.4 le taux de la MEL libéré des deux hydrogels (IPN, PAA) sont 48,5% et environ 100% pendant 90min, respectivement, ce qui montre que la libération du MEL par le PAA est un effet généralement réalisé rapidement alors que, la libération a partir de l'IPN c'est une libération prolongée. Ces résultats montrent que la présence de l'Abu retarde la libération du la MEL et conduit ainsi a une libération prolongée bien contrôlée. Par conséquent, ici, on peut raisonnablement conclure que l'environnement hydrophobe formé par le réseau PABu joue effectivement un rôle important dans la libération contrôlée du la MEL, l'expérience

indique clairement que l'IPN peut en effet combiner les propriétés de la sensibilité au PH de PAA et l'hydrophobie du PABu[87].

III.L'application dans les polymères conducteurs

III.1.Introduction

Les polymères conducteurs ont été développés depuis 1970, mais ce n'est que récemment que sa conductivité a été suffisamment élevée pour être d'une utilité pratique, les applications existantes comportent des électrodes pour les batteries rechargeables, les biocapteurs, les dispositifs optoélectroniques de traitement du signal, le blindage EMI, et le gainage de câbles. Les polymères conducteurs à l'électricité combinent les propriétés électroniques des semi-conducteurs et les métaux avec les caractéristiques mécaniques et les avantages des matières plastiques. En offrant des améliorations potentielles sur un grand nombre des substances conductrices actuellement utilisées dans l'industrie et les services publics.

Les polymères conducteurs ont déjà permis de produire des batteries de haute-énergie. Ils possèdent également des caractéristiques électriques et optiques qui pourraient mener à de nouvelles applications.

Les polymères conducteurs sont plus légers, ils peuvent avoir plus de durabilité et une meilleure résistance aux interférences électromagnétiques, le niveau de conductivité peut-être chimiquement contrôlé pour produire une gamme de matériaux de semi-conducteurs à des substances hautement conductrices, ce qui rend possible de faire correspondre la conductivité désirée avec les propriétés physiques requises pour une application spécifique.

En outre, selon les méthodes de transformation utilisées les polymères conducteurs peuvent être fabriqués plus facilement que les métaux.

Les molécules des polymères synthétiques sont formées par l'organisation d'un grand nombre de monomères simple en répétant l'unités structurales. Par exemple le polymère poly acétylène est construit en reliant le monomère d'acétylène (C_2H_2).

Les polymères agissent habituellement comme étant des isolants ou des semi-conducteurs. Ils les ont converti en des matériaux électroniquement active en ajoutant des quantités variables

(1%, 30%) d'oxyde ou de réduire les composés (dopants) lors de la synthèse, plutôt que de remplacer des atomes de polymère, le dopant produit un petit changement dans la position des atomes le long du squelette du polymère, ces changements créent des ilots accusés qui se chevauchent pour produire des bandes de conduction à travers laquelle les électrons libres peuvent faire des sots.

Le mécanisme exact par lequel le dopage augmente la conductivité n'est pas encore clair, mais beaucoup de chercheurs croient qu'une meilleure compréhension du phénomène facilite de créer des polymères avec des conductivités surpasse le cuivre[89][90][91].

III.2.L'influence du PH sur l'électroactivité de polycarbazole

Les polymères conducteurs ont été largement étudié au cours des derniers décennies, la croissance de la littérature dans ce domaine explique le grand intérêt donné pour ces matériaux électroniques jusqu'aujourd'hui, parmi les différents polymères conducteurs, le polypyrrole, le polythiophène et le polyaniline ont jusqu'à présent bénéficié de l'attention maximale.

Les polymères électroactives noté EAP sont des polymères dont la forme est modifié quand une tension est appliquée a eux, aussi le dopage fait un changement au niveau microscopique. Le dopage du polycarbazole avec les protons joue un rôle important dans le comportement électrique. En outre, le carbazole oxydé dans un acide protonique dans des films stable lié à une électrode inerte. Le dopage protonique du polycrabazole est gouverné à la fois par le degré d'oxydation et du protonation, respectivement. Puisque la protonation est une réaction chimique au cours de laquelle un proton(H^+) est ajouté à un atome, une molécule ou un ion.

Il a été prévu que les propriétés spectrochimique du polycarbazole joue un rôle clé dans les applications réussies de cette matière organique importante, et de sa grande variété d'utilisation. Les chercheurs ont entrepris des études détaillées a la fois en fonction du potentiel d'oxydation (V_{ox}) et du protonation (le PH du milieu)[92].

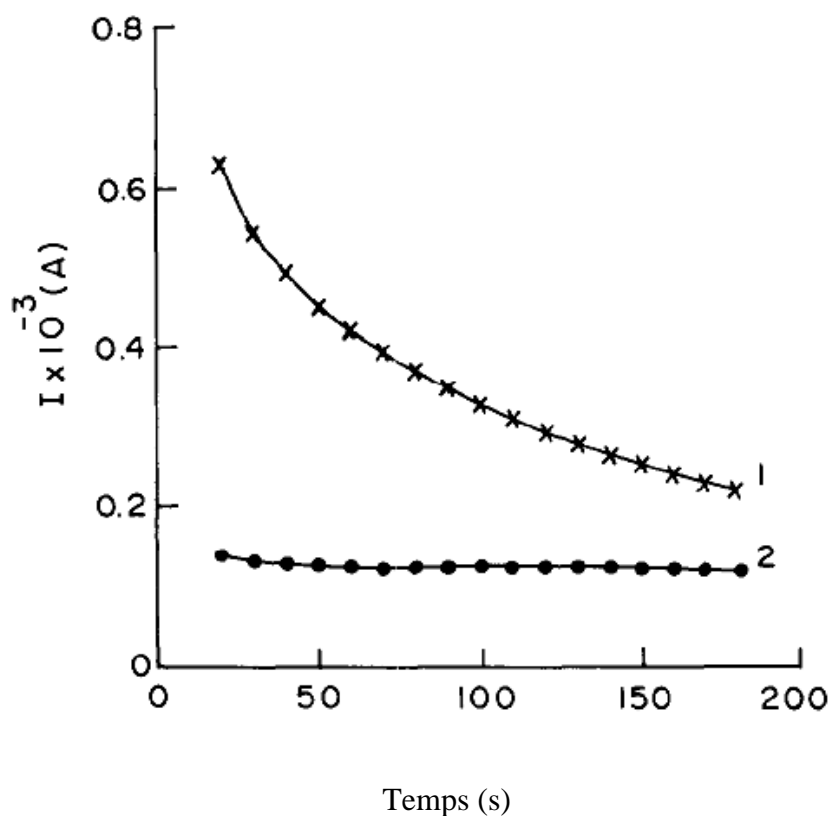


Figure IV.9 : la variation du courant en fonction du temps avec un potentiel d'oxydation (1.4V), pour les deux courbes (1),(2) le PH est -2.23 et 3 respectivement[92].

Le courant électrochimique a été mesuré par une application d'un potentiel de 0.2 jusqu'au 1.8V en fonction du PH, pour un bas PH égale à -2.23 le courant montre une fonction exponentiel diminue par le temps signifie que le polycarbazole est un semi-conducteur.

Pour un PH plus que 3 ou 4, la courbe du courant en fonction du temps est constante indiquant que les charges contenues dans le polycarbazole n'effectuent pas le cycle de charge et de décharge[92].

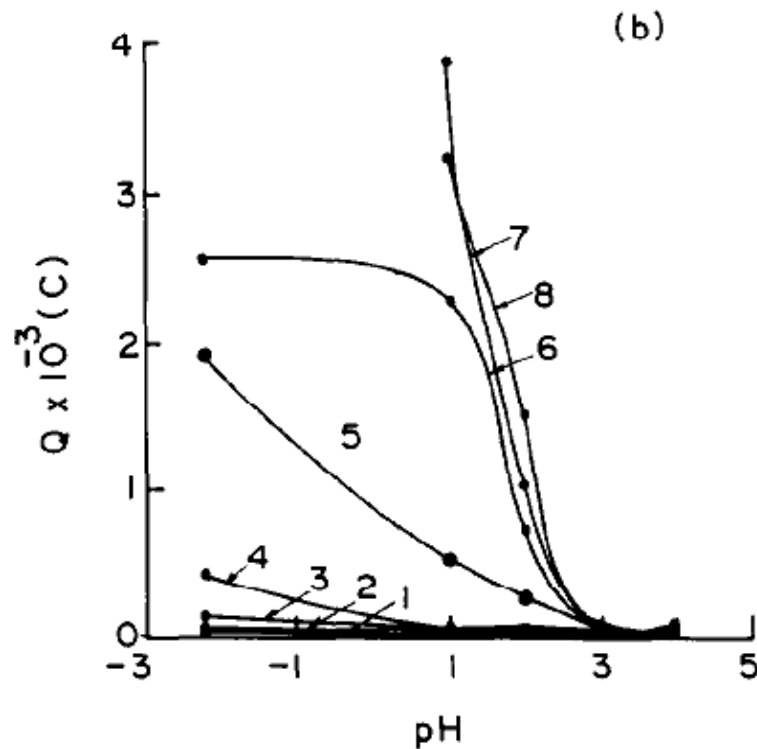


Figure IV.10 : la variation de la charge libérée par le polycarbazole préparé électrochimiquement en fonction du PH, les courbes(1 jusqu'à 8) correspondent à un potentiel croissant[92].

La figure montre la mesure des charges obtenue dans le polycarbazole en fonction du PH pour des différents potentiel d'oxydation. Il est très claire que les charges contenant dans le polycarbazole deviennent nul a un PH=3. Et la protonation dans le polycarbazole se produit qu'à un PH < 3[92].

IV Conclusion

Les muscles artificiels de type chimico-mécanique génèrent une contrainte à l'échelle macroscopique correspondante à leurs performances à l'échelle microscopique, nous avons montré dans ce chapitre le principe de travail du muscle de type McKibben qui est considéré comme une chambre déformable responsable de la transformation des forces microscopiques de gel produit par le phénomène du gonflement dans un muscle squelettique macroscopique comme la force de contraction, les microsphères de résine échangeuse d'ions semblaient très apte, grâce de son gonflement et de dégonflement d'une façon réversible par l'irrigation de

NaOH et HCl. On peut proposer aussi les PABus et les PEHAs puisqu'ils ont très sensible aux variations de PH. Le seul problématique qui reste un challenge pour développer cette étude c'est l'augmentation de la vitesse de réponse du muscle, pour avoir une bonne vitesse de réaction, puisque les chercheurs ont utilisé les résines échangeuses d'ions sensible aux variations de PH, ces muscles sont utilisables dans le domaine des robots biomimétiques, mais en raison de la lenteur de la contraction qui était environ de 41 min, alors ils ont utilisé l'acrylamide acide acrylique a base de poudre d'hydrogel qui a généré un temps de réponse d'environ 8 min dans les mêmes conditions expérimentaux, soit 5 fois moins par rapport avec celui obtenue avec les résines échangeuse d'ions [75]. Les travaux en future se concentreront sur le développement des gels auront la possibilité d'adapter avec la technologie McKibben afin de gonfler et dégonfler en réponse, sous un contrôle du PH le plus proche possible du PH neutre, avec un temps près possible à la seconde, c'est un challenge face aux développeurs des robots biomimétiques. D'autre part, l'hydrogel amphiphile sensible aux variation du PH avec une structure d'IPN à libération contrôlée de médicaments a été proposé, la on trouve que l'IPN a été construit avec le PAA comme un hydrophile et le PABu comme un hydrophobe par la polymérisation d'une solution en utilisant les rayons UV et la MEL comme médicament. Le comportement de médicament à libération contrôlée par l'IPN a été étudié ou on constate non seulement la libération de la MEL par l'IPN peut réagir aux changements du PH, mais aussi à la présence du réseau hydrophobe qui peut diminuer la cinétique de libération du médicament par le réseau hydrophile c'est le résultat de l'agrégation hydrophobique qui encapsule les molécules de la MEL, cette idée sera très utile dans la conception et le développement de nouveaux systèmes de diffusion contrôlée. On a discuté aussi le comportement électrique du polycarbazole, ou les charges totales contenant dans le film polycarbazole préparé électrochimiquement a été toujours en fonction à la fois avec le PH du milieu et le potentiel appliqué, respectivement. La déprotonation ou la dégradation dans le polycarbazole viennent ou bien avec l'augmentation du potentiel d'oxydation ou le PH du milieu et la déprotonation se complète a un $\text{PH} = 3$. Ce qui est sur est certain c'est que les applications dans ce domaine sont nombreuses, comme les lentilles de contact, les batteries rechargeables, les sondes etc, donc c'est un domaine riche avec beaucoup d'applications.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Notre but étant d'étudier l'influence de PH du milieu ainsi que la température sur la cinétique de gonflement pour les deux réseaux le polyAcrylate de n-Butyle (PABu) et le polyAcrylate de 2-EthylHexyl(PEHA), Cette thèse s'articule autour de trois parties : la première concerne la synthèse et la caractérisation des polymères réticulés acryliques par gonflement dans des solutions ayant de PH différents, tandis que la seconde consiste à confronter le modèle mathématique de diffusion de Fick et la méthode d'optimisation (basée sur le plan d'expériences factoriel 2^k) du phénomène de gonflement à nos résultats expérimentaux, la troisième partie consacré pour les différentes applications de notre étude.

La dilution de l'acide acétique nous a permis d'obtenir des solutions ayant un PH différents, tandis que nos échantillons sont obtenus grâce a la technique de photo polymérisation radicalaire par rayonnement UV, cette technique s'est avérée très efficace et permet à la fois une bonne conversion des fonctions acryliques contenus dans les solutions réactives initiales et une structure homogène des matrices obtenues.

Le comportement de gonflement de réseaux réticulés acryliques l'ABu et l'EHA a été étudié en fonction de trois paramètres : le PH du milieu, le taux de réticulation et la température, Suivant les courbes que nous ayons obtenues, l'influence du PH reste inversement proportionnelle sur la cinétique du gonflement. On constate qu'une augmentation du PH

de -0.83 à 0.47 permet d'obtenir une diminution de la cinétique du gonflement donc le passage à un PH élevé entraîne un ralentissement du phénomène de gonflement.

D'un point de vue des interactions moléculaires, ce phénomène de gonflement a été généré par l'échange d'ions ou bien la protonation et la déprotonation ou les ions d'une certaine charge contenues dans la solution sont éliminés de cette solution avec l'adsorption par des sites actifs du polymère acrylique le PABu ou Le PEHA. Au cours de l'échange d'ions, la configuration autour de chaque site actif change, l'atome d'hydrogène du groupe carboxyle (-COOH) des acides carboxyliques tels que l'acide acétique peut-être libérer sous la forme d'ion H^+ (proton), la réaction d'échange entre les ions H^+ et le site actif en polymère acrylique grâce à l'alcalinité OH qui permet la déprotonation de la fonction acide générant le site actif qui provoque le gonflement du réseau.

Concernant le taux de réticulation, les résultats montrent clairement que la modification de la quantité d'agent réticulant HDDA dans les mélanges initiaux (les solutions photo réactives) influe fortement sur le comportement du gonflement du réseau de PABu et PEHA, ceci du au mobilité des chaînes polymériques qui entraîne un faible gonflement, en bref le taux de gonflement varie inversement proportionnel au taux de réticulation du réseau étudié, pour la température, il y avait pas une influence importante sur le gonflement après que le polymère atteint son état d'équilibre.

Les paramètres de solubilité calculés théoriquement par la méthode de FEDORS⁽¹⁾ prévoient la solubilité d'un réseau donné dans un solvant donné d'une manière qualitative.

Ce phénomène de gonflement est caractérisé par une cinétique croissante qui tend vers un plateau représentant le maximum de gonflement du réseau de polymère. La loi de diffusion de Fick est un modèle mathématique qui est basé sur une loi exponentielle. Nous avons appliqué ce modèle de diffusion à nos résultats expérimentaux pour vérifier sa corrélation avec nos systèmes étudiés. On a enregistré une corrélation bien claire ce qui confirme que ce phénomène du gonflement est bien régi par une loi exponentielle croissante qui tend vers un plateau représentant le maximum de gonflement du réseau de polymère. A la lumière de cette étude, il apparaît que le modèle de diffusion de Fick dépend étroitement de l'architecture du système étudié. Ceci nous amène à conclure que le modèle de Fick est en bon accord avec nos résultats expérimentaux.

Et puisque toujours avec les exemples que les choses s'éclaircissent, il aurait dû mettre quelques applications à notre travail et puisque les applications dans ce domaine sont nombreuses, on a choisie parmi eux trois applications, la première c'était dans les muscles artificiels utilisés en robotique et en médecine. La deuxième c'était dans les supports du médicament à libération contrôlée et La troisième dans les polymères conducteurs, ce n'est qu'une goutte d'une mer sinon les applications sont nombreuses et portent un grand intérêt.

Références bibliographiques

1. A. Boudet, « *Voyage au cœur de la matière plastique-Les microstructures des polymères* », CNRS Edition, 4 décembre 2003.
2. P. Combette, I. Ernoult, « *Physique des polymères- structure, fabrication, emploi* ». CNRS Edition, 2001.
3. P.J. Flory, « *Principles of polymer chemistry* », Cornell University Press, Ithaca, 1953.
4. H.A. Stuart « *Die physic der hochpolymeren* », Ed. Springer Verlag, Berlin-Gottingem- Heidelberg, 1955.
5. L.R.G. Treloar, « *The physics of rubber elasticity* », Oxford, Clarendon Press, 1958.
6. J.D. Ferry, « *Viscoelastic properties of polymers* », John Wiley ,New York, 1960.
7. G. Champetier, L. Monnerie, « *Introduction à la chimie macromoléculaire* », Ed. Masson, 1969.
8. G. Champetier, « *La chimie macromoléculaire* », Editions Hermann, Paris, 1970.

9. P.G. de Gennes, «*Scaling concepts in polymer physics*», Cornell university Press, Ithaca, 1979.
10. L.M. Ward «*Mechanical properties of solid polymers*», 2^e édition J. Willey, New-York, NY 1985.
11. M. Doi, S.F. Edwards, «*The theory of polymer dynamics*», Clarendon Press, Oxford, 1986.
12. H. Mark et al., «*Encycopaedia of polymer science and engineering*», Ed. John Wiley and sons, New York, 1987.
13. J. Perez «*Physique et mécanique des polymères amorphes*», Lavoisier, Techniques et Doc. Paris, 1992.
14. C. G'Sell, J.M. Naudin «*Introduction à la mécanique des polymères*», Institut National polytechnique de Lorraine, 1995.
15. J.E. Mark «*Physical properties of polymers handbook*», Ed. American Institute of physics, New-York, 1996.
16. J.P. Trotingnon, J. Verdu et al., «*Précis des matières plastiques*», Afnor, Paris, 1996.
17. C. G'Sell, A. Coupard, «*Génie mécanique des caoutchoucs*», Edition Apollor et INPL, 1997.
18. P.C. Painter et M.M. Coleman, «*Fundamentals of polymer science* », CRC Press, 1997.
19. G.W. Ehrenstein, F. Montagne, «*Matériaux polymères* », Ed. Hermès Science publication, 2000.
20. R.J. Young, P.A. Lovell, «*Introduction to polymers*», Ed. Stauley Thornes, 2000.
21. J. Perez «*Matériaux non cristallins et science du désordre*», Presses polytechniques et universitaires romandes, 2001.
22. H.H. Kausch, N. Heymans, C.J. Plummer, P. Decroly, «*Traité des matériaux*», Presses polytechniques et universitaires romandes, vol-14, Lausanne, 2001.
23. S. Etienne, L. David, «*Introduction à la physique des polymères* », Dunod, 2002.
24. http://www.futura-sciences.com/fr/definition/t/matiere-1/d/reticulation_842/.
25. K. Dusek, «*Responsive gels : volume transition I* », Ed. Springer, 1993.

26. D.L. Brock, «*Review of artificial muscle based on contractile polymer* », A.I. Memo, No.1330 Novembre 1991.
27. M. Slibayma, T. Tanaka, «*Volume phase transition and related phenomena of polymer gels*», Ed. Springer-Verlag, 1993.
28. P. Keller, D.L. Thomsen, J. Nacir, B. Ratna, «*Les cristaux liquides*» Proceedings du 10ème colloque francophone, Toulouse, 18-21 septembre 2001.
29. K.E. Boudraa, «*Elaboration et caractérisation de réseaux de polymères interpénétrés à base de monomères d'acrylate de butyle (Abu) et d'éthyl-héxyl-acrylate (EHA) : gonflement dans des solvants isotropes* », thèse de magister, soutenu en 2006.
30. <http://fr.wikipedia.org/wiki/Polym%C3%A9risation>
31. http://fr.wikipedia.org/wiki/Polym%C3%A9risation_radicalaire
32. J.P. Mercier, E. Maréchal, «*Traité des matériaux*», vol.13 : Chimie des polymères, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1993.
33. H.H. Kansch, N. Aeymans, C.J. Plummer, P. Decroly, «*Traité des matériaux vol.14 : matériaux polymères : propriétés mécaniques et physiques* », presses polytechniques et universitaires Romandes, 2001.
34. L. Bejaoui, «*Etude de quelques propriétés physiques des mélanges de polymères et de cristaux liquides* », Doctorat d'Etat option : chimie physique, UABB Tlemcen, 2006.
35. http://fr.wikipedia.org/wiki/Potentiel_hydrog%C3%A8ne.
36. http://fr.wikiversity.org/wiki/Acidit%C3%A9_et_basicit%C3%A9.
37. <http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89talonnage>.
38. J. Hildebrand, R.L. Scott, «*The solubility of nonelectrolytes*», 3rd Ed. Reinhold, New-York, 1950.
39. J. Hildebrand, R.L. Scott, «*Regular solutions*», Prentice-Hall Englewood cliffs, NJ, 1962.
40. D. Patterson, G. Delmas, «*New aspects of polymer solution thermodynamics* », Dig. Fed. Soc. Paint Technol., 34(450), 677-692, 1962.
41. J. Biros, L. Zeman, and D. Patterson, «*Prediction of the parameter by the solubility parameter and corresponding states theories*», Macromolecules, 4(1),30-35, 1971.

42. C. Hansen, «*solubility parameters*», Handbook, CRC Press, Boca Raton, 1999.
43. Crowley et al., Journal of paint technology vol.38, No.496, May 1966.
44. T.B. Nielsen, C.M. Hansen, *Polymer Testing*, 24, 1056, 1054-1061, 2005.
45. T. Bouchaour, *Thèse de doctorat d'état option : physique des polymères*, département de physique ; UABB Tlemcen ; Février 2003.
46. J.M. Prauswitz, *Molecular thermodynamics of fluid phase equilibria*, Prentice-Hall, Engle wood cliffs, NJ, 269, 1969.
47. C.J. Sheehan, A.L. Bisio, *Rub. Chem. And tech.*, 39, 149, 1966.
48. U. Sieman, *Eur. Polym. J.*, 28, 293, 1992.
49. D.M. Koenhen, C.A. Smolders, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 1163, 1975.
50. Y.H. Inomata, S. Saito, *Macromolecules*, 25 2997, 1992.
51. M.S. Erogu, O. Guven, B. Baysal, *Polymer*, 38, 1945, 1997.
52. M. Dunkel, *Z. Phys. Chem.*, A138, 42, 1928.
53. R.F. Fedors, *Polymer engineering and science* 142, 147-154, 1974.
54. W.A. Syed, A.R.Z. Syed, *J. Appl. Polym. Sci.* 98, 1927-1931, 2005.
55. D.M. Garcia et al., *Eur. Polym. J.*, 40, 1637, 2004.
56. D.W. Van Krevelen, «*Properties of polymers* », Ed. Elsevier New-York, 1990.
57. R.F. Fedors, *Polym. Eng. Science*, vol.14, N°2, 147, 1974.
58. O. Belaidi, «*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* », mémoire de magister option : physique des polymères, département de physique, UABB Tlemcen, 2007.
59. Y. Meghraoui, *Mémoire magister*, option : physique des polymères, département de physique, UABB Tlemcen, septembre 2005.
60. O. Belaidi, *mémoire DES*, option : physique des polymères, département de physique, UABB Tlemcen, Juin 2005.
61. J.L. Trompette, E. Fabrique, G. Cassanas, *J. of Polym. Scien. Polym. Phy.*, 35, 2535-2541, 1997.
62. E. Karadag, D. Saraydin, *Turk. J. Chem*, 26, 863-875, 2002.
63. <http://www.techno-science.net/?onglet=glossaire&definition=3336>.

64. F. Saulnier, *thèse de doctorat*, spécialité : physique des liquides, université de paris 6, Juin 2003.
65. J.B. Fourier, «*Théorie analytique de la chaleur* », Dover Publ., New-York, english édition, 1955.
66. A. Fick, Uber diffusion, *annales en phys.* 170, 59, 1855.
67. J.N. Israelchvill, *Intermolecular and surface forces*, Academic press London, 1985.
68. F. Brochard, J-M. di Meglio, D. Quéré, P.-G. de Gennes, Spreading of convolatile liquids in a continuum picture, *Langmuir*, 7, 335, 1991.
69. C. Monir, *Rapport Final du studienarbeit*, Laboratoire de Transformation et de vieillissement des polymères, ENSAM, Paris, 2000.
70. E. Maréchal, *polycondensation et polyaddition*, Techniques de l'ingénieur, traité plastiques et composites, AM3042, 1998.
71. P.L. Ritger, N.A. Peppas, *J. Controlled Release*, 537, 1987.
72. A.R. Berens, H.B. Hopfenberg, *Polymer*, 19, 489, 1978.
73. Margaret Agerholm M.A., B.M.Oxon, University Lecturer Inorthopadic Surgery, Alphonsus Lord, Reserch Engineer, Disabled Linving research Unit, Mary Marlborough Lodge Nuffield Orthopadic Centre, Oxford March 25, 1961.
74. Braikia Karim « *commande à structure variable d'un robot anthropomorphe à muscle artificiel* » LATTIS, Institut National des sciences appliquées de Toulouse, Avril 2009.
75. B.Tondu^(a), R.Emirkhanian^(b), S.Mathé^(d), A.Ricard^(c) « *A pH-activated artificial muscle using the McKibben-type braided structure* », (a) : LATTIS (laboratoire Toulousain des technologies et de l'énergierie des systèmes), University of Toulouse, Campus de Rangueil, 31077 Toulouse, France, (b) : LISBP (laboratoire d'ingénierie des systèmes Biologiques et des procédés), University of Toulouse, Campus de Rangueil, 31077 Toulouse, France UMR5504,CRNS, 31400 Toulouse, France. (c) : LGC, Campus de Rangueil, 31077 Toulouse, France, December 2008.
76. http://fr.wikipedia.org/wiki/Hydroxyde_de_sodium.
77. A.Katchalsky « *Rapid swelling and deswelling of reversible gels of polymeric acids by ionization* », *Experienta* 8, 319-320, 1949.

78. W.Kuhn, B.Hargitay, A.Katchalsky, H.Eisenberg, « *dilatation and contraction by changing the state of ionization of high-polymer acid networks* », *Nature* 165,514-516, 1950.
79. D.Brock, W.Lee, D.Segalman, W.Witkowski, « *a dynamic model of a linear actuator based on polymer hydrogel* » *Journal of intelligent Materials and structures* 5(6), 764-771, 1994.
80. X.Chen, W.Li, W.Zhong, Y.Ln, T.Yu, « *PH sensitivity and ion sensitivity of hydrogels based on complex-forming chitosan/silk fibroin interpenetrating polymer network* » *Journal of applied polymer Science* 65, 2257-2262, 1997.
81. S.Kakinoki, I.Kaetsa, M.Nakayama, K.Sutani, K.Uchida, K.Yukutake, « *Temperature and PH responsiveness of poly-(DMMA-CO-Unsaturated carboxylic acid hydrogels synthesized by UV-irradiation* », *Radiation physics and chemistry* 67, 685-693, 2003.
82. http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_carboxylique.
83. Rohm and Hass, Company, web site www.rohmhass.com, 2007.
84. D.G.Caldwell, G.A.Medrano-Cerda, M.Goodwin, « *control of pneumatic muscle actuators* » *IEEE Control Systemes Magazine* 15(1), 40-48, 1995.
85. B.Tondu, A.Daidie, S.Lppolito, J.Guiochet, « *A seven-degrees-of-freedom robot-arm driven by pneumatic artificial muscles for humanoid robot* » *the international journal of robotics research* 24(4), 257-274, 2005.
86. Gerard J.Tortora et Sandra Reymolds Grabowski, « *Principles of anatomy and physiology* », Copyright by biological sciences textbooks, 2000.
87. Yu-Yang Liu, Xiao-Dong Fan, Bo-Rong Wei, Qing-Fa Si, Wei-Xing Chen, Le Sun. « *PH-responsive amphiphilic hydrogel networks with IPN structure: A strategy for controlled druy release* » department of applied chemistry, school of science, Northwestern polytechnic university, Xian 710072,PR China 2005.
88. www.techno-science.net/
89. « *Conductive polymers for electric utility application* » Battelle-Columbus EPRI report for EPRI RP8007-6.
90. « *Plastics that conduct electricity* ». *Scientific American*, February, PP106-111, 1988.
91. Walton, DJ. « *electrically conducting polymers* » *materials and design*, vol 11, N03- PP142-152, june 1990.

- 92.** M.M.Vergheese, Tinku Basu, B.D.Malhotra « *influence of PH on the electroactivity of polycarbazole* » biomolecular electronics and conducting polymer research group. National physical laboratory. Dr K.S. Krishnan Marg. New delhi 110 012, India, 1995.

Résumé

La préparation des solutions de PH différents, ainsi que la synthèse des réseaux de poly(acrylate de n-butyle)(PABu) et de poly(acrylate de 2-éthylhexyl)(PEHA), par photo polymérisation, constitue la première étape de notre travail. Le comportement de gonflement de réseaux réticulés acryliques l'ABu et l'EHA a été étudié en fonction de trois paramètres : le PH du milieu, le taux de réticulation et la température. Suivant les courbes que nous avons obtenues, l'influence du PH reste inversement proportionnelle sur la cinétique du gonflement. On constate qu'une augmentation du PH de -0.83 à 0.47 permet une diminution de la cinétique du gonflement donc le passage à un PH élevé entraîne un ralentissement du phénomène de gonflement. Concernant le taux de réticulation, les résultats montrent clairement que la modification de la quantité d'agent réticulant HDDA dans les mélanges initiaux (les solutions photo réactives) influe fortement sur le comportement du gonflement du réseau de PABu et PEHA, ceci du au mobilité des chaînes polymériques qui entraîne un faible gonflement, en bref le taux de gonflement varie inversement proportionnel au taux de réticulation du réseau étudié, pour la température, il y avait pas une influence importante sur le gonflement après que le polymère atteint son état d'équilibre. Par ailleurs, le modèle théorique de diffusion de Fick s'accorde avec nos résultats expérimentaux de cinétique de gonflement des systèmes étudiés. Finalement notre étude trouve pas mal d'applications comme dans les muscles artificiels utilisés en robotique et en médecine, les supports du médicament à libération contrôlée, les polymères conducteurs, les lentilles de contact etc.

Mots clés : photo polymérisation, réseau, PH, acide, base, polyacrylates, gels, densité de réticulation, miscibilité, gonflement, diagramme de phase.

Summary

The preparation of solutions with different pH and the synthesis of networks of poly (acrylate n-butyl) (PABu) and poly (acrylate 2-ethylhexyl) (PEHA) by photo polymerization, is the first step of our work. The swelling behavior of the networks crosslinked acrylic ABu and EHA has been studied according to three parameters: the pH of the medium, the rate of crosslinking and temperature. According to the curves that we obtained, the influence of pH is inversely proportional to the kinetics of swelling. an increase in pH of -0.83 to 0.47 allows a reduction of the kinetics of swelling so the transition to a high pH leads to a slowdown of the phenomenon of swelling. Regarding the rate of crosslinking, the results clearly show that altering the amount of HDDA crosslinking agent in the initial mixtures (solutions photo reactive) strongly influences the swelling behavior of the network PABu and PEHA, This is result to a mobility of the polymer chains leading to low inflation, in short, the swelling ratio varies inversely with the level of crosslinking of the network studied. for temperature, there was no significant influence on the swelling after the polymer reaches its steady state. Furthermore, the theoretical model of diffusion is consistent with our experimental results of swelling kinetics of the systems studied. Finally, our study finds a lot of applications like artificial muscles used in robotics and medicine, supports the drug controlled release, conducting polymers and contact lenses...

Keywords : Photo polymerization, networks, PH, acid, basic, polyacrylates, gels, cross linking density, miscibility, swelling, phase diagrams.

ملخص

تحضير السوائل ذات قيم PH مختلفة و كذا تركيب شبكات من نموذج متعدد (ن-بوتيل أكريليت) (PBAU) ومتعدد (ثنائي اثيل هيكزيل أكريليت) (PEHA) بواسطة التبلر الضوئي هي الخطوة الأولى لعملنا. إن دراسة سلوك انتفاخ الشبكتين الأكريليتين كان بدلالة ثلاث عناصر PH الوسط ، كثافة التشابك و درجة الحرارة، تبعا للمنحنيات المحصل عليها فان PH يتناسب عكسيا مع حركة الانتفاخ حيث لاحظنا أنه كلما زاد PH تنقص نسبة الانتفاخ. أما بالنسبة لكثافة التشابك فله تأثير واضح حيث كلما زادت نسبة التشابك تقل نسبة الانتفاخ في المبلر. من جهة أخرى فان النموذج النظري للنش Fick يتفق مع النتائج التجريبية لحركية الانتفاخ للأنظمة المدروسة، أخيرا فان دراستنا تجد مجالا واسعا من التطبيقات نذكر على سبيل المثال لا الحصر: العضلات الاصطناعية المستعملة في الروبوتيك و الطب، حاملات الدواء و مراقبة تحريره و المبلرات الناقلة و كذا العدسات اللاصقة إلى آخره...

الكلمات الرئيسية : التبلر الضوئي، شبكات، PH، حمض، أساس، بولي اكريلات ، هلام، كثافة التشابك، المزج، الانتفاخ، مخطط الطور.