

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Abou Bekr Belkaid Tlemcen

Faculté des sciences

Département de Physique



MEMOIRE

Pour obtenir le grade de

MAGISTER EN PHYSIQUE

Option : Physique des polymères

Présenté par

M^{lle} BENDAHEMA Yasmina Houða

Thème

*Etude de la diffusion des molécules de bas poids
moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques*

Soutenu le 15 Décembre 2011 devant la commission d'examen

| | | | |
|-----------------|-----------------|------------------------------------|-------------------|
| M ^f | L. MECHERNENE | Professeur (U. Tlemcen) | Président de jury |
| M ^f | U. MASCHKE | Directeur de Recherches (CNRS) | Examineur |
| M ^{me} | L. BEDJAOU | Maitre de conférences (U. Tlemcen) | Examinatrice |
| M ^{me} | S. KARA SLIMANE | Maitre de conférences (U. Tlemcen) | Examinatrice |
| M ^f | T. BOUCHAOUR | Professeur (U. Tlemcen) | Encadreur |

Année 2011

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules sous la direction de Monsieur Tewfik BOUCHAOUR, Professeur à l'Université de Tlemcen. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude pour sa modestie, son suivi et ses orientations au cours de l'élaboration de ce travail.

Mes vifs remerciements à Monsieur L.MECHERNENE, Professeur à l'Université de Tlemcen qui a bien voulu accepter de présider le jury de ce mémoire.

Mes respectueuses reconnaissances vont également à Monsieur U.MASCHKE, Directeur de Recherches au CNRS au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille ; A Madame L.BEDJAOUI ; A Madame S.KARA SLIMANE, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen ; pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je remercie toutes les personnes qui de près ou de loin m'ont aidée et encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

*A mes parents qui m'ont encouragée durant ma
carrière.*

A mon frère, son épouse et sa petite fille.

A ma sœur.

Et à toutes mes amies.

Sommaire

| | |
|---|----|
| - Introduction générale | 5 |
| - Chapitre I : Etude bibliographique | |
| 1- Définition de polymère..... | 9 |
| 2- Classification des polymères..... | 9 |
| 2.1. Selon l'origine..... | 9 |
| 2.2. Selon les propriétés..... | 10 |
| 2.3. Selon l'importance économique..... | 11 |
| 3- Domaine d'utilisation des polymères..... | 11 |
| 4- Architecture des polymères..... | 12 |
| 4.1. Polymères à molécules linéaires..... | 12 |
| 4.2. Polymères à molécules ramifiées..... | 12 |
| 4.3. Polymères à molécules réticulées..... | 13 |
| 5- Synthèse des polymères..... | 14 |
| 5.1. Polymérisation en chaîne..... | 14 |
| 5.2. Polymérisation par étapes..... | 16 |
| 6- Propriétés des polymères..... | 17 |
| 6.1. Propriétés thermiques..... | 17 |
| 6.2. Propriétés électriques..... | 17 |
| 6.3. Propriétés mécaniques..... | 18 |
| 7- Réseaux de polymères..... | 18 |
| 8- Gels et hydrogels..... | 19 |
| 8.1. Gels..... | 19 |
| 8.2. Hydrogels..... | 20 |
| 9- Colorants..... | 20 |
| 9.1. Aperçu historique..... | 20 |
| 9.2. Définition d'un colorant..... | 22 |

| | |
|--|----|
| 9.3. Classification des colorants..... | 22 |
| -Colorants acides (anioniques)..... | 23 |
| -Colorants basiques (cationiques)..... | 23 |
| -Colorants réactifs..... | 23 |
| -Colorants dispersés..... | 24 |
| 10- Colorants azoïques..... | 24 |
| 10.1. Définition des colorants azoïques..... | 25 |
| 10.2. Phényle azo béta naphthol..... | 25 |
| 11- Toxicité des colorants azoïques..... | 27 |
| 12- L'environnement et les colorants..... | 28 |
| 13- Polymères en solution..... | 29 |
| 13.1. Notion de solubilité..... | 30 |
| 13.2. Notion de paramètre de solubilité..... | 30 |
| -Paramètre de solubilité d'Hildebrand..... | 31 |
| -Paramètre de solubilité d' Hansen..... | 32 |
| 14- Théorie de Flory-Huggins..... | 33 |

- Chapitre II : Etude expérimentale de diffusion de colorant dans un réseau de polymère acrylique

| | |
|--|----|
| 1- Introduction..... | 37 |
| 2- Réticulation par irradiation UV..... | 37 |
| 3- Matériel utilisé..... | 38 |
| 4- Etude expérimentale..... | 40 |
| 4.1. Synthèse du réseau..... | 40 |
| 4.2. Préparation des solutions colorées..... | 42 |
| 4.3. Etude de la dynamique du gonflement et la diffusion du colorant.... | 44 |
| 4.4. Résultats et interprétations..... | 46 |
| 5- Détermination des paramètres de solubilité..... | 47 |

| | |
|--|----|
| 5.1. Méthode de FEDORS..... | 47 |
| 5.2. Comparaison des paramètres de solubilités..... | 52 |
| 5.3. Solubilité « S »..... | 55 |
| 5.4. Interprétation des résultats..... | 57 |
| 6- Gonflement du réseau dans l'acétone coloré..... | 58 |
| 6.1. Notion de concentration massique..... | 58 |
| 6.2. Etude du gonflement du réseau (PolyEHA) dans l'acétone coloré.... | 59 |
| 6.3. Etude du dégonflement du réseau (PolyEHA)..... | 61 |
| 6.4. Interprétation des résultats..... | 62 |
| 7- Etude de l'absorption par spectrophotométrie..... | 63 |
| 7.1. Matière et rayonnement ultraviolet visible..... | 63 |
| 7.2. Loi de Beer-Lambert..... | 64 |
| 7.3. Détermination de l'absorbance des réseaux de poly(EHA) colorés...64 | |
| 7.4. Interprétation de résultats..... | 67 |

- Chapitre III : Exploitation théorique des résultats expérimentaux de diffusion avec le modèle de Fick

| | |
|--|-----------|
| 1- Introduction..... | 69 |
| 2- Notion de diffusion de la matière..... | 69 |
| 3- Exploitation des résultats expérimentaux..... | 72 |
| 3.1. Modèle mathématique..... | 72 |
| 3.2. Résultats et discussions..... | 75 |
| - Conclusion générale | 80 |
| - Références | 82 |

Introduction générale

Introduction générale

Le chimiste allemand Hermann Staudinger introduit le terme de macromolécule en chimie, exposant ses idées révolutionnaires sur la possibilité de créer des molécules de n'importe quelle dimension en ajoutant indéfiniment des atomes, au moyen de liaisons covalentes⁽¹⁾. Cette découverte a été le point de départ de nombreuses études sur de nouveaux matériaux combinant à la fois : souplesse, légèreté et résistance, ce sont les polymères⁽²⁾.

La synthèse du matériau polymérique et la caractérisation des propriétés physico-chimiques constitue un aspect important de la science des polymères.

Les polymères sont devenus des matériaux familiers, on les rencontre de plus en plus dans notre vie quotidienne. Ils constituent la principale composante des matières plastiques, des fibres textiles naturelles et synthétiques, des biomatériaux, ...etc.

Les polymères sont largement utilisés dans plusieurs industries : chimiques, électroniques, optiques, pharmaceutiques et médicales ceci grâce à leurs diverses propriétés tels que leurs résistance au changement de la température, la facilité de fabrication, leur élasticité et leur compatibilité avec d'autres milieux. Les polymères peuvent être utilisés pour protéger l'environnement des déchets industriels. Les effluents industriels issus des industries de textile de la tannerie ou aussi de l'imprimerie présentent une charge polluante colorante difficilement biodégradable. La contamination des eaux et des sols par ces produits chimiques d'origines industrielles constituent une source de dégradation de l'environnement et influent aussi sur la vie aquatique.

Ces eaux contaminées peuvent être traitées par différentes méthodes tels que la coagulation, la floculation, la filtration sur les membranes, la diffusion dans les hydrogels ou aussi la diffusion dans les réseaux de polymères.

Plusieurs études ont été faites en utilisant les polymères comme matériau de fixation ou diffusion des colorants dispersés dans les eaux colorées.

Le travail proposé pour ce magister fait l'objet d'une collaboration entre le Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de Lille (LCM), Université des sciences et technologies de Lille1 (France) et le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules (LRM), Faculté des sciences, Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (Algérie). Ce travail fait suite aux travaux entrepris dernièrement par d'autres membres de l'équipe^(3,4,5).

Le travail s'inscrit dans la thématique «Etude de la diffusion des molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymères acryliques ».

La motivation principale de notre travail consiste en l'élaboration et la caractérisation de matrices de polymère acrylique, ce type de polymère qui a fait l'objet de plusieurs études dans le laboratoire de Lille et le laboratoire de Tlemcen.

On s'intéresse plus particulièrement dans ce travail à l'étude de la diffusion de petites molécules d'un colorant, dissout dans des solvants, dans le réseau de polymère acrylique et ceci à travers l'étude de son gonflement. Cette méthode a un grand intérêt dans la protection de l'environnement et principalement dans le traitement des eaux polluées par les colorants.

Le travail présenté dans ce mémoire se présente sous forme de trois chapitres :

-le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique dans laquelle on présente en premier lieu des généralités sur les polymères, leurs synthèses et leurs propriétés. En second lieu on présente la définition du colorant, l'historique, la classification, la toxicité et l'influence sur l'environnement.

-dans le deuxième chapitre, on s'intéresse d'abord à présenter la méthode de synthèse d'un réseau de polymère acrylique (la polymérisation en chaîne), ensuite on présente l'étude faite sur le comportement de ce matériau polymérique dans des solutions colorées.

-dans le troisième chapitre, on fait une étude comparative entre nos résultats expérimentaux et les résultats de calcul par le modèle théorique de diffusion de Fick.

-enfin on termine notre travail par une conclusion générale, dans laquelle on résume les résultats obtenus et on présente les perspectives de travaux futurs.

Chapitre I
Etude bibliographique

1 - Définition de polymère :

Un polymère est une macromolécule, c'est-à-dire une grande molécule pouvant contenir plusieurs milliers, voir des dizaines de millions d'atomes. Ces molécules sont constituées d'un enchainement de motifs. Elles sont synthétisées à partir d'un ou plusieurs monomères (appelé mère, provenant du grec « méros » qui signifie partie) qui en s'additionnant, vont pouvoir former des macromolécules ou polymères⁽⁶⁾.

L'exemple suivant présente la formation de polyéthylène (PE) par polymérisation des monomères de l'éthylène.



2 – Classification des polymères :

Les polymères peuvent être classés selon divers critères qui ne s'excluent pas les uns des autres:

2.1. Selon l'origine:

On peut classer les polymères en trois groupes :

Les polymères naturels : on est entouré de polymères naturels, tels que la cellulose le caoutchouc et les résines;

Les polymères artificiels : dérivés des polymères naturels : nitrate et acétate de cellulose, ébonite (caoutchouc fortement réticulé par le soufre)⁽⁷⁾;

Les polymères synthétiques : produits dans des réactions de polymérisation en chaîne ou de polycondensation⁽⁷⁾.

2.2. Selon les propriétés :

Une des propriétés mises en cause est l'influence d'une élévation de température. Une autre est le comportement élastique. Il en résulte qu'on distingue trois grandes familles⁽⁷⁾ : *les thermoplastiques*, *les thermodurcissables* et *les élastomères*

Les thermoplastiques : sont malléables et fusibles à températures élevée. Les plus courant sont le polyéthylène, le plexiglas, les textiles de type nylon. Chauffés, ces plastiques fondent, se vaporisent et brûlent⁽⁸⁾.

Les thermodurcissables : se solidifient à température élevée et gardent leur forme lorsque celle-ci décroît. Les plus utilisés sont le polyuréthane, les résines phénoliques. Exposé à la chaleur, ces plastiques, ne fondent pas ; ils se décomposent en dégageant des produits volatiles accompagnés de résidus carbonisés⁽⁸⁾.

Les élastomères : ils comprennent, le caoutchouc naturel, le caoutchouc synthétique et le caoutchouc de silicones. Tous doivent subir dans leur préparation une vulcanisation qui a pour but de diminuer leur plasticité et d'augmenté leur élasticité. Les caoutchoucs synthétiques sont en général plus résistants au vieillissement et plus imperméables aux gaz et à la vapeur d'eau. Ils résistent mieux aux solvants et leur composition est plus constante⁽⁹⁾.

2.3. Selon l'importance économique ⁽⁷⁾:

Pour les polymères comme pour tout produit industriel, il existe une corrélation entre le tonnage et le prix. Ceci permet de distinguer trois grandes catégories de polymères commerciaux :

- *les polymères de grande diffusion*, dont le volume des ventes et de production est élevé et dont le prix est faible. Exemples : Polyéthylène (PE), polypropylène (PP), polystyrène (PS), polychlorure de vinyle (PVC).
- *les polymères à hautes performances*, dont le volume des ventes est le plus faible et les prix les plus élevés.
- *les polymères techniques*, dont le volume et le prix sont intermédiaires entre les deux catégories précédentes. Exemples : polyamides (PA), polyéthylène téréphtalate (PET).

3 – Domaine d'utilisation des polymères ⁽⁷⁾ :

Les polymères ont envahi tous les domaines de notre vie quotidienne. Ils sont la base de plusieurs matériaux et sont utilisés dans différents domaines, tels que : vêtements, fibres textiles naturelles et synthétiques, mousses isolantes, colles, vernis, seaux, vaisselle, cannes à pêche, coques de bateaux ; moyen de transports et en particulier l'automobile (*carrosserie, habillage intérieur, réservoirs d'essence,...*) ; emballage alimentaire (*bouteilles, pots de yaourt, ...*) ou industriel (*flacons de détergents, sachets et sacs, ...*) ; industrie électrique et électronique (*boîtiers, gainage de câbles, façades de téléviseurs*) ; industrie chimique (*tuyauteries, cuves, revêtements*) ; bâtiment-travaux publics (*peintures, isolation, revêtement de sol, tuyauteries*) ; agriculture (*arrosage, serres, bâches*) ; hygiène (*verres de lunettes, lentilles de contact, prothèses, matériel hospitalier*).

4 – Architecture des polymères ⁽¹⁰⁾ :

Les polymères peuvent être soit à molécules linéaires, à molécules ramifiées ou aussi à molécules réticulées.

4.1. Polymères à molécules linéaires :

Ils sont formés de molécules dites linéaires dont le squelette principal de la chaîne est constitué par des atomes de carbone ou par d'autre groupe d'atomes (groupement phényle).

Les molécules linéaires peuvent être flexibles et souples ; et ne forment pas de réseaux tridimensionnels stables ; elles sont souvent enchevêtrées et forment des nœuds physique de réticulation qui peuvent disparaître soit par élévation de la température soit sous contrainte mécanique. [Fig.-01-].

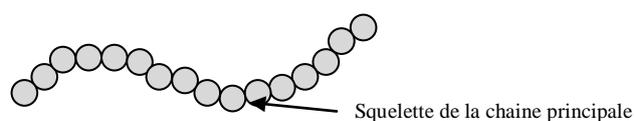


Figure -01- : Polymère à molécules linaires

4.2. Polymères à molécules ramifiées :

Le squelette d'une molécule linéaire peut comporter de branches latérales, c'est-à-dire d'autres petites molécules identiques branchées latéralement sur le squelette de la chaîne principale. Ce sont les ramifications. Dans ce cas la macromolécule comporte plusieurs extrémités (> 2). Ces molécules aussi ne forment pas de réseau tridimensionnel. [Fig.-02-].

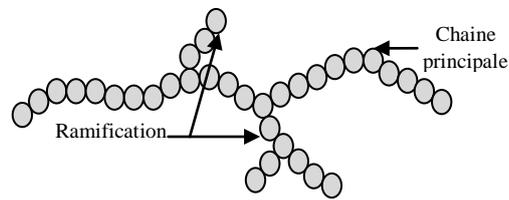


Figure -02- : Polymère à molécules ramifiées

4.3. Polymères à molécules réticulés :

On peut construire un réseau tridimensionnel de macromolécules en les reliant chimiquement entre elles. Le point de jonction entre deux chaînes est appelé le nœud de réticulation (nœud chimique) ; ces polymères sont dit réticulés, ce sont en générale les élastomères et les thermodurcissables. [Fig. -03-].

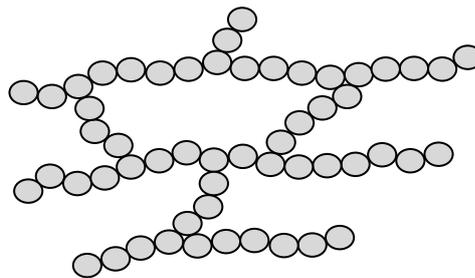


Figure – 03- : Polymère à molécules réticulées

(Réseau tridimensionnel de macromolécule)

5 - Synthèses des polymères :

La réaction chimique, ou le procédé, permettant la synthèse de polymères à partir de molécules réactives qui peuvent être des monomères est dite polymérisation.

On distingue deux types de réactions chimiques qui permettent la polymérisation de polymères :

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

5.1. Polymérisation en chaîne ⁽¹¹⁾ :

La polymérisation radicalaire suit un mécanisme de réaction en chaîne. L'espèce active est un radical libre, elle s'applique à un grand nombre de monomères. Cette polymérisation comporte trois étapes essentielles : l'amorçage, la propagation et la terminaison de chaînes.

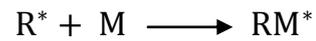
➤ Amorçage (ou *initiation*)

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

Les amorceurs comportent une liaison faible susceptible de se rompre sous l'action de la chaleur d'un rayonnement par dissociation homolytique.

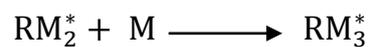
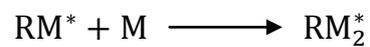
Il existe deux grandes familles d'amorceurs : les peroxydes (*comportant une liaison – O – O -*) et les azotiques (*comportant une liaison – N = N -*). Ces molécules sont souvent symétriques et produisent alors deux radicaux identiques par dissociation.

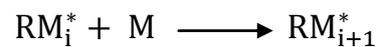
- Addition du radical (R^*) sur le monomère M : cette réaction conduit à la formation du centre actif RM^* .



➤ Propagation :

La propagation est la séquence des réactions d'addition du monomère M sur un centre actif RM^* , conduisant ainsi à la croissance de la chaîne macromoléculaire.





➤ Terminaison :

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



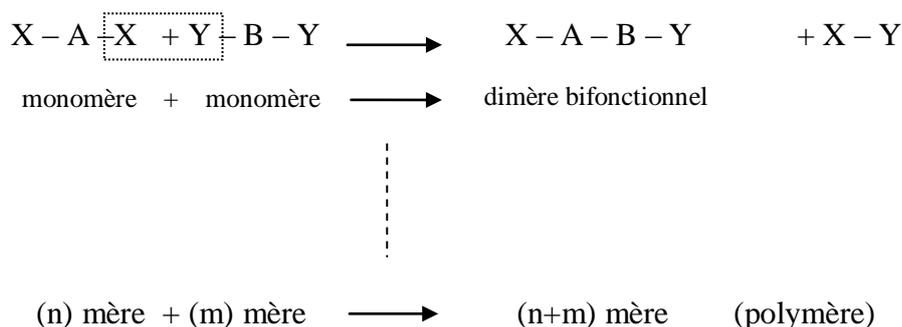
5.2. Polymérisation par étapes ⁽¹⁰⁾ :

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

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

Les réactions qui éliminent à chaque étape des petites molécules comme H₂O un alcool ou HCl..., sont appelées réactions de *polycondensation*.

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



6 - Propriétés des polymères :

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

6.1. Propriétés thermiques:

Les propriétés thermiques des polymères sont, comme les métaux, reliées au coefficient de dilatation linéique et la conductivité thermique. Le coefficient de dilatation linéique est fonction du type de liaisons qui assurent la cohésion de l'ensemble des atomes ou des molécules du matériau, et il est autant plus élevé que l'intensité des liaisons est plus faible. Si les polymères sont partiellement cristallisés, leurs macromolécules sont très rapprochées, mais la cohésion du polymère n'est due qu'à des liaisons de faible intensité (liaison de Van der Waals ou ponts hydrogène). Si par contre, les polymères amorphes, ramifiés ou réticulés, leurs macromolécules ont peu de points de contact et la cohésion totale en est diminuée. Les coefficients de dilatation linéique des matériaux polymériques sont par conséquent bien plus élevés que ceux des métaux. La conductibilité thermique des polymères est relativement faible. Cette caractéristique rend les matières plastiques intéressantes quand on les utilise comme isolants thermiques⁽¹²⁾.

6.2. Propriétés électriques :

De part la nature même des liaisons atomiques qui existent dans les polymères (liaisons covalentes le long des chaînes, liaisons de Van der Waals ou ponts hydrogène entre les chaînes), ceux-ci ne comprennent aucun porteur de charges électriques (électron ou ions). Les matières plastiques ont donc une résistivité très élevée et constituent par conséquent d'excellents isolants électriques. Le comportement des polymères sous champs électriques de haute fréquence, dépend de la polarité de la molécule. Sur ce plan, les polyéthylènes et les polypropylènes, grâce à leur structure régulière constituée uniquement d'atomes de carbones et d'hydrogène, sont les plus intéressants⁽¹²⁾.

On peut ainsi isoler des câbles électriques de haute fréquence avec ces polymères.

6.3. Propriétés mécaniques :

La grande majorité des polymères sont utilisés pour supporter des charges, c'est-à-dire qu'ils ont une fonction mécanique. Pour assurer cette fonction souvent critique, il convient de correctement dimensionner les pièces de structures, afin d'assurer leur résistances mécaniques et leur durée de vie en service. Les propriétés mécaniques des polymères sont fortement influencées par la température et la vitesse de déformation. Pour un même matériau, une augmentation de la température conduit à un comportement évoluant de fragile à ductile, de même qu'une décroissance de la vitesse de déformation⁽¹³⁾.

7- Réseaux de polymères :

Le développement de concepts concernant la formation et la structure des réseaux de polymère tridimensionnel a été pendant longtemps basé sur des considérations chimiques. On a supposé que ces systèmes sont formés à partir du monomère ou oligomère contenant deux ou plusieurs groupes réactifs, ou des macromolécules contenant dans la chaîne principale certains groupes d'interaction chimique avec l'agent de durcissement. Selon ce concept, le réseau de polymère devrait représenter une macromolécule gigantesque, dans lequel toutes les chaînes constitutives sont réticulées par des liaisons chimiques. Ces concepts ont leur origine dans la théorie des réseaux de l'élasticité du caoutchouc. D'autre part, un réseau chimique seul ne peut pas expliquer la variété des propriétés du réseau⁽¹⁴⁾.

Donc dans le système du réseau il peut y'avoir des liaisons de réticulation physique, qui sont de faible liaison et par suite le réseau est facilement rompu.

8 – Gels et les hydrogels:

8.1. Gels

Les gels de polymère ont attiré une attention considérable ces dernières années. Un gel de polymère est constitué d'un réseau élastique réticulé et un dépôt de liquide dans l'espace interstitiel du réseau ⁽¹⁵⁾.

Les gels sont des matériaux correspondant à un mélange solide et liquide dans lequel les phases constituantes forment des domaines de dimension si faible que l'ensemble se comporte comme les solides non cristallins. Une telle « ossature » solide pouvant retenir le liquide, peut être formée soit de macromolécules linéaires dans ce cas on a un gel souple soit d'un solide à réseau tridimensionnel dans ce cas on a un gel rigide⁽¹⁶⁾. En plus de leur caractère de souplesse ou de rigidité, les gels ont le caractère de gonflement. Les gels peuvent gonfler dans un solvant dans une certaine mesure finie, mais ne se dissout pas, même dans un bon solvant ⁽¹⁷⁾.

Quand un polymère linéaire est immergé dans un solvant, les chaînes ont tendance à se disperser et former une solution, en fonction de l'affinité des composants. C'est la même chose pour les polymères réticulés tels que les gels. La principale différence entre un réseau gonflé et une solution d'un polymère linéaire est que les réseaux sont limités dans leur capacité à se disperser en raison des liens permanents entre les chaînes, comme le montre la figure [-04-]. Néanmoins, le réseau essaiera d'étaler autant que possible en absorbant des quantités appropriées de solvant. Cette dilatation entraîne une déformation des chaînes du réseau, qui appelle l'élasticité de la chaîne ⁽¹⁸⁾.

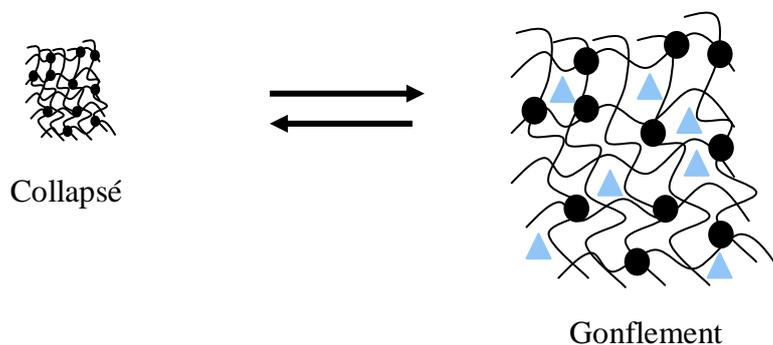


Figure -04- : Gonflement de gel et le retrait du solvant

8.2. Hydrogels

Les hydrogels sont des réseaux de polymères tridimensionnels qui gonflent jusqu'à plusieurs fois leur volume initial en milieu aqueux, ceci est dû à la présence de groupe fonctionnels hydrophiles. Ils sont capables d'absorber et de retenir une grande quantité d'eau ⁽¹⁹⁾. Cette propriété permet leurs diverses applications dans des domaines tels que les additifs alimentaires, produits pharmaceutiques ainsi que la biomédecine. Les hydrogels présentent une bonne compatibilité avec le sang et autres liquides organiques, sont donc utilisés comme matériaux pour lentilles de contact, des brûlures de pansements, des membranes ⁽²⁰⁾.

9 – Colorants

9.1. Aperçu historique :

Qu'est ce qu'inventer un colorant ?

C'est déplacer ou substituer des atomes sur une molécule, c'est construire une structure chimique, c'est en quelque sorte lire une couleur sur une formule développée ⁽²¹⁾.

L'homme a utilisé les colorants naturels depuis les temps préhistoriques, comme en témoignent les peintures rupestres en Europe, en Afrique, en Egypte et en Chine. Auparavant, les colorants ont été obtenus à partir des sources végétales ou animales ; aujourd'hui la plus part des colorants disponibles sont des colorants synthétiques préparés par des composées aromatiques ⁽²²⁾.

Au début du 19^{ème} siècle, les colorants naturels ont dominé le marché mondial alors que les colorants synthétiques étaient presque inconnus. Le colorant synthétique connu à cette époque était l'acide picrique découvert en 1771, et avait une petite utilisation. La majorité de ces colorants naturels étaient d'origine végétale, mais quelques uns étaient obtenus à partir des insectes et des mollusques. Les colorants ainsi obtenus ont été instables et rarement des composés purs, aussi le processus d'extraction était lent et inefficace. Aujourd'hui, grâce à la découverte de William Perkin, en 1856, de la mauvéine, les colorants synthétiques représentaient plus de 90% des colorants utilisés. Perkin n'avait pas l'intention de préparer des colorants synthétiques, mais vers la quinine, le médicament anti-paludisme. Il a tenté de préparer de la quinine par l'oxydation d'allyltoluidine avec le bichromate de potassium dans l'acide sulfurique. Il a échoué et a tourné son attention à la plus simple des amines aromatiques, de l'aniline ⁽²³⁾.

C'est August Kékulé (1829-1896), après avoir fixé définitivement la tétravalence de carbone, donnait la formule du benzène, en désignait les dérivés du nom de série « aromatique », en publiant son mémoire en 1865 sur « la constitution des substances aromatiques » ⁽²¹⁾.

9.2. Définition d'un colorant :

Un colorant est une molécule utilisée en solution aqueuse ou alcoolique qui peut colorer une substance ou un ensemble de substance de manière stable et durable. Cette propriété est due à la présence de plusieurs groupements chimiques dans la molécule qui lui confère la couleur dit chromophore associé à d'autres groupements chimiques permettant l'absorption d'une partie de la lumière visible dit auxochrome^(24,25).

En général de nature organique, les colorants ont la propriété de colorer de façon durable la matière sur laquelle ils sont appliqués, et ce, dans certaines conditions. On connaît seulement une dizaine de colorants naturels, alors que plusieurs milliers de colorants synthétiques sont fabriqués par le marché industriel, sans cesse en expansion⁽²⁶⁾.

9.3. Classification des colorants :

Il existe deux grandes classes de colorants : *naturels* et *synthétiques*.

Les colorants naturels sont extraits des plantes, des fruits, des arbres, des insectes ou des mollusques par des procédés simples comme le chauffage. Le jaune et l'indigo (couleur bleu foncé) sont les colorants naturels les plus répandus.

Quant aux colorants synthétiques, ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène⁽²⁶⁾.

En plus de la classification des colorants selon leur origine (naturels ou synthétiques). Les colorants sont classés en fonction de leur utilisation ou selon leurs structures chimiques. La classification chimique est généralement faite en fonction de noyau du composé. Parmi les groupes de colorant les plus importants sont les colorants azotiques, qui comprennent le jaune et le rouge ; les colorants triphénylméthanes, qui comprennent le magenta (rouge violacé), le violet de méthyle; et l'indigo qui est un colorant présent dans la nature⁽²⁷⁾.

La classification selon leurs applications est beaucoup plus complexe. Différents types de tissus peuvent être colorés avec différents types de colorants mais il est essentiel de connaître la nature du textile utilisé. Les colorants acides (anionique), basiques (cationique), réactifs, dispersés, etc.... sont utilisés dans beaucoup de textiles⁽²⁸⁾.

➤ ***Colorants acides (anioniques) :***

Comme son nom l'indique, ces colorants sont appliqués sur le tissu dans une solution acide⁽²⁸⁾. Solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates⁽²⁹⁾. Dans l'utilisation, les colorants acides sont classés par leur comportement de teinture et de solidités au mouillé plutôt que de composition chimique⁽³⁰⁾. Ces colorants acides peuvent être utilisés dans les fibres protéiques comme la laine, la soie⁽²⁸⁾.

➤ ***Colorants basiques (cationiques) :***

Les colorants basiques sont des matériaux cationiques qui ont une forte affinité pour la liaison à des sites anioniques⁽³¹⁾. Ils sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau, en phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes⁽²⁹⁾.

➤ ***Colorants réactifs :***

Colorants réactifs forment une liaison covalente entre la fibre et la molécule de colorant⁽²⁸⁾. Ils sont solubles dans l'eau, ils ont une très haute résistance au lavage et un taux modéré de diffusion, une luminosité élevée⁽²³⁾. Ils sont utilisés principalement comme colorant pour coton, pour vêtements de loisirs⁽³²⁾ sur les fibres cellulosiques, protéiques et de polyamide⁽²⁸⁾, mais ils conviennent également pour le nylon et la laine⁽³²⁾.

➤ **Colorants dispersés :**

Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer⁽²⁹⁾.

En plus de ces colorants cités, il existe d'autres tels que : les colorants directs, de cuve, azoïques, triphénylméthanes, indigoïdes, xanthènes, anthraquinoniques...

10 - Colorants azoïques :

On s'est intéressé à l'étude de la diffusion d'un colorant azoïque dans un réseau de polymère acrylique, on présente un aperçu sur les colorants azoïques.

La chimie azoïque se trouve sur les travaux de Peter Griess, qui a découvert les composés diazo en 1858, et plus tard de nombreux colorants préparés en découlent. L'un de ces colorants a été le 4-aminoazobenzène, qui est devenu le premier colorant azoïque commercial. Peu de temps après une série de colorants oranges connue sous le nom d'orange 1, 2, 3 et 4, par couplage diazoté obtenus à l'acide sulfanilique avec l'alpha-naphtol ; le bêta-naphtol ; N, N diméthylaniline et la diphenylamine, respectivement, et le succès de ces colorants a stimulé le développement rapide de la chimie des colorants azoïques et les dérivés du naphthalène⁽³³⁾.

Le succès des colorants azoïques est dû⁽³⁴⁾ :

- 1 - aux simples procédures de synthèse impliqués
- 2 - à la grande diversité structurale des composés accessibles
- 3 - à généralement coefficients élevés d'extinction molaire, et
- 4 - aux propriétés de résistance élevée sous la lumière et l'humidité.

10.1. Définition des colorants azoïques :

Les colorants azoïques, sont des composés aromatiques avec un ou plusieurs groupes (-N=N-), constituent la grande classe des colorants synthétiques pour des applications commerciales⁽³⁵⁾.

Ils sont principalement monoazoïques de couleur orange et rouge vif, aussi possible de couleur violet terne et bleu. Ils sont insolubles dans l'eau et par conséquent, ils montrent une grande résistance au lavage. Ces colorants sont aussi connus comme colorants naphthol, car ils emploient tous un composant naphthol dans leur formation⁽³²⁾.

Aujourd'hui, les colorants azoïques sont principalement utilisés pour colorer des matériaux cellulose et aussi peuvent être appliqués au polyester et le triacétate⁽³⁶⁾.

Parmi ces colorants, les colorants Sudan, incluant principalement le Sudan I, Sudan II, Sudan III et Sudan VI, sont les dérivés azoïques largement utilisés pour des matériaux de coloration⁽³⁷⁾. Ils sont appliqués dans les cires, l'essence, le dissolvant, cirages de chaussure et les pétards colorés en raison de leur couleur abondante⁽³⁸⁾.

Le colorant utilisé dans notre étude est un colorant azoïque le *phényle azo beta naphthol*.

10.2. Phényle azo béta naphthol « Sudan I » :

Le Sudan I est un colorant avec une formule chimique de⁽³⁹⁾ « C₁₆H₁₂N₂O », de poids molaire « 248,28 g/mol » et point de fusion « 131-133 °C » ; ce colorant à plusieurs synonymes : *benzene-1-azo-2-naphthol* ; *1-(phenylazo)-2-naphthalenol*, *1-phenylazo-β-naphthol* ; *Oil Orange, Sudan I ; Sudan Orange R*⁽⁴⁰⁾.

Le colorant est fabriqué par un procédé de diazotation impliquant l'aniline et 1-amino-2-naphthol ; comme est montré dans la figure suivante⁽⁴¹⁾.

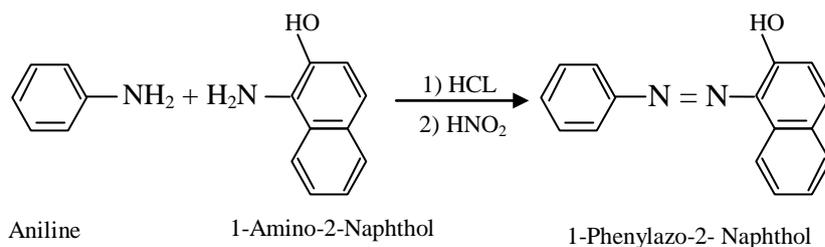


Figure -05- : la formule chimique du sudan I

En générale la diazotation est un procédé dans lequel une amine aromatique réagit avec l'acide nitreux (HNO_2) en présence d'un excès d'acide minéral (HCl) pour produire un produit diazoïque « - N = N - »; ce composé est ensuite couplé avec un phénol ou une amine⁽⁴²⁾.

L'additif est principalement utilisé pour colorer les cires, huiles, essence, solvant et vernis, il a également été adopté pour colorer les divers produits alimentaires⁽³⁹⁾.

Les colorants Sudan (I, II, III, IV) sont supposés des cancérigènes par le *Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC)* classé dans le groupe 3 des agents cancérigènes et ont été signalés comme des allergènes de contact et des sensibilisants⁽⁴³⁾.

11 - Toxicité des colorants azoïques :

Des travaux expérimentaux réalisés sur les animaux ont révélé, que certains colorants sont toxiques⁽⁴⁴⁾. Aussi la non biodégradabilité de ces colorants est dû à leur poids moléculaire élevé.

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques⁽²⁹⁾.

Miller c'est intéressée particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe «- N = N -». La rupture des liaisons azoïques de ces derniers entraîne la formation d'amines primaires qui cause la méthémoglobine, caractérisée par empêchement du transport de l'oxygène dans le sang⁽⁴⁴⁾.

Aussi ces colorants ont été interdits dans les règlements couleurs alimentaire de nombreux pays et organisme tel que (Emart Arabes Unis « EAU », l'Union Européenne « UE », l'Australie, le Canada, Hong Kong...)⁽⁴³⁾.

Bien que leur utilisation est maintenant interdite, principalement dans les aliments. Des traces de Sudan I ont été trouvés dans plusieurs épices (Afrique du Sud, 2005-2007), aussi il a été signalé que la sauce Worcester (sauce d'origine anglaise) était contaminé avec le Sudan I (Février 2005)⁽⁴³⁾, y compris, la poudre de cari et le piment en poudre et certaines boissons gazeuses⁽³⁹⁾.

12 - L'environnement et les colorants :

Les colorants synthétiques représentent une classe importante de composés organiques et ils se retrouvent dans l'environnement en raison du développement rapide des industries textiles ^(45,46). Ces polluants industriels sont des contaminants fréquents dans les eaux usées⁽⁴⁵⁾ et forment la source principale de pollution⁽⁴⁶⁾.

Plusieurs difficultés peuvent être rencontrées lors de l'élimination des colorants des eaux usées et ceci en raison de leurs propriétés inertes.

Les méthodes conventionnelles de l'élimination du colorant des eaux polluées sont l'adsorption, la coagulation et la floculation, l'osmose inverse, et les méthodes physiques telles que la filtration sur membrane, l'échange ionique. Ces méthodes s'avèrent inefficaces le plus souvent et sont onéreuses⁽⁴⁶⁾.

Les recherches actuelles de filtration sont axées sur l'utilisation des biopolymères, des hydrogels et des polymères synthétiques.

L'application des biopolymères tels que la chitine et le chitosane⁽⁴⁷⁾ est l'une des méthodes prometteuses pour l'adsorption et l'élimination des colorants des eaux polluées, et ceci même à de basses concentrations ⁽⁴⁸⁾.

Les hydrogels présentent une combinaison des propriétés physicochimiques caractéristiques, ce qui leur permet une application appropriée pour le traitement des eaux polluées. Une méthode pratique a été réalisée en utilisant l'hydrogel acrylamide (AAm) / acide maléique (AM) pour éliminer un colorant soluble dans l'eau. Cet hydrogel a été préparé par polymérisation radicalaire en solution aqueuse de (AAm) avec (MA) comme comonomère avec certains agents de réticulation, puis il a été placé dans une solution aqueuse de colorant cationique monovalent hydrosoluble le Basic Bleu 17 « bleu de toluidine » (BB-17). L'hydrogel (AAm/MA) a montré une bonne coloration, tandis que l'hydrogel (AAm) seul n'a pas absorbé tout le colorant. Le rapport de fixation du système colorant/hydrogel a été augmenté progressivement avec l'augmentation du

comonomère (MA), le pourcentage d'absorption de BB-17 sur l'hydrogel (AAm/MA) varie entre 36.0% et 56.0% ⁽⁴⁹⁾.

Les eaux usées peuvent être traitées en utilisant les polymères comme flocculant. Un travail a été fait en utilisant un flocculant polymérique, synthétisé par le cyano-guanidine et le formaldéhyde, en le combinant avec des coagulants inorganiques (alun et le sel ferrique), et voir ainsi sa capacité pour éliminer des colorants réactifs, provenant d'une usine de teinture locale située à Taegu, Corée. L'étude a été appliquée dans l'eau synthétique avec les colorants réactifs suivants (Black 5, Blue 2, Red 2 and Yellow 2) puis l'eau réelle. Pour l'eau synthétique le dosage du polymère a été augmenté de 0 à 25 g/l et avec un dosage fixe de coagulant (alun et sel ferrique 1 g/l). Le taux d'élimination du colorant était de 20% ou moins en l'absence du polymère, la suppression du colorant a progressivement amélioré avec l'augmentation du polymère, environ 99% de décoloration a été observé lorsque le dosage du polymère était supérieure à 0.15 g/l. Les mêmes étapes ont été suivies lors du traitement des eaux usées réelles. Ces eaux usées contiennent une forte concentration de colorants réactifs inconnus. Le dosage du polymère varie de 0 à 0.5 g/l et le coagulant fixé 2 g/l. La suppression du colorant augmente avec l'augmentation du dosage de polymère jusqu'à 62% ⁽⁵⁰⁾.

13 – Polymères en solution :

Plonger un polymère dans une solution aqueuse peut avoir des comportements divers. Pour un polymère donné, il y'a des solvants qui dissolvent le polymère, sont appelés bon solvants, et des solvants qui ne le dissolvent pas, sont appelés mauvais solvants. Exemple, le toluène est un bon solvant pour le polystyrène et le méthanol est un mauvais solvant. La concentration du polymère dans un bon solvant peut être aussi élevée, mais la solution reste claire et uniforme.

L'addition d'un mauvais solvant à la solution provoque la précipitation du polymère. Un solvant avec une qualité intermédiaire dissout le polymère dans une certaine mesure⁽⁵¹⁾.

13.1. Notion de solubilité :

La solubilité d'un polymère donné dans différents solvants est largement déterminée par sa structure chimique⁽⁵²⁾.

La solubilité est un facteur important ; elle représente l'affinité d'un solvant pour un matériau et elle est reliée à l'énergie d'interaction entre le polymère et le solvant⁽⁵³⁾.

Pour qu'il y'ait solvatation, il faut que les molécules du solvant aient une bonne affinité avec les constituants du soluté et viennent rompre les interactions intermoléculaires qui existent entre les molécules du soluté. Pour cela les forces de cohésion intermoléculaires du soluté et du solvant doivent être du même ordre de grandeur. Sinon les molécules du solvant resteront étroitement liées entre elles et il n'y aura pas miscibilité⁽⁵⁴⁾.

13.2. Notion du paramètre de solubilité :

Le paramètre de solubilité est une mesure des forces d'attraction entre les molécules d'une substance. Un solvant dissout bien un soluté lorsque leurs paramètre de solubilité sont identiques ou très proches⁽⁵³⁾.

La méthode des paramètres de solubilité a été mise au point il y'a maintenant près de quarante ans par Charles M. Hansen (membre de la Danish Academy of Technical Sciences). Il travaillait à l'époque dans un laboratoire de recherche danois pour l'industrie des peintures et vernis. Cette méthode est l'aboutissement d'un long travail théorique et pratique pour comprendre et expliquer un milieu difficile à modéliser, l'état liquide, qui se situe entre deux « limites » : l'état gazeux où les molécules sont très mobiles mais éloignées les unes des autres, et l'état solide où les molécules sont très proches mais pratiquement immobiles.

« Des trois états usuels de la matière, gaz, liquide et solide cristallin, l'état liquide a été le dernier à être étudié quantitativement et il est encore le moins bien compris »⁽⁵⁵⁾.

La théorie du paramètre de solubilité est adaptée à des molécules non polaires qui interagissent par l'intermédiaire de faibles forces de dispersion. Elle a ensuite été étendue aux systèmes polaires en divisant le paramètre de solubilité en plusieurs contributions partielles représentant les différents types d'interaction⁽⁵⁶⁾.

➤ **Paramètre de solubilité d'Hildebrand :**

C'est Hildebrand qui a utilisé pour la première fois le terme de paramètre de solubilité, dans le but de prévoir la solubilité entre un solvant et un soluté⁽⁵⁷⁾.

Hildebrand a proposé une classification quantitative des forces de cohésion des liquides en rapport avec les propriétés de solubilisation sur la base de la chaleur de vaporisation.

Ce paramètre se déduit de la densité cohésive d'énergie qui correspond au rapport de l'énergie de cohésion molaire c , fonction de l'enthalpie molaire de vaporisation du solvant et du volume molaire du liquide à 20°C. Cette énergie de cohésion s'exprime par la relation [1].

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

Où :

c : la densité cohésive d'énergie ;

ΔH : l'enthalpie molaire de vaporisation ;

R : la constante des gaz parfait ;

T : la température absolue de vaporisation ;

V_m : le volume molaire du liquide.

En 1936, Hildebrand a proposé définir le paramètre de solubilité « δ », comme la racine carré de la densité cohésive d'énergie définit précédemment par la relation [1]. Le paramètre de solubilité a pour unité : $(\text{MPa}^{1/2})$ ^(52,54).

$$\delta = \sqrt{c} = \sqrt{\frac{\Delta H - RT}{V_m}} = \sqrt{\frac{E_{\text{COH}}}{V_m}} \quad (\text{I. 2})$$

Plus les paramètres de solubilité des composés sont des valeurs proches et plus ils seront miscibles⁽⁵⁷⁾.

➤ **Paramètre de solubilité d'Hansen :**

Le paramètre de solubilité d'Hildebrand n'est pas valable pour les solutions idéales, ce qui diminue son efficacité⁽⁵⁷⁾. Pour remédier à ce problème, Hansen a développé un nouveau modèle en 1966, en s'appuyant sur les travaux de Hildebrand, il a proposé la théorie suivante : l'énergie de cohésion d'un composé est généralement due à trois types d'interactions, les interactions atomiques (dispersion), les interactions polaires et les liaisons hydrogènes. Il propose ainsi l'expression suivante donnée par la relation [3] ^(54,57):

$$E = E_D + E_P + E_H \quad (I.3)$$

Où :

E : énergie de cohésion totale (J) ;

E_D : énergie de cohésion de dispersion (J) ;

E_P : énergie de cohésion polaire (J) ;

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

Le paramètre de solubilité défini par Hildebrand est divisé en trois composantes : dispersive δ_d , polaire δ_p et hydrogène δ_H .

Ces trois composantes sont liées au paramètre de Hildebrand, considéré comme un paramètre totale δ_t , par la relation [4] ⁽⁵⁷⁾.

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2} \quad (I.4)$$

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

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

Le principe de la théorie de Hansen reste le même que celui des mélanges de Hildebrand : plus les paramètres de solubilités sont proches et plus les composés sont soluble⁽⁵⁷⁾.

14 - Théorie de Flory-Huggins :

Flory (1942) et Huggins (1942) ont développé, indépendamment, une expression de l'entropie combinatoire de mélange s'appliquant aux molécules à chaînes flexibles dont les tailles sont différentes⁽⁵⁸⁾.

Ils ont représenté des solutions contenant « N_1 » molécules de solvant et « N_2 » molécules de soluté sous forme d'une matrice semi-cristalline (Figure-06-), le polymère est considéré comme une chaîne flexible composée de « r » segments mobiles d'une taille équivalente à celle d'une molécule de solvant et les molécules de solvant sont considérés sphériques.

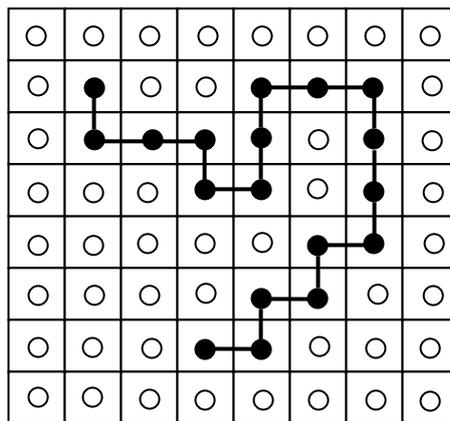


Figure-06- : *Modèle de Flory-Huggins*

● Polymères ○ solvant

Le mélange constitué par les molécules de solvant et les segments de la chaîne du polymère est décrit par l'énergie libre de Gibbs $\Delta G_{\text{mél}}$ qui caractérise la miscibilité de la solution⁽⁵⁹⁾.

$$\Delta G_{\text{mél}} = \Delta H_{\text{mél}} - T \Delta S_{\text{mél}} \quad (\text{I.5})$$

Cette théorie considère lors de la formation des solutions qu'il n'y a pas échange de chaleur, ces solutions sont dites athermiques ($\Delta H_{\text{mél}} = 0$)

L'énergie libre de Gibbs établie par Flory-Huggins est donnée par l'équation suivante :

$$\Delta G_{\text{mél}} = RT \left[\varphi_1 \ln \varphi_1 + \frac{\varphi_2}{r_2} \ln \varphi_2 + \chi \varphi_1 \varphi_2 \right] \quad (\text{I.6})$$

Avec :

r_2 : le degré de polymérisation.

φ_1 et φ_2 : les fractions volumiques correspondant aux solution et soluté.

T : la température

R : la constante des gaz parfait

χ : le paramètre d'interaction soluté/solvant de Flory-Huggins. Il a été introduit dans la théorie de base afin de pouvoir l'appliquer aux solutions dont le ΔH de mélange n'est pas nul (Flory, 1953). C'est le signe du paramètre de Flory-Huggins χ qui permet de prédire si les composés seront miscibles⁽⁵⁸⁾.

Chapitre II

*Etude expérimentale de
diffusion de colorant dans
un réseau de polymère
acrylique*

1 - Introduction :

Dans cette partie, on présente la méthode de préparation des réseaux colorés, ceci par la diffusion du colorant au sein du réseau en étudiant la dynamique de son gonflement.

En premier lieu, on va voir le comportement du réseau dans six solvants colorés différents (l'eau, le tétrahydrofurane « THF », le cyclohexane, l'acétone, l'éthanol et le méthanol), à température ambiante (du laboratoire variant entre 19°C et 22°C), en fonction du temps.

En deuxième lieu, on détermine le paramètre de solubilité et la solubilité de chaque constituant en utilisant la méthode de Fedors.

Enfin, on choisit un solvant coloré et on refait la même étude du gonflement en faisant varier la masse du colorant dans le solvant.

2 - Réticulation par irradiation UV⁽⁶⁰⁾ :

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) du monomère pour commencer la réaction de polymérisation (RM^*) et produire un polymère réticulé à haut poids moléculaire.

Cependant, la réticulation par rayonnement 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.

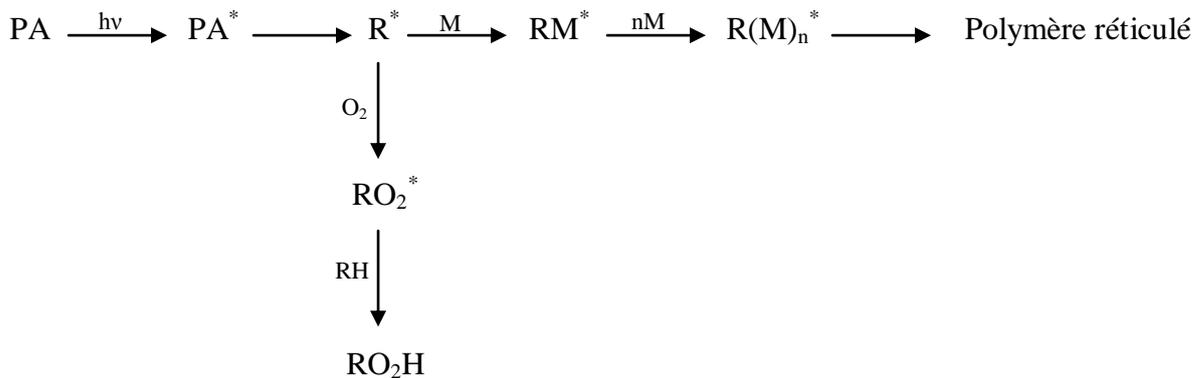


Figure (II.1) : les étapes de la réticulation par irradiation UV.

3 - Matériel utilisé :

Avant de colorer notre réseau de polymère, on présente d'abord le dispositif utilisé pour préparer les réseaux de polymères qui est constitué de deux éléments principaux : *la chambre de polymérisation* et *la source lumineuse*, la figure (II.2) illustre le matériel utilisé.

La chambre de polymérisation (ou chambre réactionnelle) est constituée d'un boîtier en verre recouvert par une plaque en verre. Comme la polymérisation radicalaire est sensible à la présence de l'oxygène, deux trous ont été percés permettant une circulation régulière de l'azote dans le milieu réactionnel (à l'intérieur de la chambre) par l'intermédiaire d'un tuyau en téflon.

A l'intérieur de la chambre réactionnelle se trouve un porte échantillon en téflon, dans lequel est posé le polymère à préparer, le polymère prend la forme de ce moule.

La source lumineuse (ou source UV), qui est un élément principal du dispositif, est composée d'une lampe Philips TL08, qui fournit des rayons de longueur d'onde « $\lambda = 365 \text{ nm}$ » et une densité « $I_0 = 1.5 \text{ mW/cm}^2$ ».

Aussi pour question de sécurité, une porte frontale est prévue pour fermer le dispositif pendant la polymérisation afin d'éviter l'émission des radiations à l'extérieur



Figure (II.2) : Matériel utilisé pour la préparation du réseau du polymère

(a) la chambre réactionnelle contenant l'échantillon

(b) le dispositif complet avec deux lampes UV

4 - Etude expérimentale :

4.1. Synthèse du réseau :

Dans cette partie on présente la méthode de préparation de réseau par une solution photo-réactive. Cette solution photo-réactive se compose de trois éléments essentiels, le monomère, l'agent réticulant et le photo-amorceur, pour obtenir un réseau réticulé.

Dans notre étude, on a choisi le 2-Ethyl Hexyl Acrylate noté « EHA » comme monomère, le 1.6-Hexane-Diol-Di-Acrylate « HDDA » comme agent réticulant et comme photo-amorceur le 2-Hydroxy-2- Methyl-1-Phenyl-Propane-1- « Darocur ».

Le tableau (II.1) présente les formules chimiques de ces composés.

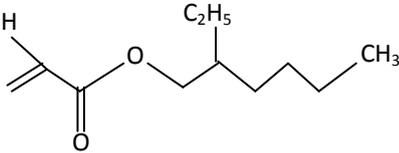
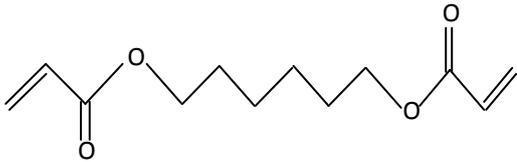
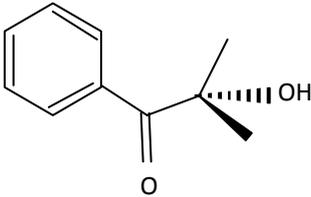
| | |
|---|--|
| Monomère : 2-Ethyl Hexyl Acrylate « EHA » |  |
| Agent réticulant : 1.6-Hexane-Diol-Di-Acrylate «HDDA» |  |
| 2-Hydroxy-2- Methyl-1-Phenyl-Propane-1-one «Darocur» |  |

Tableau (II.1) : Les formules chimiques des constituants contenus dans la solution photo réactive pour la synthèse du poly 2-Ethyl Hexyl Acrylate

La quantité du monomère «EHA» est ajustée initialement avec le Darocur ; l'agent réticulant «HDDA» est utilisé selon le taux de réticulation du réseau qu'on veut obtenir.

La pesée des composants est faite dans une salle de faible luminosité, aussi un agitateur mécanique est utilisé pour homogénéiser les solutions préparées, la durée de l'agitation peut être suffisamment longue «2h à 12h ».

Ainsi la solution est préparée, une quantité est déposée dans le moule du téflon sous le rayonnement UV, aussi pour que la réticulation soit homogène, il faut que l'épaisseur du réseau soit inférieure à 3mm. L'oxygène qui se trouve dans le moule du téflon est évacué à l'aide de la circulation d'azote pendant quelques minutes.

Le réseau obtenu est une pastille flexible transparente, comme illustré sur la figure(II.3), c'est un réseau tridimensionnel, susceptible de gonfler en absorbant une certaine quantité du solvant.



Figure (II.3) : Réseau du polyEHA réticulé à 0.5% de HDDA

4.2. Préparation des solutions colorées :

Les solutions colorées sont préparées en utilisant des solvants différents (l'eau, THF, cyclohexane, acétone, éthanol, méthanol) et un colorant azoïque (phényle azo β naphthol). Les formules chimiques de ces solvants et le colorant sont illustrés dans le tableau (II.2).

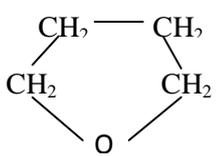
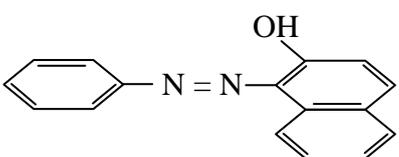
| <i>Solvants utilisés</i> | <i>Structures chimiques</i> |
|--------------------------|---|
| L'eau | H_2O |
| THF |  |
| Acétone | $CH_3 - C(=O) - CH_3$ |
| Ethanol | $CH_3 - CH_2 - OH$ |
| Méthanol | $CH_3 - OH$ |
| Cyclohexane |  |
| <i>Colorant utilisé</i> | <i>Structures chimiques</i> |
| Phényle Azo B-Naphtol |  |

Tableau (II.2) : structures chimiques des solvants et du colorant utilisé

Pour préparer les solutions colorées, pour chaque solvant, on prend un bécher et on le remplit avec une quantité de 25ml de solvant, puis on lui ajoute 25mg de colorant, le mélange est posé sur l'agitateur pour homogénéiser la solution.

Le matériel utilisé est représenté dans la figure (II.4)



Figure (II.4) : Dispositif expérimental pour l'étude du gonflement du réseau et la diffusion du colorant.

Les solutions préparées sont laissées une nuit pour voir si elles restent homogènes, c'est-à-dire si le colorant ne se précipite pas.

Toutes les solutions préparées sont restées homogènes sauf l'eau, donc on a éliminé l'eau comme solvant pour le reste de notre étude.

Un modèle de solution colorée et celui de l'eau est illustré dans la figure (II.5).

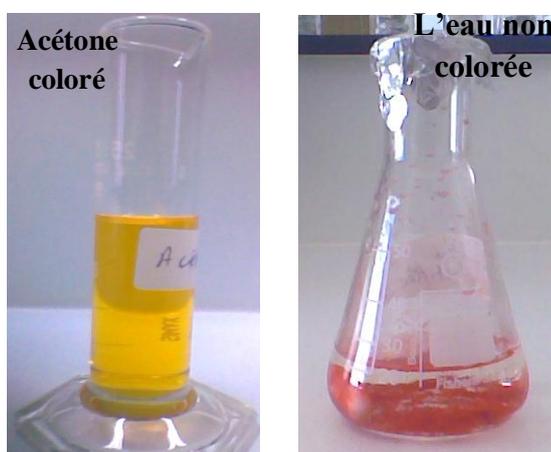


Figure (II.5) : Exemple de solutions obtenues après l'agitation.

4.3. Etude de la dynamique du gonflement et la diffusion du colorant:

Pour étudier la diffusion du colorant dans le réseau de polymère, il faut d'abord gonfler le réseau. Ces deux étapes, gonflement et diffusion, se passent en même temps. C'est-à-dire quand le polymère gonfle le colorant diffuse, le polymère prend la couleur du colorant comme est montré dans la figure (II.6).



Figure (II.6) : Exemple du réseau coloré dans une solution d'acétone

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

(d) : le réseau coloré après le dégonflement

Pour déterminer le comportement dynamique du gonflement, on pèse le réseau à l'état sec, avant qu'il soit immergé dans le solvant, puis on le met dans la solution colorée. Le réseau est retiré de la solution, essuyé pour enlever le solvant de la surface et pesé à un intervalle du temps spécifié.

Ainsi pour caractériser le gonflement, on calcule le taux de gonflement en masse donné par la relation suivante :

$$\tau = \frac{m_g - m_i}{m_i} \times 100 \quad (\text{II.1})$$

Où :

τ : Taux de gonflement (%) ;

m_g : la masse du réseau gonflé (g) ;

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

4.4. Résultats et interprétations :

Pour étudier la diffusion du colorant (phényle azo beta naphthol) dans le réseau de polymère (poly(EHA)), on a effectué la dynamique du gonflement de ce réseau dans différents solvant colorés.

La figure (II.7) présente les valeurs du taux de gonflement de poly(EHA), dans des solutions différentes colorées avec 25mg de colorant à 19°C (température du laboratoire), en fonction du temps.

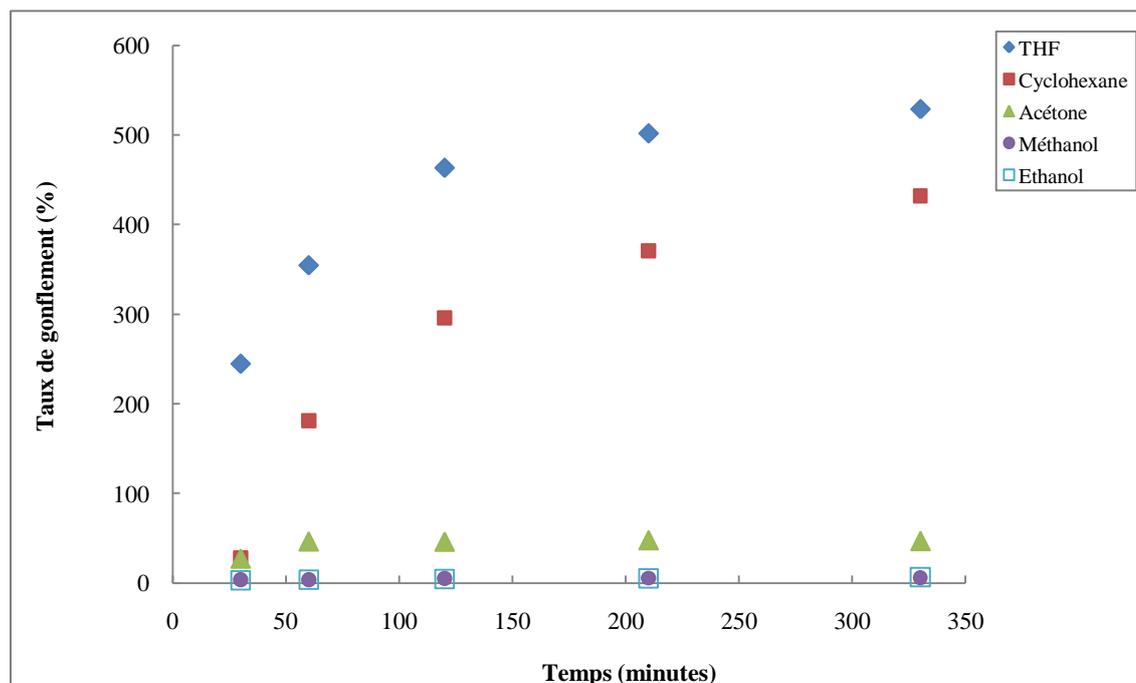


Figure (II.7) : Cinétique du gonflement du réseau EHA/ 0.5% HDDA en fonction du temps, à température constante et même concentration du colorant dans les solutions

Les résultats présentés par la figure ci-dessus montrent que le réseau de poly(EHA), immergé dans le THF et le cyclohexane, présente un taux de gonflement très important, 528.65% pour le THF et 432.14% pour le cyclohexane. Dans l'acétone le taux de gonflement est moyen 46.51%. Dans le méthanol et l'éthanol le taux de gonflement est très faible, 6.02% pour le méthanol et 6.18% pour l'éthanol.

Ces résultats nous renseignent sur la compatibilité du mélange réseau de polymère/solvant coloré, on remarque ainsi que le THF et le cyclohexane sont de très bons solvants, l'acétone est un solvant moyen, le méthanol et l'éthanol sont des mauvais solvants.

5 - Détermination des paramètres de solubilité :

Dans le paragraphe précédent, on a remarqué d'après la dynamique de gonflement du réseau dans différents solvants que l'Acétone est le bon solvant.

Dans cette partie on va déterminer les valeurs des paramètres de solubilité du réseau utilisé, du colorant utilisé, qui seront calculés par la méthode de FEDORS. Aussi les paramètres de solubilité des solvants qui seront déterminés de la littérature⁽⁵²⁾.

5.1. Méthode de FEDORS :

Dans les modèles cités précédemment « Hildebrand et Hansen », seules les contributions atomiques (ΔH_i) au terme énergétique relatif à la vaporisation sont pris en compte.

Dans le cas de la méthode de FEDORS, en plus de ce type de contribution, ici à l'énergie de cohésion (Δe_i), le volume (V) du composé est considéré comme étant la somme des incréments volumiques molaires (Δv_i) de chaque atome ou groupe d'atomes⁽⁶¹⁾.

De ce fait, pour chaque groupement chimique, on en déduit l'énergie cohésive " $E_i = \sum_i \Delta e_i$ ", et le volume " $V_i = \sum_i v_i$ " ⁽⁶²⁾.

Le paramètre de solubilité est donné par la relation (II.2) :

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

Ainsi, les structures chimiques du monomère « EHA », de l'agent réticulant « HDDA », le photoamorceur « Darocur », du colorant « Phényle Azo β -Naphthol » et des solvants utilisés sont déterminés dans les tableaux ci-dessous :

- **EHA :**

| Nombre de groupement | Nature de groupement | $E_{\text{cohésion}} (\text{J/mol})$ | $V (\text{Cm}^3 / \text{mol})$ |
|----------------------|--|--------------------------------------|--------------------------------|
| 1 | = CH ₂ | 4310 | 28.5 |
| 1 | = C $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$ | 4310 | 13.5 |
| 1 | $\begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \text{ } \\ \text{O} \end{matrix}$ | 17370 | 10.8 |
| 5 | = CH ₂ | 4940 | 16.1 |
| 2 | - CH ₃ | 4710 | 33.5 |
| 1 | — CH $\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix}$ | 3430 | -1 |
| Total | | 63540 | 199.3 |

Tableau (II.3) : Les composants chimiques du monomère EHA

- **HDDA :**

| Nombre de groupement | Nature de groupement | $E_{\text{cohésion}}$ (J / mol) | $V(\text{Cm}^3 / \text{mol})$ |
|----------------------|---|---------------------------------|-------------------------------|
| 2 | $= \text{CH}_2$ | 4310 | 28.5 |
| 2 | $= \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \end{array}$ | 4310 | 13.5 |
| 2 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$ | 17370 | 10.8 |
| 6 | $= \text{CH}_2$ | 4940 | 16.1 |
| Total | | 81620 | 202.2 |

Tableau (II.4) : Les composants chimiques du monomère HDDA

- **Darocur:**

| Nombre de groupement | Nature de groupement | $E_{\text{cohésion}}$ (J/mol) | $V(\text{Cm}^3 / \text{mol})$ |
|----------------------|--|-------------------------------|-------------------------------|
| 1 | Phenyl  | 31940 | 71.4 |
| 1 | $> \text{C} =$ | 17370 | 10.8 |
| 1 | $> \text{C} <$ | 1470 | -19.2 |
| 2 | $-\text{CH}_3$ | 4710 | 33.5 |
| 1 | $-\text{OH}$ | 29800 | 10.0 |
| Total | | 90000 | 140 |

Tableau (II.5) : Les composants chimiques du monomère Darocur

Le paramètre de solubilité des réseaux utilisés est calculé comme suit :

99% EHA + 0.5% HDDA + 0.5 Darocur

$$\delta_{\text{PolyEHA}} = \sqrt{\frac{0.99 \Delta E_{\text{EHA}} + 0.005 \Delta E_{\text{HDDA}} + 0.005 \Delta E_{\text{Darocur}}}{0.99 \Delta V_{\text{EHA}} + 0.005 \Delta V_{\text{HDDA}} + 0.005 \Delta V_{\text{Darocur}}}}$$

$$\delta_{\text{PolyEHA}} = 17.90 \text{ (J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}\text{)}$$

• *Phenyl Azo β -naptol :*

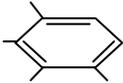
| Nombre de groupement | Nature de Groupement | $E_{\text{cohésion}}$ (J/mol) | V (Cm ³ /mol) |
|----------------------|---|-------------------------------|----------------------------|
| 1 | Phenyl  | 31940 | 71.4 |
| 1 | Phenyl (tetrasubstituted)  | 31940 | 14.4 |
| 1 | -N = N - | 4190 | 23 |
| 4 | =CH- | 4310 | 13.5 |
| 1 | -OH- | 29800 | 10.0 |
| Total | | 115110 | 172.8 |

Tableau (II.6) : Les composants chimiques du monomère Phenyle Azo β -Naptol

Le paramètre de solubilité du colorant est donné comme suit :

$$\delta_{\text{Colorant}} = \sqrt{\frac{\Delta E_{\text{Col}}}{\Delta V_{\text{Col}}}}$$

$$\delta_{\text{Colorant}} = 25.81 \text{ (J}^{1/2} \cdot \text{Cm}^{-3/2}\text{)}$$

- *Les solvants :*

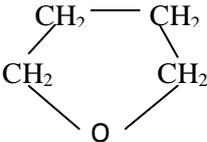
| Nature des solvants | Nature de groupement | Paramètre de solubilité $\delta_{\text{Solvant}} \text{ (J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}\text{)}$ |
|---------------------|--|--|
| THF |  | 19.6 |
| Cyclohexane |  | 16.7 |
| Acétone | $\text{CH}_3 - \text{C} (= \text{O}) - \text{CH}_3$ | 20.3 |
| Méthanol | $\text{CH}_3 - \text{OH}$ | 29.5 |
| Ethanol | $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{OH}$ | 26.3 |

Tableau (II.7) : Les composants chimiques et paramètre de solubilité des solvants utilisés

5.2. Comparaison des paramètres de solubilités :

Avant de commencer notre étude, il faut préparer les solutions colorées, puis déterminer le paramètre de solubilité de chaque solution colorée de la manière suivante :

Premièrement, on détermine la masse du solvant par la relation (II.3), ensuite on détermine la masse du solvant et celle du colorant en pourcentage définies par les relations (II.4) et (II.5). Enfin le paramètre de solubilité des solvants colorés est calculé par la relation (II.6).

➤ La masse du solvant :

$$m_s = \rho_s \times V_s \quad (\text{II.3})$$

Avec :

ρ_s : la masse volumique du solvant utilisé, déterminée par la littérature⁽⁵²⁾, (g/cm^3).

V_s : le volume du solvant (cm^3) ;

m_s : la masse du solvant, (g).

Les valeurs des masses des solvants utilisés sont données par le tableau (II.8).

| Solvants | THF | Cyclohexane | Acétone | Méthanol | Ethanol |
|--------------------------------|-------|-------------|---------|----------|---------|
| $\rho_s(\text{g}/\text{cm}^3)$ | 0.888 | 0.792 | 0.789 | 0.792 | 0.779 |
| $V_s (\text{cm}^3)$ | 25 | | | | |
| $m_s (\text{g})$ | 22.2 | 19.8 | 19.725 | 19.8 | 19.475 |

Tableau (II.8) : La masse de chaque solvant utilisé.

➤ La masse des solvants et du colorant en pourcentages :

$$\left\{ \begin{array}{l} m_{\text{solvant}} (\%) = \left(\frac{m_{\text{solvant}}}{m_{\text{totale}}} \right) \times 100 \quad (\text{II. 4}) \\ m_{\text{colorant}} (\%) = \left(\frac{m_{\text{colorant}}}{m_{\text{totale}}} \right) \times 100 \quad (\text{II. 5}) \end{array} \right\}$$

Les masses en pourcentage sont déterminées par le tableau ci-dessous :

| Solutions colorées | THF _{col} | Cyclohexanec _{col} | Acétone _{col} | Méthanol _{col} | Ethanol _{col} |
|----------------------------|--------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|
| $m_{\text{solvant}} (\%)$ | 99.89 | 99.87 | | | |
| $m_{\text{colorant}} (\%)$ | 0.11 | 0.13 | | | |

Tableau (II.9) : Les masses des solvants et du colorant en pourcentage

➤ paramètre de solubilité des solutions colorées :

$$\delta_{\text{solvant coloré}} = (m_{\text{svt}} \%) \times \delta_{\text{solvant}} + (m_{\text{col}} \%) \times \delta_{\text{col}} \quad (\text{II. 6})$$

Les paramètres de solubilités des solutions colorées et du réseau sont définis par la figure (II.8) et le tableau (II.10).

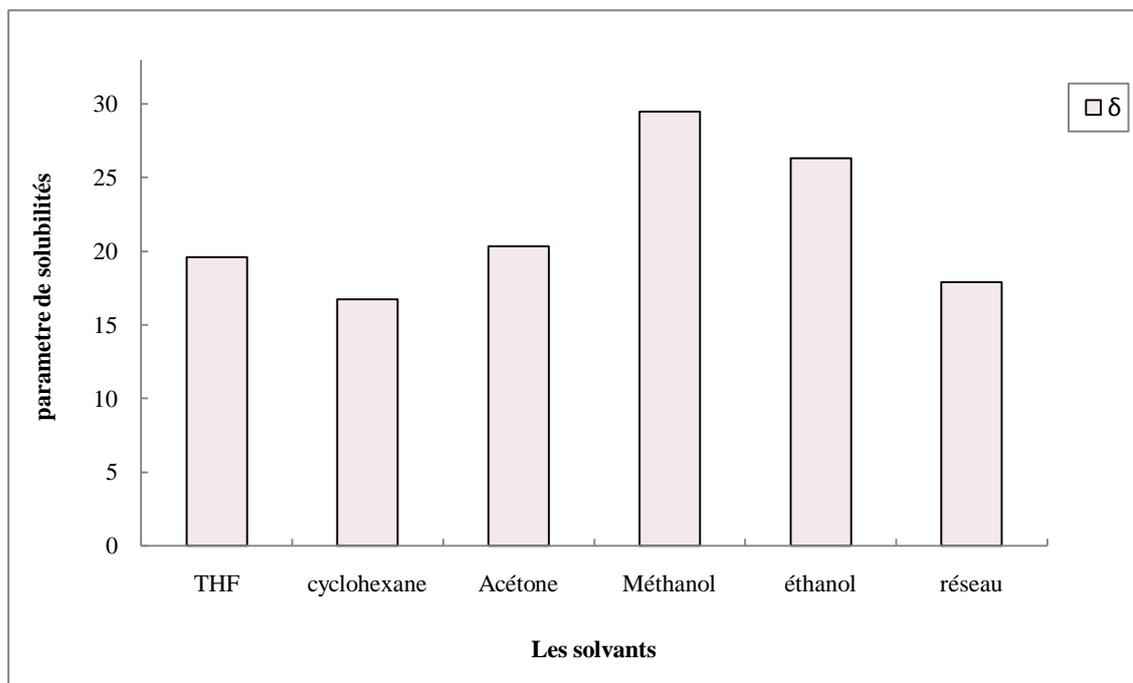


Figure (II.8) : comparaison des paramètres de solubilités des constituants utilisés

| Les constituants | THF _{col} | Cyclohexanec _{col} | Acétone _{col} | Méthanol _{col} | Ethanol _{col} | Réseau |
|--|--------------------|-----------------------------|------------------------|-------------------------|------------------------|--------|
| δ (J ^{1/2} cm ^{-3/2}) | 19.6 | 16.71 | 20.31 | 29.49 | 26.31 | 17.90 |

Tableau (II.10) : Les paramètres de solubilité des constituants utilisés.

D'après les deux tableaux (II.7) et (II.10), on remarque que les paramètres de solubilité des solvants et ceux des solutions colorés (solvant + colorant), sont (presque) égaux, ce qui explique que le colorant est soluble dans les solvants utilisés.

5.3. Solubilité « S » :

La solubilité d'un constituant dans une solution (polymère dans un solvant, polymère dans un solvant coloré ou aussi un colorant dans un solvant), est définie par la relation (II.7). L'unité de la solubilité est : ($J^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$).

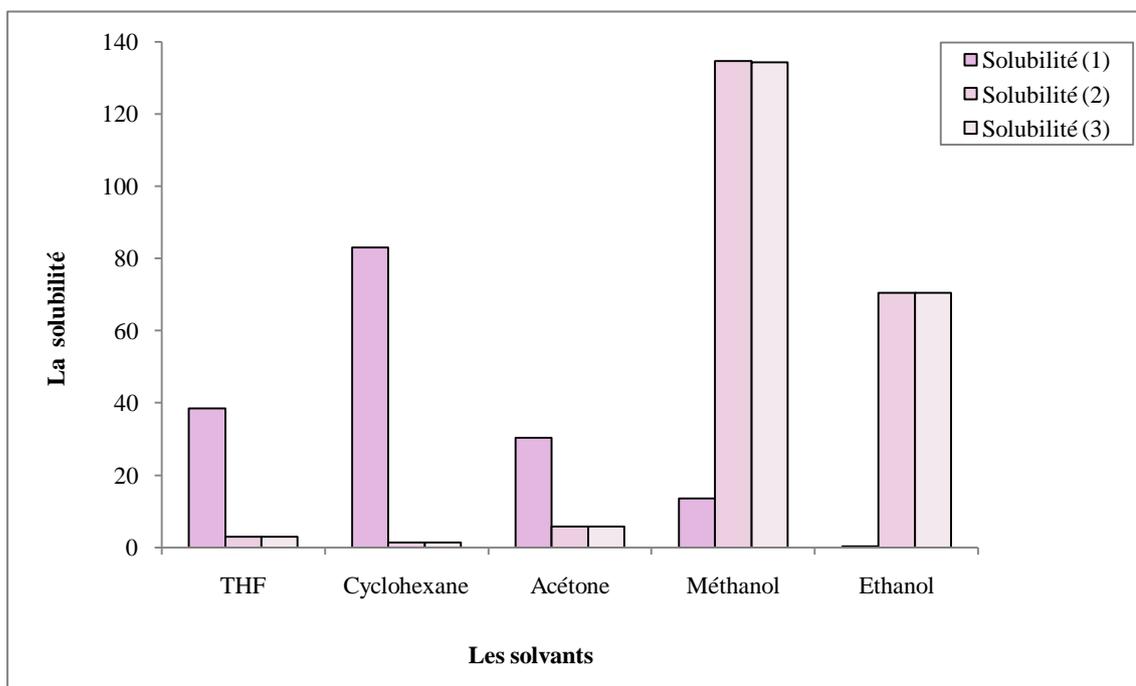
$$S \approx (\delta_p - \delta_s)^2 \quad (\text{II.7})$$

Où :

δ_p : paramètre de solubilité du polymère ;

δ_s : paramètre de solubilité du solvant (ou aussi du solvant coloré).

Cette relation (II.7) est utilisée pour le calcul de la solubilité du réseau (PolyEHA), des solvants colorés, des solvants non colorés et aussi pour celle du colorant dans les différents solvants. Selon les valeurs de la solubilité obtenues, on peut prédire le comportement du réseau (PolyEHA) dans les solutions (colorées ou sans colorant). Les résultats obtenus sont présentés par la figure (II.9) et dans le tableau (II.11) comme suit :



Figure(II.9) : La solubilité des constituants utilisés.

| Solvants | Solubilité(1) « S _{colorant/solvant} » | Solubilité(2) « S _{réseau/solvant} » | Solubilité(3) « S _{réseau/ solvant coloré} » |
|-------------|--|--|--|
| THF | 38.56 | 2.89 | 2.92 |
| Cyclohexane | 82.99 | 1.44 | 1.42 |
| Acétone | 30.36 | 5.76 | 5.81 |
| Méthanol | 13.62 | 134.56 | 134.33 |
| Ethanol | 0.24 | 70.56 | 70.56 |

Tableau (II.11) : La solubilité des constituants utilisés

5.4. Interprétation des résultats :

Selon les résultats obtenus par le tableau (II.11) et la figure (II.9), les solutions colorées sont classées comme suit :

Selon la solubilité du colorant dans le solvant: l'éthanol, le méthanol, l'acétone, le THF et le cyclohexane.

Pour la solubilité du réseau dans les solvants sans colorant et les solvants colorés, les résultats montre que le réseau présente une très bonne solubilité (un gonflement important) dans le THF et le cyclohexane, une bonne solubilité (un bon gonflement) dans l'acétone et une mauvaise solubilité (un mauvais gonflement) dans l'éthanol et le méthanol.

Ces résultats sont en bon accord avec l'étude expérimentale de la dynamique du gonflement du réseau illustré par la figure (II.7).

Aussi ces résultats vérifient bien la théorie d'Hildebrand et de Hansen (Chapitre I): plus les paramètres de solubilités sont proches (ou plus la solubilité tend vers 0) plus les composés sont miscibles.

Jusqu'à maintenant, on a vu le gonflement et la solubilité du réseau (PolyEHA) dans des différents solvants colorés, afin de déterminer la meilleure solution.

Cette étude est faite à volume constant du solvant ($V=25$ ml) et à une masse constante du colorant ($m= 25$ mg).

6 - Gonflement du réseau dans l'acétone coloré :

Dans cette partie, on étudie la dynamique du gonflement du même réseau utilisé précédemment (PolyEHA) dans l'acétone à volume constant ($V_{\text{Acétone}} = 25 \text{ ml}$), et le même colorant (Phenyl Azo β -Naphтол) pour différentes valeurs de masse (concentration).

L'acétone a été choisie dans cette étude en se basant sur les résultats du gonflement et de la solubilité trouvée lors de l'étude de la dynamique du gonflement dans différents solvant colorés.

On a choisi cinq valeurs du colorant ($m_{\text{colorant}} = 1\text{mg}, 2.5\text{mg}, 10\text{mg}, 25\text{mg}$ et 30mg).

6.1. Notion de concentration massique:

On parle de concentration lorsqu'on a deux milieux différents à mélanger (un soluté et un solvant).

La concentration massique d'un soluté (X) dissous dans un volume (V) de solution est égale au quotient de sa masse $m(X)$ par le volume (V) de la solution. Elle s'exprime en gramme par litre (g/l)⁽⁶³⁾.

Ainsi, la concentration du colorant dans l'Acétone est défini par la relation suivante :

$$C = \frac{m_{\text{colorant}}}{V_{\text{solvant}}} \quad (\text{II.8})$$

Le tableau suivant résume les concentrations du colorant utilisé pour cette étude :

| m_{colorant} (g) | $V_{\text{Acétone}}$ (l) | C (g/l) |
|---------------------------|--------------------------|---------|
| 0.001 | 0.025 | 0.04 |
| 0.0025 | | 0.1 |
| 0.010 | | 0.4 |
| 0.025 | | 1 |
| 0.030 | | 1.2 |

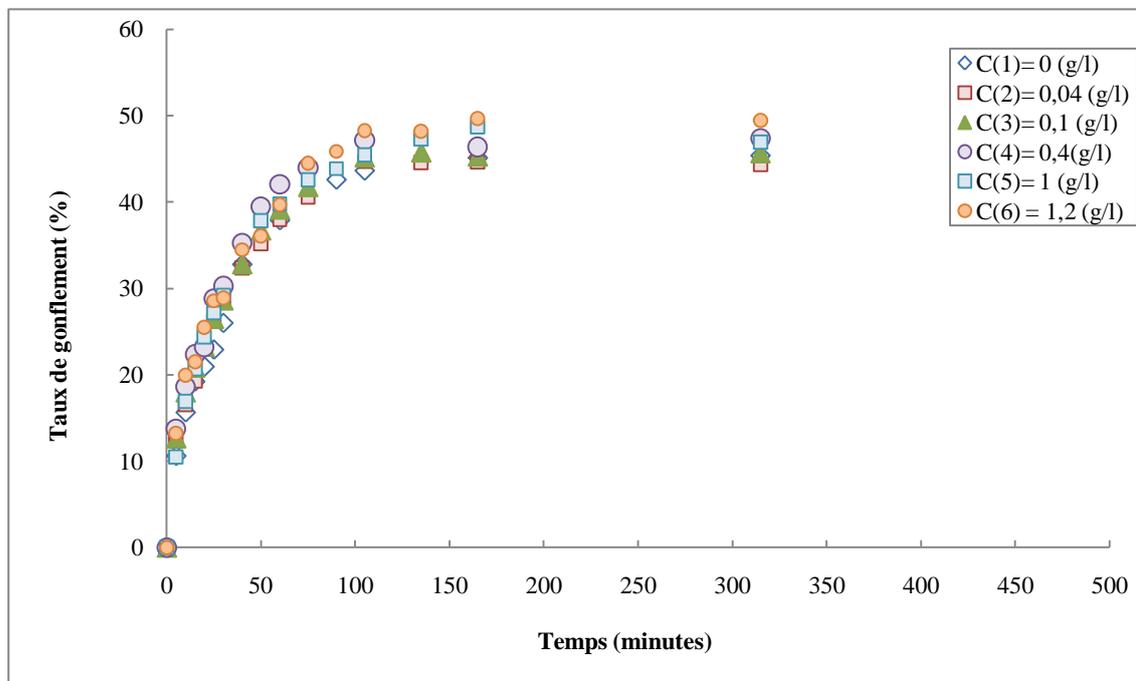
Tableau (II.11) : La concentration du colorant dans l'Acétone.

6.2. Etude du gonflement du réseau (PolyEHA) dans l'acétone coloré :

Pour suivre le gonflement de notre réseau dans le solvant coloré choisi, on refait les mêmes étapes utilisées précédemment pour la préparation de l'acétone coloré en variant la masse du colorant pour chaque solution. Le réseau est pesé pour un intervalle du temps spécifié.

➤ *La dynamique du gonflement en présence et en absence du colorant :*

La figure (II.10) montre le gonflement du PolyEHA en présence du colorant dans l'acétone à différentes concentrations et son gonflement en absence du colorant dans le solvant.



Figure(II.10) : La dynamique du gonflement de PolyEHA dans l'Acétone en présence et en absence du colorant.

➤ *Paramètre de solubilité et solubilité en présence et en absence du colorant :*

Le paramètre de solubilité, pour chaque quantité de masse du colorant dans l'acétone, est calculé par la relation (II.6) définie précédemment. Pour l'acétone sans colorant le paramètre de solubilité est donné par la littérature.

La solubilité dans les deux cas est définie par la relation (II.7). Les résultats sont donnés par le tableau ci-dessous.

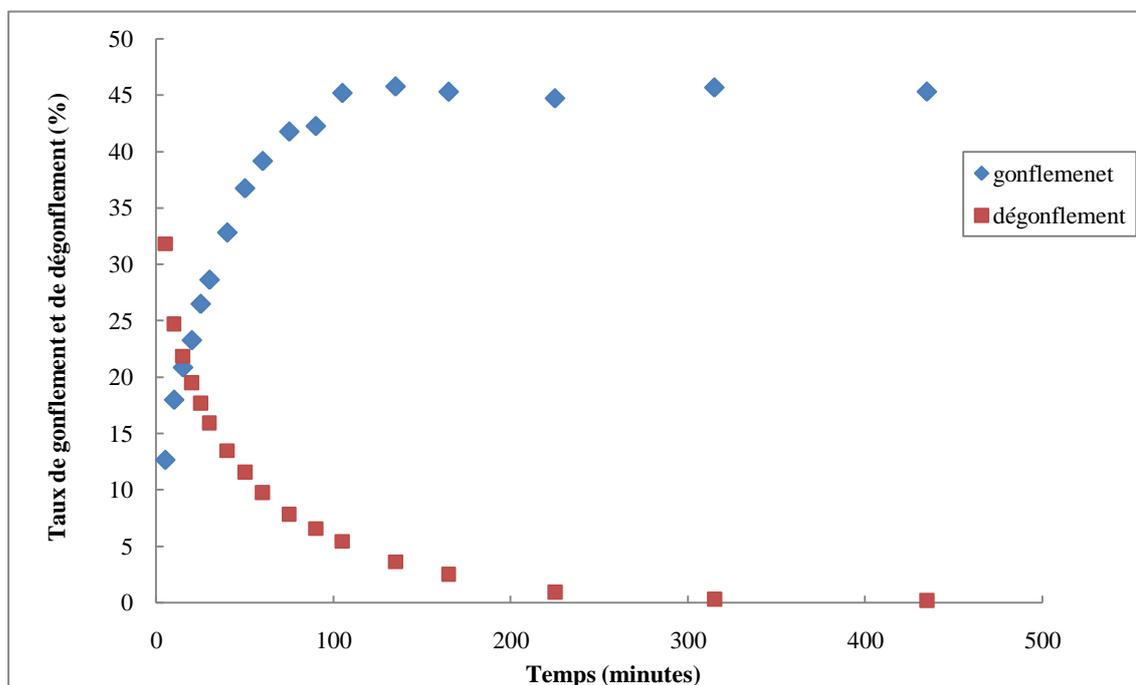
| m_{colorant} (g) | $\delta_{\text{Acétone coloré}}$ ($\text{J}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$) | $S_{\text{réseau/ acétone coloré}}$ ($\text{J}^{1/2} \text{cm}^{-3/2}$) |
|---------------------------|---|--|
| 0.001 | 20.3 | 5.76 |
| 0.0025 | 20.3 | 5.76 |
| 0.010 | 20.3 | 5.76 |
| 0.025 | 20.31 | 5.81 |
| 0.030 | 20.31 | 5.81 |
| 0 | 20.3 | 5.76 |

Tableau (II.12) : Le paramètre de solubilité et la solubilité pour chaque quantité de masse du colorant.

6.3. Etude du dégonflement du réseau (PolyEHA):

Pour suivre le dégonflement de notre réseau, on fait le chemin inverse, le réseau est retiré du solvant, laissé à l'air et pesé dans un intervalle de temps spécifié.

La dynamique du gonflement et du dégonflement, pour le réseau coloré est représentée par la figure (II.11).



Figure(II.11) : La dynamique du gonflement et de dégonflement de PolyEHA coloré.

6.4. Interprétation des résultats :

Les résultats présentés par la figure (II.10) montrent que la dynamique du gonflement du polymère dans l'acétone coloré, avec des quantités différentes du colorant, est presque identique.

On voit que la diffusion de l'acétone coloré augmente dans l'intervalle du temps de 5 à 90 minutes et ceci pour les différentes concentrations du colorant. A partir de 105 minutes, le plateau est atteint et le polymère devient saturé.

Aussi même si la quantité du colorant ajouté au solvant varie, le taux de gonflement lors de la saturation ne varie pas beaucoup (44% à 47%). Donc on peut dire que la variation de la quantité du colorant dans l'acétone n'influe pas la dynamique du gonflement du réseau.

La figure (II.11) montre que la dynamique de dégonflement du polymère coloré suit le chemin inverse du gonflement. Le réseau revient à son poids initial et il reste coloré, démontrant ainsi le pouvoir de rétention du réseau du colorant.

7 – Etude de l'absorption par spectrophotométrie :

7.1. Matière et rayonnement ultraviolet visible :

Depuis de nombreuses années les scientifiques mesurent les longueurs d'ondes absorbées par la matière. Lorsqu'une substance est exposée au rayonnement électromagnétique, elle subit des modifications qui dépendent de l'énergie du rayonnement. L'ultraviolet visible (UV-Visible) est une technique importante dans la caractérisation. Cette région est composée de deux parties : l'ultraviolet, qui correspond aux longueurs d'ondes allant de 200 à 400 (nm) et la région visible est adjacente, elle couvre les longueurs d'ondes allant de 400 à 800 (nm)⁽⁶⁴⁾.

La spectrophotométrie UV-Visible est particulièrement indiquée pour les substances colorées absorbant la lumière à des longueurs d'ondes caractéristiques sachant que la quantité de la lumière absorbée par l'échantillon analysé dépend de la concentration du colorant⁽⁶⁵⁾.

La spectrophotométrie UV-Visible est basée sur la loi de Beer-Lambert⁽⁶⁶⁾.

7.2. Loi de Beer-Lambert:

En spectrophotométrie UV-Visible la loi de Beer-Lambert est une relation empirique relative à l'absorption de la lumière et à la quantité de produit lorsque la lumière se déplace à travers l'échantillon. La loi de Beer-Lambert stipule que l'absorbance (A) est proportionnelle à la concentration (C) des substances chimiques qui absorbent la lumière dans l'échantillon en fonction de ce qui suit⁽⁶⁷⁾ :

$$A = \varepsilon l C = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{II.9})$$

Où :

ε : absorptivité molaire ou coefficient d'extinction molaire (L/mol/cm);

l : longueur du trajet de la lumière qui traverse l'échantillon ;

C : concentration de la substance chimique (mol/L);

I_0 : l'intensité de la lumière à une longueur d'onde λ_0 ;

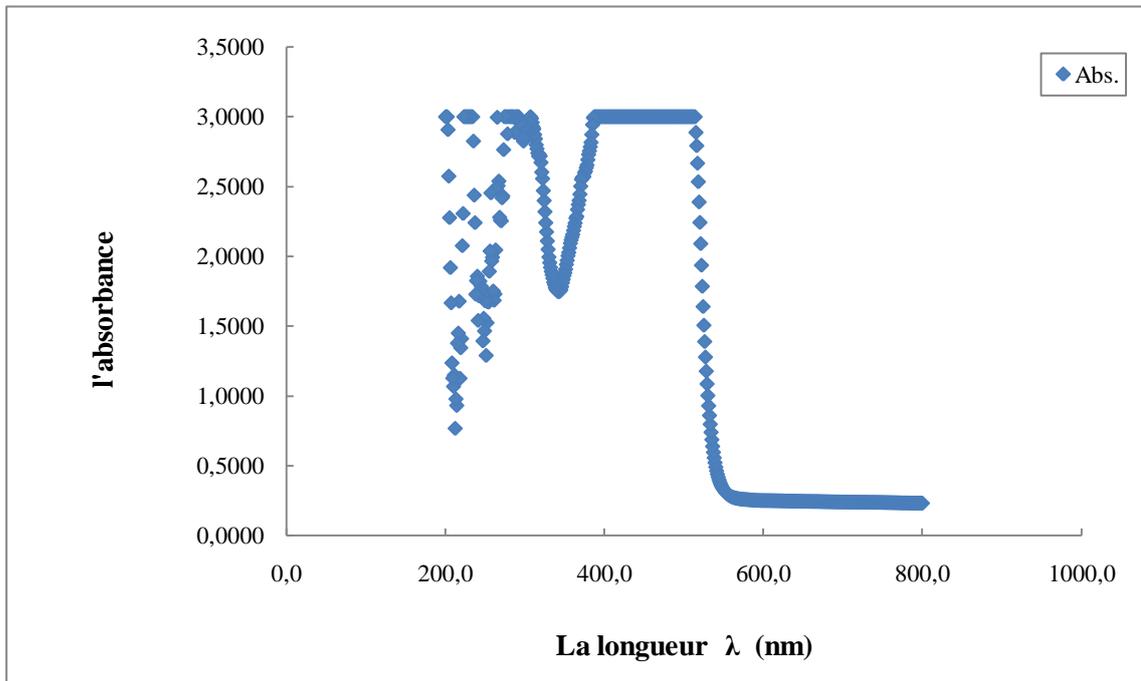
I : l'intensité de la lumière à une longueur d'onde λ .

La loi de Beer-Lambert n'est vraie que pour la lumière d'une longueur d'onde unique ou une lumière monochromatique⁽⁶⁸⁾.

7.3. Détermination de l'absorbance des réseaux de poly(EHA) colorés:

Dans cette partie, on détermine l'absorbance des réseaux de poly(EHA) colorés en utilisant un spectrophotomètre U.V-visible, les résultats obtenus montrent une saturation de l'absorbance (intensité très élevée) et non pas des pics, donc la détermination de la valeur exacte de la longueur d'onde d'absorption est approximative.

La figure (II.12) montre la saturation obtenue pour le réseau coloré. Dans cette figure on peut estimer alors la région où se situe le pic d'absorption.



Figure(II.12) : La saturation obtenue pour PolyEHA coloré avec $m_{colorant}=2.5mg$.

Après avoir localisé approximativement la région où se situe la longueur d'onde d'absorption, on a ensuite utilisé une autre méthode qui est l'effet photoélectrique permettant de déterminer également la longueur d'onde d'absorption en utilisant l'équation suivante⁽⁶⁹⁾:

$$h = e \frac{(V_{02} - V_{01})}{(\nu_2 - \nu_1)} = e \frac{(V_{02} - V_{01})}{\left(\frac{c}{\lambda_2} - \frac{c}{\lambda_1}\right)} \quad (\text{II. 10})$$

Avec :

h : la constante de Planck : ($h = 6,626 \times 10^{-34}$ J.s) ;

e : la charge de l'électron : ($e = 1,601 \times 10^{-19}$ Cb) ;

V_{01} : la tension qui annule le courant I_1 (volt) ;

V_{02} : la tension qui annule le courant I_2 (volt) ;

c : la vitesse de la lumière : ($C = 3 \times 10^8$ m. s⁻¹) ;

λ_1 : la longueur d'onde des filtres utilisé (nm);

λ_2 : la longueur d'onde du réseau de polymère coloré (nm).

De cette équation on détermine la valeur de la longueur d'onde de notre réseau comme suit :

$$\frac{1}{\lambda_2} = \frac{e}{h C} (V_{02} - V_{01}) + \frac{1}{\lambda_1} \quad (\text{II.11})$$

On utilise deux filtres interférentiels de longueurs d'onde différentes (λ_1 : 546 nm ; 578nm respectivement), on détermine la tension V_{01} pour chacun d'entre eux, ensuite on place notre réseau de polymère coloré à la place des filtres et on détermine la tension V_{02} . La valeur de la longueur d'onde λ_2 est déterminée par la relation (II.11).

Les tableaux (II.13) et (II.14) montrent les valeurs de λ_2 pour des réseaux colorés avec des concentrations différentes, en utilisant le filtre de longueur d'onde $\lambda_1 = 546$ (nm) et le filtre de longueur d'onde $\lambda_1 = 578$ (nm) respectivement.

| Filtre (1) | $\lambda_1 = 546 \text{ nm}$ | | $V_{01} = 2,3 \text{ (V)}$ |
|------------------------------------|------------------------------|--------|----------------------------|
| $m_{\text{colorant}} \text{ (mg)}$ | 1 | 2.5 | 10 |
| $V_{02} \text{ (V)}$ | 2.6 | 2.7 | 2.8 |
| $\lambda_2 \text{ (nm)}$ | 482,36 | 464,32 | 447,58 |

Tableau (II.13) : Les valeurs de λ_2 en utilisant le filtre de longueur d'onde $\lambda_1 = 546 \text{ nm}$

| Filtre (2) | $\lambda_1 = 578 \text{ nm}$ | | $V_{01} = 2,1 \text{ (V)}$ |
|------------------------------------|------------------------------|--------|----------------------------|
| $m_{\text{colorant}} \text{ (mg)}$ | 1 | 2.5 | 10 |
| $V_{02} \text{ (V)}$ | 2.6 | 2.7 | 2.8 |
| $\lambda_2 \text{ (nm)}$ | 468,86 | 451,80 | 435,94 |

Tableau (II.14) : Les valeurs de λ_2 en utilisant le filtre de longueur d'onde $\lambda_1 = 578 \text{ nm}$

7.4. Interprétation de résultats:

D'après les résultats obtenus par le spectrophotomètre UV-Visible et par l'effet photoélectrique, on remarque que les longueurs d'onde se situent dans la région de visible : ce sont des valeurs approximatives dépendant de la variation de la concentration du colorant.

Chapitre III

*Exploitation théorique des
résultats expérimentaux de
diffusion avec le modèle de
Fick*

1 - Introduction :

Après avoir étudié le comportement de la dynamique de gonflement du réseau de polymère Poly (EHA) dans des solutions colorées, on a remarqué que ce réseau a gonflé et aussi il a pris la couleur de cette solution, ceci peut être expliqué par le phénomène de diffusion de la matière d'un milieu à un autre.

Le principe de cette diffusion est le mouvement brownien. C'est le botaniste Robert Brown, en 1827, observa le mouvement aléatoire de particule de pollen en suspension dans un liquide, et en 1905 Albert Einstein mis en évidence cette découverte.

Dans ce chapitre on va caractériser la dynamique de gonflement et de diffusion par la loi de diffusion de Fick, qui est un modèle mathématique basé sur une loi exponentielle, et l'appliqué a nos résultats expérimentaux.

2 – Notion de diffusion de la matière :

Le phénomène de diffusion de la matière doit être vu comme un processus de retour à l'équilibre d'un système non homogène. Si le système n'est soumis à aucune contrainte, le phénomène de diffusion permettra d'atteindre un état d'équilibre puis se stabilisera. Par suite, la définition de la diffusion est donnée comme suit : Soit un milieu de support (S) exempt de tout mouvement macroscopique. Soit une espèce (A) présente de façon non homogène dans ce milieu. On nomme diffusion de matière l'évolution macroscopique spontanée du système tendant, en l'absence de contrainte externe, à atteindre un état d'équilibre par uniformisation de l'espèce (A)⁽⁷⁰⁾.

Exemple :

- Des molécules odorantes de parfum ou les atomes de carbone à l'intérieur d'un milieu support statique tels que l'air ou la matrice de fer solide sont macroscopiquement immobiles⁽⁷⁰⁾.
- Une solution colorée a l'intérieur d'un réseau de polymère macroscopiquement statique.

Ainsi comme pour l'eau, les lois générales du transport s'appliquent à la diffusion moléculaire, cette dernière est décrite en milieux isothermes par deux équations :

- L'une exprime la diffusion à l'état d'équilibre⁽⁷¹⁾, c'est la loi de Fick, donné comme suit :

$$J = - D \frac{\partial c}{\partial X} \quad (\text{III. 1})$$

Où le flux « J » (nombre d'atomes traversant une unité de surface par seconde) est lié au gradient de la concentration « c » (nombre d'atome par unité de volume). La quantité « D » est notée comme le coefficient de diffusion, elle est exprimée en $(\text{m}^2 \text{s}^{-1})$ ⁽⁷²⁾.

Le signe (-) permet d'avoir une densité de flux positive dans la direction de (ox) puisque le gradient de concentration est négatif. On observe que le transport a lieu dans le sens d'un gradient décroissant⁽⁷³⁾.

- L'autre qui est la combinaison de la loi précédente avec la loi de conservation de la masse et qui est connue sous l'appellation de la deuxième loi de Fick⁽⁷³⁾.

En appliquant cette loi de conservation de la masse à un transport monodimensionnel, dans la direction (ox) et en condition isotherme on obtient la relation suivant :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = - \frac{\partial J}{\partial X} \quad \text{(III. 2)}$$

Combinée a la loi de Fick, et avec l'hypothèse que le coefficient de diffusion est indépendant de la distance (x) ou en dépend peu, elle donne l'équation suivante⁽⁷³⁾:

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

La détermination de « D » s'effectue expérimentalement à partir des points obtenus lors des diverses expériences. Selon Crank, la formule à appliquer pour déterminer « D » est différente en fonction des points choisis sur la courbe. Il faudra donc veiller à choisir la bonne formule pour le tracé des courbes de Fick. Les relations suivantes ont été obtenues avec une bonne approximation⁽⁶¹⁾.

$$\frac{m_t}{m_\infty} < 0.5 \text{ ou } \frac{\sqrt{Dt}}{L} \leq 0.2, \text{ on a } \frac{m_t}{m_\infty} = \frac{4}{L} \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (\text{III. 4})$$

$$\frac{m_t}{m_\infty} = 0.5 \text{ on a } D = \frac{0.005}{\left(\frac{t}{L^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (\text{III. 5})$$

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

3 – Exploitation des résultats expérimentaux :

Pour étudier l'influence de la quantité du colorant sur la dynamique du gonflement du réseau de polymère, on a fait une étude expérimentale, en plongeant le réseau poly(EHA) dans l'acétone colorée avec différentes quantités de colorant. Pour la suite, on va utiliser un modèle mathématique pour vérifier nos résultats expérimentaux.

3.1. Modèle mathématique :

Le modèle mathématique utilisé est celui de la diffusion du Fick, avec le quel on va voir si les résultats expérimentaux et les résultats théorique sont identiques.

Le gonflement du réseau de polymère peut être exprimé par le gonflement en masse donné par la relation suivante⁽⁷⁴⁾:

$$q = \frac{w_s}{w_d} \quad (\text{III. 7})$$

Où :

w_s : le poids du réseau de polymère gonflé ;

w_d : le poids du réseau de polymère à l'état initial (l'état sec).

Le passage d'absorption du solvant coloré, avec une absorption du solvant coloré fractionné (m_t / m_f) inférieur à 0.6, sera analysé par l'équation suivante⁽⁶³⁾ :

$$\frac{m_t}{m_f} = kt^n \quad (\text{III.8})$$

Où :

m_t : la masse du solvant coloré absorbé par le réseau de polymère à l'instant t ;

m_f : la masse du solvant coloré absorbé par le réseau de polymère à l'équilibre ;

k : est une constante caractéristique du réseau de polymère ;

n : est un exposant caractéristique décrivant le mécanisme de transport du pénétrant. Avec, $n = 0.5$ indique une diffusion Fickienne ; $n > 0.5$ une diffusion non-Fickienne et $n = 1$ c'est le cas de la relaxation contrôlée.

Les constantes « k » et « n » sont calculé à partir du graphe de $\ln(m_t / m_f)$ en fonction de $\ln(t)$.

La dynamique du gonflement du polymère réticulé dépend de la contribution relative de la diffusion du pénétrant (l'acétone colorée) et de la relaxation du polymère.

Le modèle décrit ci-dessus ne donne pas une analyse précise au dessus de ($m_t/m_f=0.6$). Dans ce cas, pour ($m_t/m_f > 0.6$), l'équation de Berens–Hopfenberg donné par la relation (III.9) est utilisée⁽⁶³⁾ :

$$\frac{dm_t}{dt} = k_2(m_f - m_t) \quad (\text{III. 9})$$

Où : k_2 est le taux de relaxation constant.

L'intégration de l'équation précédente conduit à :

$$\frac{m_t}{m_f} = 1 - A e^{(-k_2 t)} \quad (\text{III. 10})$$

Où : A est une constante.

Les constantes « k_2 » et « A » sont calculées à partir du graphe de $\ln [1-(m_t/m_f)]$ en fonction du temps, et ceci pour des temps supérieur à ceux qui correspond à ($m_t/m_f = 0.6$).

Dans cette étude, comme les valeurs de (m_t/m_f) sont supérieures à 0.6, seule la relation (III.10) est utilisée. Les valeurs de « k_2 » et de « A » sont données par le tableau (III.1) :

| La concentration du colorant (g/l) | A | k_2 |
|------------------------------------|-------|--------|
| 0.04 | 0.297 | 0.0308 |
| 0.1 | 0.266 | 0.0301 |
| 0.4 | 0.261 | 0.0277 |
| 1 | 0.284 | 0.0373 |
| 1.2 | 0.292 | 0.0312 |
| 0 | 0.282 | 0.028 |

Tableau (III.1) : Les valeurs de A et k_2 pour chaque quantité de colorant dans l'acétone.

3.2. Résultats et discussions :

Les résultats obtenus pour la dynamique du gonflement du réseau poly(EHA) dans l'acétone colorée, pour des quantités différentes de colorant, sont représentés par les figures suivantes :

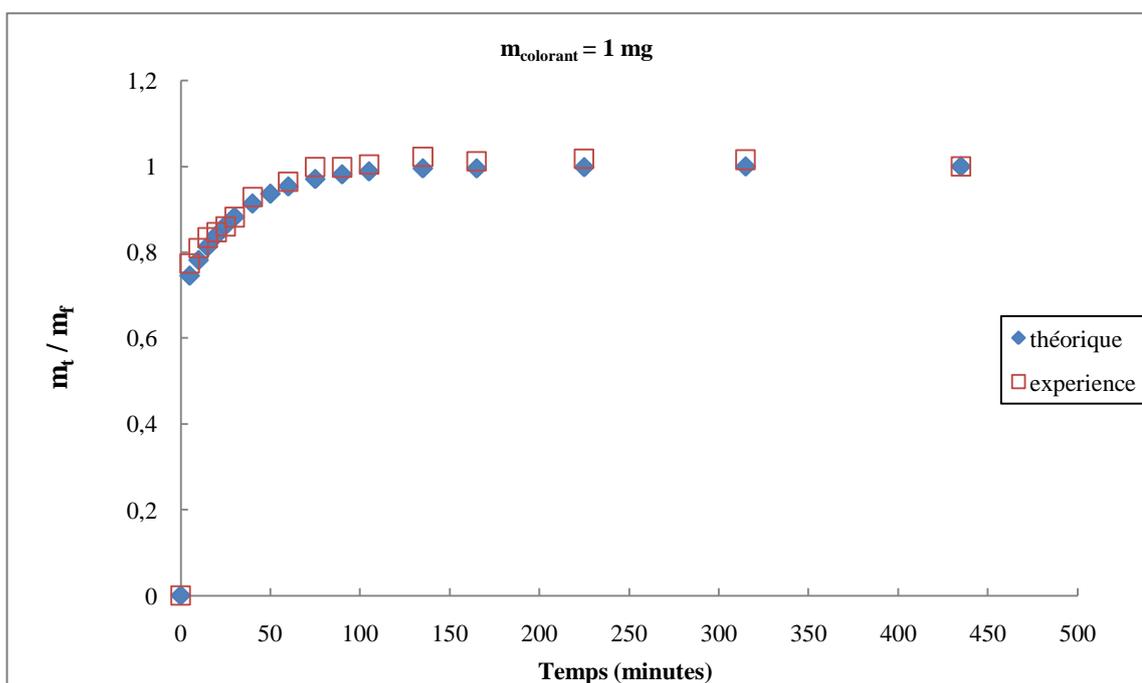


Figure (III.1) : La dynamique du gonflement théorique et expérimental pour un réseau poly(EHA) dans l'acétone colorée par $m_{\text{colorant}} = 1 \text{ mg}$

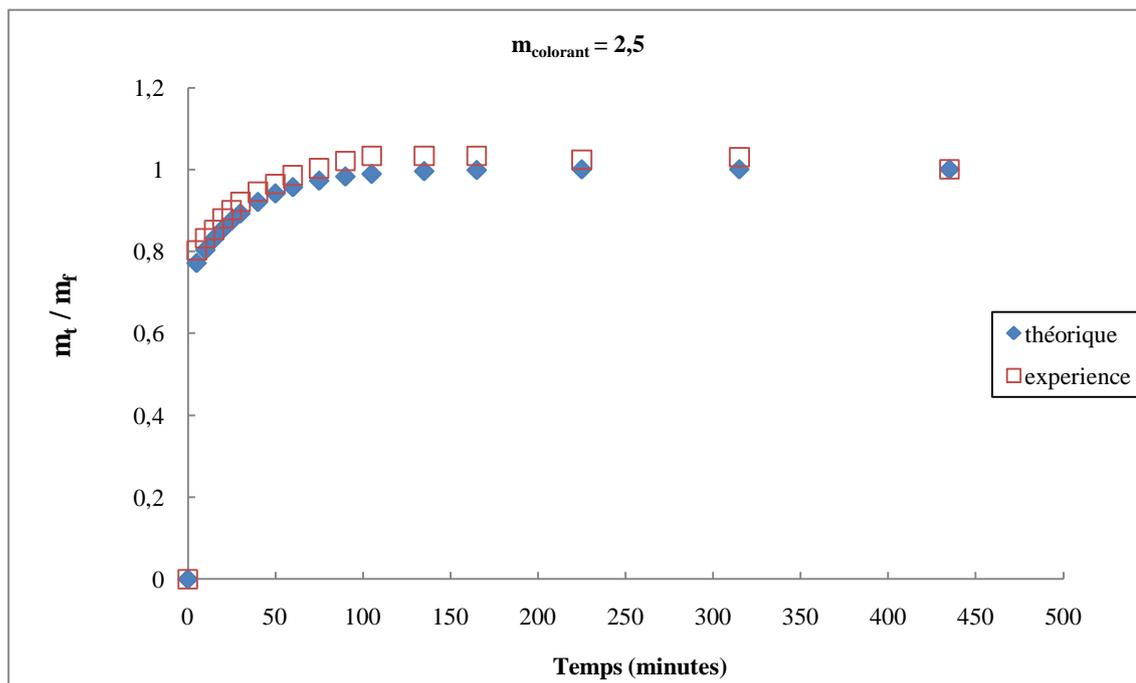


Figure (III.2) : La dynamique du gonflement théorique et expérimental pour un réseau poly(EHA) dans l'acétone colorée par $m_{\text{colorant}} = 2.5$ mg

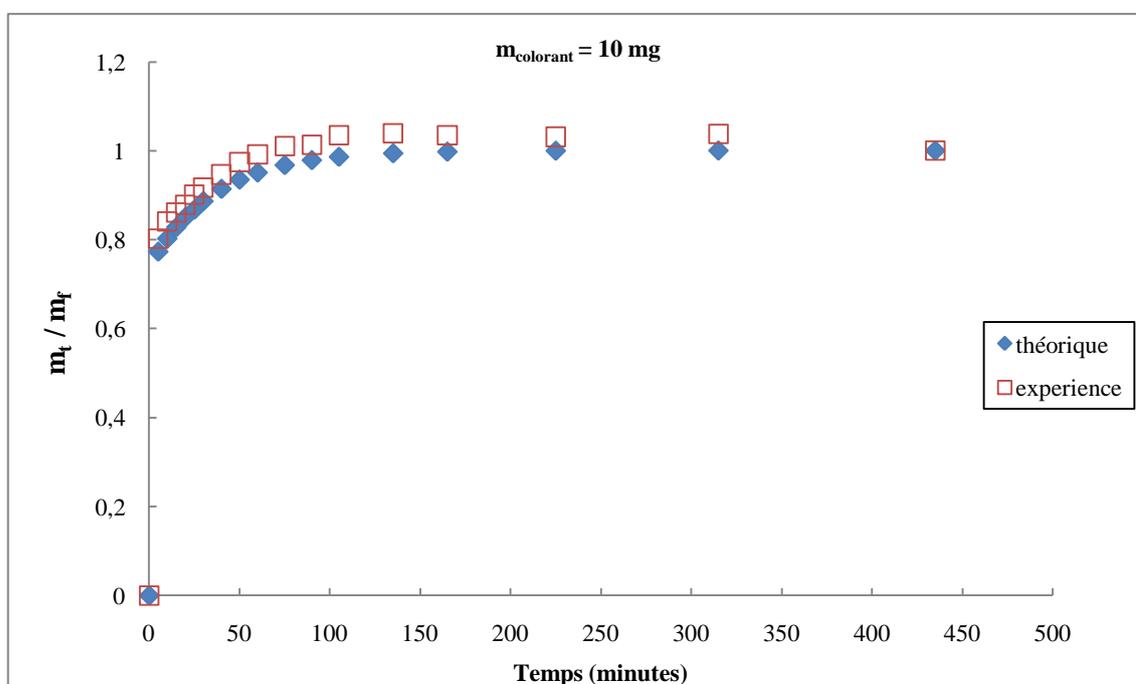


Figure (III.3) : La dynamique du gonflement théorique et expérimental pour un réseau poly(EHA) dans l'acétone colorée par $m_{\text{colorant}} = 10$ mg

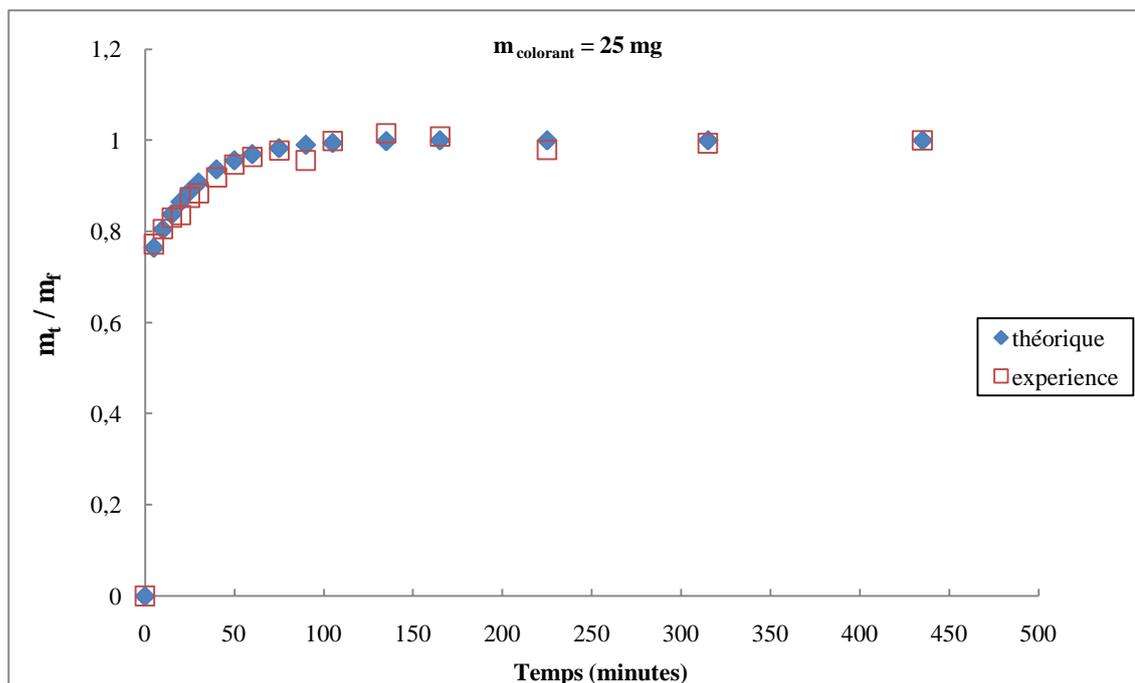


Figure (III.4) : La dynamique du gonflement théorique et expérimental pour un réseau poly(EHA) dans l'acétone colorée par $m_{\text{colorant}} = 25 \text{ mg}$

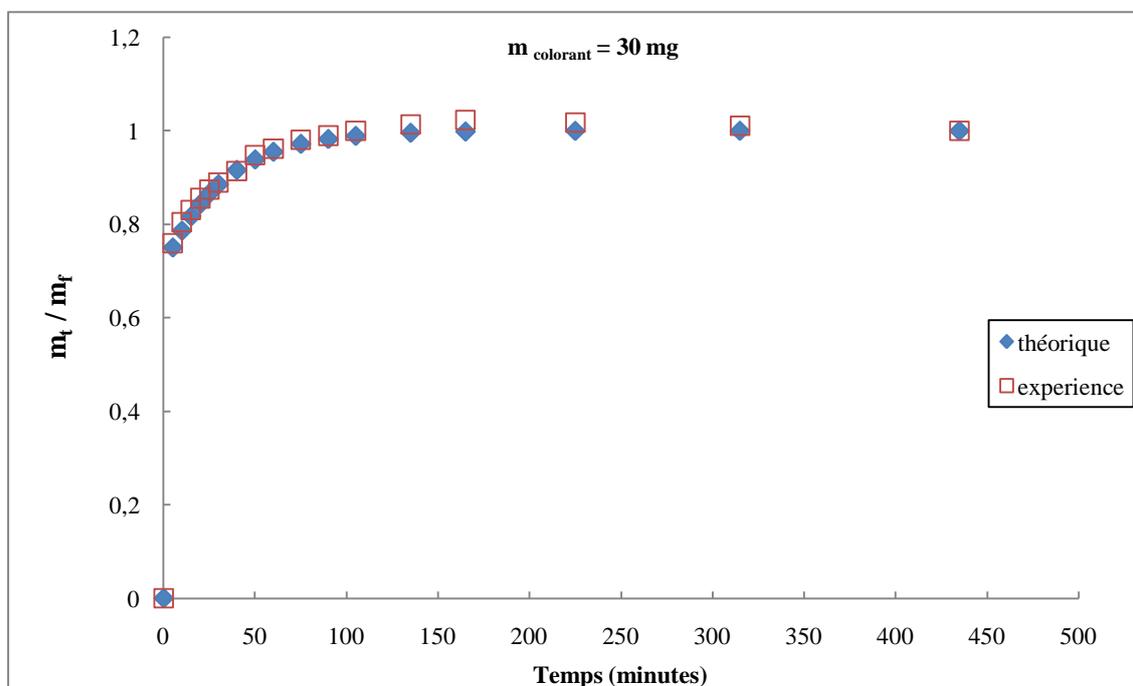


Figure (III.5) : La dynamique du gonflement théorique et expérimental pour un réseau poly(EHA) dans l'acétone colorée par $m_{\text{colorant}} = 30 \text{ mg}$

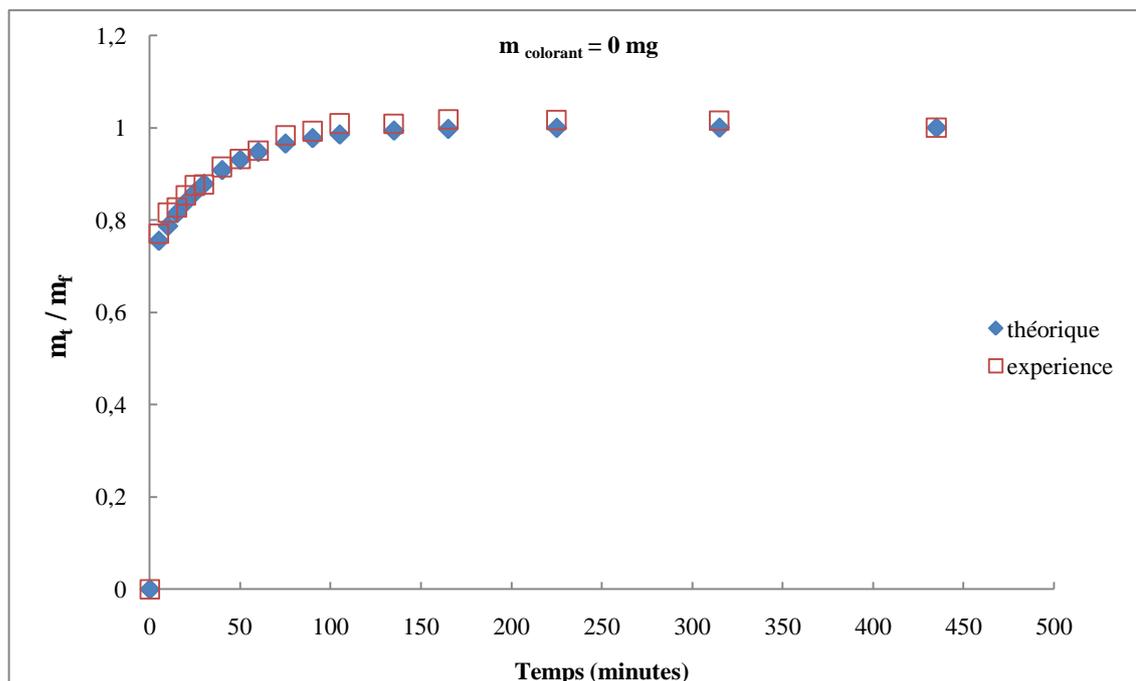


Figure (III.6) : La dynamique du gonflement théorique et expérimental pour un réseau poly(EHA) dans l'acétone coloré par $m_{\text{colorant}} = 0 \text{ mg}$

Les courbes ci-dessus [de la figure (III.1) jusqu'à la figure(III.6)] nous montrent la dynamique de gonflement du réseau de poly(EHA) dans l'acétone coloré.

L'analyse de ces courbes montre une bonne corrélation des résultats expérimentaux avec les résultats théoriques, pour des valeurs de $m_t/m_f > 0,6$, sauf quelques points décalés, ceci est dû à des erreurs de mesure.

Aussi on constate que la dynamique de gonflement n'est pas influencée par la variation de la quantité du colorant dans l'acétone.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de notre travail est l'étude de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire (colorants) dans des réseaux de polymères acryliques. Le colorant azoïque, le phényle azo béta naphthol, dissous dans un solvant est utilisé comme molécule de bas poids moléculaire et le poly(EHA) réticulé comme réseau de polymère acrylique.

Trois étapes essentielles ont été suivies dans notre étude :

-La première concerne la préparation des solutions colorées en utilisant six solvants différents, cette partie est utilisée pour voir dans quel solvant notre colorant est le mieux dissout.

-La seconde étape consiste à suivre le gonflement de notre réseau le poly(EHA) dans les solvants considérés et voir si le colorant diffuse dans le réseau. Les résultats obtenus montrent que le poly(EHA) gonfle bien dans les solvants utilisés mais le taux de gonflement varie d'un solvant à un autre.

Le THF et le cyclohexane ont été considérés comme de très bons solvants car le taux de gonflement est très important (528.65% et 432.14% pour le THF et le cyclohexane respectivement) ; l'acétone est considéré comme un bon solvant (taux de gonflement de 46.1%) alors que le méthanol et l'éthanol (taux de gonflement de 6.02% et 6.18% respectivement) sont considérés comme des mauvais solvants. Mais une bonne diffusion du colorant dans le réseau de polymère est observée pour les solvants colorés considérés.

Comme l'acétone était un bon solvant l'étude est répétée en faisant varier la quantité de colorant dans l'acétone, ceci pour voir si cette variation de la quantité du colorant influe sur le gonflement du réseau.

Les résultats montrent que le gonflement n'est pas influencé (ou a une influence négligeable) par la variation de la quantité du colorant dans l'acétone.

Aussi dans cette étape, on utilise un spectrophotomètre pour observer le taux d'absorption du colorant et déterminer les valeurs de longueurs d'ondes d'absorption. Les résultats obtenus montrent une saturation dans la région où se situe la longueur d'onde d'absorption, l'effet photoélectrique est également utilisé pour déterminer la valeur approximative de la longueur d'onde d'absorption dans cette région.

La troisième partie consiste à faire une étude comparative entre nos résultats expérimentaux de gonflement et le modèle théorique de diffusion de Fick, l'étude a montré un bon accord et une bonne corrélation entre les résultats théoriques et expérimentaux.

Le travail entrepris mérite une étude plus étendue sur les différents colorants qui peuvent être retenus par des réseaux de polymères démontrant ainsi le rôle que peuvent jouer les matériaux polymériques dans le traitement des eaux usées rejetées par les industries (textile et chimie notamment).

Références

- (1): Microsoft ® Encarta ® 2009. © 1993-2008 Microsoft Corporation.
- (2): O. Belaidi, Thèse de Magister, Option : Physique des polymères;
Département de physique; UABB Tlemcen, 2007.
- (3): T. Bouchaour ; Thèse de Doctorat d'état; Option: Physique des polymères ;
Département de physique; UABB Tlemcen, 2003.
- (4): K. Boudraa ; thèse de Magistère, Option : Physique des polymères ;
Département de physique; UABB Tlemcen, 2006.
- (5): H. Salah, Thèse de Magister, option : Physique des polymères ; Département
de physique; UABB Tlemcen, 2009.
- (6): Précis de physique-chimie. Pierre-François Thomas. 2006.
- (7): Matériaux pour l'ingénieur. A-F. Gourgues-Lorenzon et J-M. Haudin. 2006.
- (8): Incendies et explosions d'atmosphère ; traité de sécurité intérieure. Jean-
Claud Martin. Presses polytechniques et universitaires romandes, 2008.
- (9): Pharmacie galénique, bonne pratique de fabrication des médicaments. A. le
Hir, J.-C. Chaumeil, D. Brossard ; 9^e édition. 2009- Elsevier Masson SAS.
- (10): Physique des polymères, I. Structure, Fabrication, Emploi Patrick Combette,
Isabelle Ernoult. 2005, Hermann Editeurs.
- (11): L'indispensable en polymères. 1^{er} Cycle universitaire scientifique.
Geneviève M.L. Dumas et Roger I. Ben-Aim. 2008.

- (12): Des matériaux, troisième édition. Jean-Paul Bilon, Jean-Marie Dorlot.
Ecole Polytechnique de Montréal, 2000. Sciences Exactes, Département de
Chimie, 2009.
- (13): Caractérisation expérimental des matériaux I, propriétés physiques,
thermiques et mécaniques. Suzanne Degallaix et Bernhard Ilschner. 2007,
première édition, Presses polytechniques et universitaires romandes.
- (14): Phase-Separated Interpenetrating Polymer Networks. Y.S.Lipatov. T. T.
Alekseeva. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2007.
- (15): Polymere gels and networks. Edited by: Yoshihito Osada, Alexei
R. Khokholov. Copyright, 2002 by Marcel Dekker, Inc.
- (16): Matériaux non cristallin et science du désordre. 2^e Cycle. 2001, Presses
polytechnique et universitaire romandes.
- (17): Progress in colloid and polymer science. Gels: structures, properties, and
functions, fundamental application. Volume editors: M.Tokita, K.Nishinari.
Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2009.
- (18): S. Vervoort, « Comportement d'hydrogels gonflés de solution de
polymères sous action mécanique », docteur de l'école des mines de paris.
Spécialité : science et génie des matériaux.2006.
- (19): L. Janovák, « Synthesis and characterization of intelligent hydrogel/clay
and hydrogel/gold nanoparticle hybrid materials », Ph.D. theses. Chemistry
2009.
- (20): A. Datta, « characterization of polyethylene glycol hydrogels for biomedical
applications », Master of Science in Chemical Engineering. 2007.

- (21): *Idéologie et rationalité dans l'histoire des sciences de la vie*. Librairie Philosophique J. Vrin, 1988, 1993, 2000. Printed in France.
- (22): *Synthetic dyes*; first edition 2002. Rajbir Singh.
- (23): *Textile preparation and dyeing*. Par Asim Kumar Roy Choudhury . 2006.
- (24): *Cosmétologie BTS Esthétique – cosmétique*. 2^e édition. M.-C. Martini. 2008. Elsevier Masson SAS.
- (25): *Manuel de technique d'anatomo-cytopathologie, Théorie et pratique*. Véronique Marck. © 2010 Elsevier Masson SAS.
- (26): B. Mustapha, *Thèse de Magister en Chimie. Option : chimie fine structurales*. 2005.
- (27): *The Pearson CSAT Manual 2011*. Edgar Thorpe, Showick Thorpe. Copyright 2011 Dorling Kindersley (India) Pvt. Ltd.
- (28): *Fisher's contact dermatitis 6*. Rietschel, Fowler. 2008 BC Decker Inc (d1).
- (29): N. Barka, « *L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté*», Docteur, 2008.
- (30): *Textile chemicals: environmental data and facts*. Par K. Lacasse, W. Baumann. Springer- Verlag Berlin Heidelberg 2004.
- (31): *Plastics and the environment*. Par Anthony L. Andrady. Copyright 2003 by John Wiley & Sons.

- (32): Kent and Riegel's handbook of industrial chemistry and biotechnology,
Volume 1. Par James A. Kent. 2007 Springer Science+Business Media, LLC.
- (33): Chemistry Of Colour. Par M. Satake, Y. Mido. First published- 1995.
- (34): Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic
dyes and pigment. Par Heinrich Zollinger. Verlag Helvetica Chimica
Acta, Postfach, CH-8042 Zürich, Switzerland, 2003.
- (35): The handbook of environmental chemistry, Biodegradation of azo dyes.
volume editor Hatice Atacag Erkurt. Springer-Verlag Berlin Heidelberg
2010.
- (36): Textile processing with enzymes. Edited by A. Cavaco-Paulo and
G.M. Gübitz. 2003, Woodhead Publishing Ltd.
- (37): Multi-wall carbon nanotube-based electrochemical sensor for sensitive
determination of Sudan I. Tian Gan ^a, Kai Li ^a, Kangbing Wu ^{a, b, *}. Hubei
Institute. 2008 Elsevier B.V.
- (38): Sensitive determination of Sudan I at an ordered mesoporous carbon
modified glassy carbon electrode. Dongxu Yang, Liande Zhu ^{*}, Xiaoyan
Jiang, Liping Guo. 2009 Elsevier B.V.
- (39): Oiling, Webster's Quotation, Facts and Phrases. Copyright 2008 by Icon
Group International, Inc. Philip M. Parker.
- (40): The dictionary of substances and their effects. Second édition. Par
S. Gangolli. The royal society of chemistry 1999.

- (41): The chemistry of fireworks. M. S. Russell. The royal society of chemistry
2000. reprinted 2002.
- (42): Encyclopédie de sécurité et de santé au travail. Volume VI. Jeanne Mager
Stellman. 2004.
- (43): Dr. G. K. Krishnamacharyulu, « Sudan Dyes in Foods », Principal
food analyst, food chemical, analysis unit. food & environment
laboratory. Dubai Central Laboratory, 2010.
- (44): S. Bendou, « utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains
de teinture », magister, option chimie tannerie. 2009.
- (45): Kinetic and equilibrium studies on the removal of cationic dyes from
aqueous solution by adsorption onto a cyclodextrin polymer. Gre'gorio
Crini^{*}. 2007.
- (46): Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites. W.S. Wan
Ngah^{a,*}, L.C. Teong^a, M.A.K.M. Hanafiah^{a,b}. 2010.
- (47): Comparison study of copper ion adsorption on chitosan dowex A-1-and
zeralit 225. Wan Ngah, W.S., & Isa, I.M. 1998. Journal of applied polymer
science, 67, 1067-1070.
- (48): Non-Conventional low-cost adsorbents for dye removal. Crini, G. 2006.
A review. Bioresource technology, 97, 1061-1085.
- (49): Swelling equilibria and dye adsorption studies of chemically crosslinked
superabsorbent acrylamide/maleic acid hydrogels. Erdener Karadağ^{a,*},
Ömer Barış Üzüm^a, Dursun Saraydin^b. 2002.

- (50): Decolorization of reactive dyes using inorganic coagulants and synthetic Polymer. Duk Jong Joo^a, Won Sik Shin^a, Jeong-Hak Choi^a, Sang June Choi^a, Myung-Chul Kim^b, Myung Ho Han^c, Tae Wook Ha^d, Young-Hun Kim^{e,*}. 2005.
- (51): Polymer solution: an Introduction to Physical Properties. Iwao Teraoka. Polytechnic University .Brooklyn, New York. Copyright, 2002 John Wiley & Sons.
- (52): Properties of polymer. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive Group contributions. D.W. van Krevelen; K. te Nijenhuis. Copyright, 2009 Elsevier B.V.
- (53): Solvants industriels. Santé, sécurité, substitution .M.Gérin. Masson, Paris, 2002.
- (54) : S. Feng, Docteur de l'institut national polytechnique de Toulouse. Spécialité :Science et Génie des Matériaux, 2006.
- (55): Rhodia Recherches & Technologies. Centre de Recherches et Technologies d'Aubervilliers, Pôle Formulation et Revêtement. 2005.
- (56): M. Benali, Docteur de l'institut national polytechnique de Toulouse. Spécialité : Génie des Procèdes et de l'Environnement, 2006.
- (57): N. Cédric NOHILÉ, « Étude de l'effet du gonflement par les solvants sur les propriétés du caoutchouc butyle» Doctorat en génie Ph.D.2010.
- (58): M.Girard, «Étude qualitative et quantitative des interactions entre la β -lactoglobuline et la pectine en système dilué », Philosophiae Doctor. 2003.

- (59): S. Jean-Pierre, « Influence de cations métalliques sur les propriétés Physico-chimiques de carboxyméthyl-dextrane fonctionnalisé », docteur de l'INPL.2008.
- (60): [http:// www.gaz-industriel-airliquide.com/fr/votre activité/transformation-des- plastiques Plastiques/réticulation-renforcée-par-irradiation/réticulation renforcée- par-irradiation-Uv-en-bref.html](http://www.gaz-industriel-airliquide.com/fr/votre_activite/transformation-des-plastiques/Plastiques/r%C3%A9ticulation-renforc%C3%A9e-par-irradiation/r%C3%A9ticulation-renforc%C3%A9e-par-irradiation-Uv-en-bref.html).
- (61): D -Y. Boumédiène, Docteur en physique, Option : Physique des Polymère, 2009.
- (62): Science et technologie du collage. Jaques Cognard. Première édition,2003.
- (63): Chimie générale et organique, B.P. cahier du préparateur en pharmacie. S.Karim . Wolters Kluwer,2000 .
- (64): Fundamentals of forensic science ; second edition. M. M.Houck. . A.Siegel. 2010.
- (65): Des expériences de la famille Acide-Base. D. C-Herreillat. 2005. 1^{ère} édition.
- (66): Principles of biotechnology. DR. AJ. NAIR. First Edition 2007.
- (67): Fundamentals of environmental sampling and analysis. C. Zhang. 2007.
- (68): Handbook of analytical instruments. R. S. Khandpur. Copyright. 2006 , 1989.

- (69) : Laboratoire de physique atomique, T.P sur l'effet photoélectrique.
- (70): Physique PSI-PSI* cours complet avec tests, exercices et problèmes corrigés. Sous la direction de V. Renvoizé, 2010.
- (71): Introduction to physical polymer science, fourth edition. Published by John Wiley & Sons, Inc.2006.
- (72): Diffusion in condensed matter. Methods, materials, models. Editors: Paul Heitjans , Jörg Kärger. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005.
- (73): Le sol proprieties et functions, tome 2, phénomènes physiques et chimiques, applications agronomiques et environnementals. Editeur C. Raoul 2003.
- (74): Dynamic swelling behavior of PH-sensitive anionic hydrogels used for protein delivery. Bumsang Kim,¹ Kristen La Flamme, ^{1,*} Nicholas A. Peppas^{1,2} . 2003 Wiley Periodicals, Inc.

Résumé

Ce mémoire de magister intitulé : « Etude de la diffusion de molécules de bas poids moléculaire dans des réseaux de polymère acryliques ». Ce travail consiste en l'élaboration et la caractérisation des réseaux de polymères acryliques et plus particulièrement l'étude de la diffusion de colorant (dissout dans des solvants) dans ces réseaux de polymères.

Le réseau de PloyEHA (Poly-Ethyl-Hexyl-Acrylate) est préparé par photo-polymérisation UV, puis gonflé dans des solvants colorés par un colorant azoïque (le Phenyl Azo Béta Naphthol).

Cette étude nous permet de suivre le gonflement du réseau polymérique dans des solvants colorés et aussi de voir l'influence de la concentration du colorant sur le gonflement du réseau de polymère. Le modèle théorique de diffusion de Fick est utilisé pour comparer les résultats du gonflement expérimentaux avec les résultats théoriques.

Les méthodes classiques utilisées pour le traitement des eaux usées sont la coagulation, la filtration, l'osmose inverse,... ; la méthode décrite dans ce travail à savoir la rétention d'un colorant par un réseau polymérique, peut être appliquée pour la dépollution des eaux usées et le rejet des industries.

Abstract

The title of this magister thesis is: « Study of diffusion of low molecular weight molecules in acrylic polymer networks ». This work involves the development and characterization of acrylic polymer networks and especially the study of dye diffusion (dissolved in solvents) in these polymer networks.

The PolyEHA network (Poly-Ethyl-Hexyl-Acrylat) is prepared by UV photopolymerization then swollen in solvents colored by an azo dye (Phenyl Azo Beta Naphthol).

This study enables us to follow the swelling of the polymer network in colored solvents as well as to see the influence of the dye concentration on the swelling of the polymer network. The theoretical model of Fick diffusion is used to compare the experimental and theoretical results of the swelling.

The conventional methods used for wastewater treatment are coagulation, filtration, reverse osmosis, etc.... The method described in this work, namely the dye retention by a polymeric network, can be used for the treatment of wastewater and industry wastes.

ملخص

أطروحة الماجستير هذه و المعنونة ب: «دراسة انتشار جزيئات منخفضة الوزن الجزيئي في شبكات بوليمر اكر يلبك». هذه الدراسة تتضمن كيفية تحضير شبكات بوليمر اكر يلبك وخاصة دراسة انتشار ملون منحل في مذيبات (كيميائية) داخل هذه الشبكات.

الشبكة أعدت بواسطة الأشعة فوق البنفسجية (بلمرة ضوئية المنشأ), ثم ضخمت في مذيبات ملونة بملون (Phenyl) azoïque (Azo Beta Naphthol).

هذه الدراسة تتيح لنا متابعة انتفاخ الشبكة في المذيبات الملونة و أيضا متابعة تأثير تركيز الملون على انتفاخ الشبكة. استعمل في هذه الدراسة النموذج الرياضي لانتشار الجزيئات (نموذج Fick) لمقارنة نتائج تجارب انتفاخ الشبكة مع النتائج النظرية.

الأساليب الكلاسيكية المستخدمة لمعالجة المياه المستعملة هي التخثر, التناضح العكسي (الازموزية العكسية)... الطريقة الموضحة في هذه الدراسة و هي الاحتفاظ بالملون داخل الشبكة يمكن أيضا تطبيقها لمعالجة المياه المستعملة.