



UNIVERSITE ABOU-BAKR BELKAID
FACULTE DES SCIENCES
Département de physique



Laboratoire de recherche sur les Macromolécules

MEMOIRE

Présenté par

Melle BENT SAID Imane

En vue de l'obtention du

Diplôme de MASTER

Spécialité Physique des Polymères

Synthèse et caractérisation de « Homo-IPNs » à base d'acrylates

Soutenu le **1 Juillet 2019** à Tlemcen devant le jury composé de

Mr DALI-YOUCHEF Boumédiène	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr BOUDRAA Kamel Eddine	Maître de Conférences A	Université de Saida	Encadreur
Mr HAMRI Salah	Maître de Recherche A	CRAPC - Tipaza	Examineur

Année universitaire 2018/2019

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire de recherche sur les macromolécules (LRM) au sein de l'équipe Gel et Réseau à la faculté des sciences de l'université ABOU-BEKR BELKAID-Tlemcen sous la direction de Monsieur BOUDRAA Kamel Eddine Maître de Conférence A à l'Université de Saida, que je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements et ma profonde gratitude pour son aide et pour ces précieux conseils et ses orientations pour la réalisation de ce travail.

J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur DALI-YOUCHEF Boumédiène Professeur à l'Université de Tlemcen, qui a bien voulu accepter de présider le Jury de ce mémoire.

De même, je remercie très sincèrement Monsieur HAMRI Salah Maître de Recherche A au Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyse Physico-Chimique (CRAPC) de Bousmail-Tipaza, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Mes remerciements vont à Monsieur CHOUKCHOU-BRAHAM Abdel Rahim directeur de laboratoire de master chimie appliquée « Catalyse » pour avoir accepté de réaliser des essais Thermogravimétriques, ainsi que Madame OUMILOUD Soumia Ingénieure de laboratoire pour son aide.

Je remercie également Monsieur Sidi Ahmed Ingénieur de laboratoire de macromolécule pour son aide précieuse.

Un grand remerciement à tous les membres du laboratoire de macromolécule, tous mes amis (es) et tous ceux qui de près ou de loin m'ont aidé et encouragé.



Dédicaces

Je dédie ce travail à :

Ma très chère mère qui a sacrifiée sa
vie pour me donner le meilleur

Tous les membres de ma famille

Tous ceux qui me sont chers

Table des matières

Introduction générale

CHAPITRE I : Généralités sur les polymères

I. Introduction aux polymères :	5
I.1 Définitions :	5
II. Classification des polymères :	5
II.1 Type de chaîne :	5
II.2 Structure des polymères :	6
II.3 Propriétés physico-chimiques des polymères :	6
III. Applications des polymères :	6
IV. Elaboration des polymères :	7
IV.1 Polymérisation en chaîne :	8
IV.1.1 Polymérisation radicalaire :	8
IV.1.2 Polymérisation ionique :	9
IV.2 Polycondensation :	10
V. Procédés de polymérisation :	11
VI. Les réseaux de polymères :	11
VI.1 Les réseaux de polymères tridimensionnels :	11
VI.2 Les gels :	12
VI.2.1 Les gels physiques :	12
VI.2.2 Les gels chimiques :	13
VII. Les réseaux interpénétrés de polymère :	14
VII.1 Les types d'IPNs :	14
VII.2 Méthodes de synthèses :	15
VII.2.1 Synthèse séquencée :	15
VII.3 Application des IPNs :	16
VIII. La photo-polymérisation :	16
VIII.1 Définition :	16
VIII.2 Le photo-initiateur :	17
IX. Le gonflement d'un réseau de polymère :	17
IX.1 Généralités :	17

IX.2 Degré de gonflement :	18
X. Techniques des caractérisations des polymères :	18
X.1 La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) :	18
X.1.1 Généralités :	18
X.1.2 Principe :	19
X.2 L'analyse enthalpique différentielle DSC :	20
X.2.1 Généralités :	20
X.2.2 Principe :	20
X.2.3 La courbe DSC :	21
X.3 L'analyse thermogravimétrique :	21
X.3.1 Généralités :	21
X.3.2 Principe :	22

CHAPITRE II : Synthèse et caractérisation des Homo-IPNs

I. Introduction:	25
II. Généralités sur les acrylates :	25
II.1 Définition :	25
II.2 Les propriétés de polyacrylates :	25
II.3 Les applications des acrylates :	26
III. Les produits utilisés :	26
IV. Le dispositif de photo-polymérisation utilisé lors de l'étude :	27
V. Synthèse des réseaux de polymère (PolyEHA et PolyABu) :	28
V.1 La préparation des solutions réactives :	28
V.2 La polymérisation :	29
VI. Synthèse des Homo-réseaux interpénétrés de polymères :	29
VII. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :	30
VII.1 Définition et principe :	30
VII.2 Spectre infrarouge des mélanges utilisés :	31
VII.3 Suivre de la cinétique de polymérisation :	34
VII.3.1 Cas du réseau PolyEHA :	34
VII.3.2 Cas du réseau PolyABu :	35
VII.3.3 Le taux de conversion :	36
VIII. Conclusion :	37

CHAPITRE III :Gonflement des réseaux de polymères

I. Introduction :.....	39
II. Méthodologie de gonflement :.....	39
II.1 Définition :.....	39
II.2 Protocole expérimental :.....	40
III. Résultats et interprétation :.....	40
III.1 Cas du réseau de polymère PolyEHA :.....	41
III.2 Cas du réseau de polymère PolyABu :.....	42
III.3 Comparaison entre les réseaux de polymères PolyEHA et PolyABu :.....	43
IV. Exploitation théorique :.....	44
IV.1 Cas du réseau de polymère PolyEHA :.....	45
IV.2 Cas du réseau de polymère PolyABu :.....	46
V. Conclusion :.....	47

CHAPITRE IV : Etude thermophysique des réseaux de polymères

I. Introduction :.....	49
II. Etude thermophysique par analyse enthalpique différentielle (AED) :.....	49
II.1 Définition et principe :.....	49
II.2 Procédure d'étude des propriétés thermophysiques :.....	50
II.3 Cas du réseau de polymère PolyEHA :.....	50
II.4 Cas du réseau de polymère PolyABu :.....	51
II.5 Cas du réseau de polymère H-IPN1 :.....	52
II.6 Cas du réseau de polymère H-IPN2 :.....	53
III. Etude de propriétés thermiques par analyse thermogravimétrique :.....	54
III.1 Principe et définition :.....	54
III.2 Procédure d'étude :.....	54
III.3 Cas du réseau de polymère PolyEHA :.....	55
III.4 Cas du réseau de polymère PolyABu :.....	56
III.5 Cas du réseau de polymère H-IPN1 :.....	57
III.6 Cas du réseau de polymère H-IPN2 :.....	59
IV. Conclusion :.....	60

Conclusion générale

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1	: Différent types de chaîne : (a) linéaire, (b) ramifié, (c) réticulé.....	6
Figure I.2	: Quelques applications des polymères.....	7
Figure I.3	: Formation de poly (téréphtalate de butylène) à partir de monomère téréphtalate de diméthyle.....	11
Figure I.4	: Formation et structure d'un gel physique.....	13
Figure I.5	: Formation et structure d'un gel chimique réticulé.....	13
Figure I.6	: Synthèse d'IPNs par la méthode séquentielle.....	15
Figure I.7	: Synthèse d'IPNs par la méthode simultanée.....	15
Figure I.8	: Représentation schématique de l'interféromètre de Michelson.....	19
Figure I.9	: Représentation schématique d'analyse calorimétrique différentielle.....	20
Figure I.10	: La courbe générale obtenue par DSC.....	21
Figure I.11	: Représentation schématique de dispositif d'analyse thermogravimétrique.....	22
Figure I.12	: La courbe générale obtenue par L'ATG.....	23

Chapitre II

Figure II.1	: (a) le moule en téflon, (b) la chambre réactionnelle.....	27
Figure II.2	: Dispositif de photo polymérisation UV.....	27
Figure II.3	: Dispositifs utilisés pour la préparation des mélanges, (a) balance électrique, (b) un pilulier, (c) agitateur magnétique.....	28
Figure II.4	: Méthode suivie pour la synthèse des réseaux de polymère.....	29
Figure II.5	: Les pastilles obtenues : (a) réseau de polymère, (b) réseau interpénétré de polymère.....	30
Figure II.6	: la méthodologie suivie pour préparer les homo-réseaux interpénétrés de polymère.....	30
Figure II.7	: Dispositif Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.....	31
Figure II.8	: Spectre infrarouge du mélange n-EHA/0.5% HDDA.....	32
Figure II.9	: Spectre infrarouge du mélange n-ABu/0.5% HDDA.....	32
Figure II.10	: Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation de réseau PolyEHA dans la bande 1637 cm^{-1}	34
Figure II.11	: Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation de réseau PolyEHA	

	dans la bande 810 cm^{-1}	35
Figure II.12	: Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation de réseau PolyABu dans la bande 1637 cm^{-1}	35
Figure II.13	: Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation de réseau PolyABu dans la bande 810 cm^{-1}	36
Figure II.14	: Taux de conversions des réseaux de polymères PolyEHA et PolyABu en fonction du temps.....	37

Chapitre III

Figure III.1	: Dispositif utilisé pour l'étude du gonflement des réseaux de polymères....	40
Figure III.2	: Taux de gonflement du réseau PolyEHA.....	41
Figure III.3	: Taux de gonflement du réseau PolyABu.....	42
Figure III.4	: Taux de gonflement des polymères PolyEHA et PolyABu.....	43
Figure III.5	: Courbe théorique obtenue pour le réseau PolyEHA gonflé dans la solution contenant le monomère n-EHA.....	45
Figure III.6	: Courbe théorique obtenue pour le réseau PolyEHA gonflé dans la solution contenant le monomère n-EHA.....	46

Chapitre IV

Figure IV.1	: Dispositif de mesure pour l'analyse enthalpique différentielle (DSC Q2000).....	49
Figure IV.2	: Détermination de la transition vitreuse du réseau de polymère PolyEHA avec 0.5% en masse HDDA.....	50
Figure IV.3	: Détermination de la transition vitreuse du réseau de polymère PolyABu avec 0.5% en masse HDDA.....	51
Figure IV.4	: Détermination de la transition vitreuse du réseau H-IPN1.....	52
Figure IV.5	: Détermination de la transition vitreuse du réseau H-IPN2.....	53
Figure IV.6	: Dispositif de mesure pour l'analyse thermogravimétrique (ATG).....	54
Figure IV.7	: Courbe de perte de masse en fonction de la température pour le PolyEHA/0.5%HDDA.....	55
Figure IV.8	: Courbe de dérivé de masse en fonction de la température pour le PolyEHA/0.5%HDDA.....	55

Figure IV.9	: Courbe de perte de masse en fonction de la température pour le PolyABu/0.5%HDDA.....	56
Figure IV.10	: Courbe de dérivé de masse en fonction de la température pour le PolyABu/0.5%HDDA.....	57
Figure IV.11	: Courbe de perte de masse en fonction de la température pour l'H-IPN1....	57
Figure IV.12	: Courbe de dérivé de masse en fonction de la température pour l'H-IPN1...	58
Figure IV.13	: Courbe de perte de masse en fonction de la température pour l'H-IPN2....	59
Figure IV.14	: Courbe de dérivé de masse en fonction de la température pour l'H-IPN2...	59

Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I.1	: Formation de PVC à partir de monomère VC.....	9
--------------------	---	---

Chapitre II

Tableau II.1	: Différents propriétés des polyacrylates.....	25
Tableau II.2	: Matériaux utilisés pour la synthèse des réseaux interpénétrés de polymères.....	26
Tableau II.3	: Les masses des produits utilisés.....	28
Tableau II.4	: Les principales bandes d'absorption pour tous les mélanges.....	33

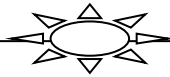
Chapitre III

Tableau III.1	: Les différents paramètres extraits à partir de l'équation de fit théorique appliqué pour le réseau PolyEHA.....	46
Tableau III.2	: Les différents paramètres extraits à partir de l'équation de fit théorique appliqué pour le réseau PolyABu.....	47

Chapitre IV

Tableau IV.1	: les différentes températures de transitions vitreuses correspondantes au système1.....	52
Tableau IV.2	: les différentes températures de transitions vitreuses correspondantes au système2.....	53

Introduction générale



Introduction générale

Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photopolymérisation de monomères multifonctionnels. Dans le cas de monomère monofonctionnel il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant. Ces derniers sont totalement insolubles dans les solvants organiques et présentent un faible taux de gonflement si leur degré de réticulation est élevé.

Les procédés de mélange de matériaux polymères conduisent généralement à la combinaison de composés incompatibles du point de vue thermodynamique. Ainsi, la synthèse de réseaux de polymères interpénétrés (IPN) est devenue une voie de développement régulière pour obtenir un réseau de polymères stable dans le temps. Cette synthèse correspond à la combinaison de polymères réticulés dont au moins l'un est synthétisé en présence immédiate de l'autre. Cela permet de combiner au sein d'un même matériau les différentes propriétés des deux réseaux précurseurs tout en atténuant les défauts de chacun d'eux. Durant les dernières décennies, les chercheurs ont utilisés cette technique de combinaison de deux polymères de propriétés physiques et de natures chimiques différentes pour avoir des produits finaux d'intérêt pratique avec des performances supérieures aux produits de départ dans certains cas des matériaux et pour améliorer les propriétés physiques de ces derniers.

Malgré les travaux entrepris par les différents chercheurs dans le domaine des IPNs, le type intéressant des Homo-IPNs, c'est-à-dire des réseaux de polymères interpénétrés de polymères avec des monomères de départ identiques reste peu abordé. Donc, dans ce travail nous allons développer et caractériser des réseaux interpénétrés de polymères contenant des réseaux de polymères identiques (H-IPNs) en absence de solvants à base de monomères acryliques qui sont le Poly Ethylhexyl Acrylate et le Poly Acrylate de Butyle et de faire une étude fondamental de caractérisation de ses derniers par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR), Analyse Enthalpique Différentielle (DSC) et Analyse Thermogravimétrique (ATG).

Le manuscrit de ce mémoire est constitué de quatre chapitres dans lesquels :

Un premier chapitre représente une étude bibliographique concernant les polymères, les réseaux de polymères et les réseaux interpénétrés de polymères, ainsi que des généralités sur

Introduction générale

les méthodes d'élaboration des échantillons et les techniques de caractérisations des polymères.

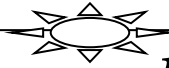
Le second chapitre décrit la synthèse des différents systèmes par la technique de photopolymérisation. Pour cela, les matériaux employés ainsi que la technique de photopolymérisation seront détaillés. Une attention particulière est également portée sur la conversion des monomères à l'état liquide en un réseau solide par une analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier.

Le troisième chapitre traite la cinétique de gonflement des différents réseaux de polymères en fonction du temps dans des solutions réactives et ceci dans le but d'aboutir à la synthèse des réseaux H-IPNs, ainsi qu'une présentation de la théorie appliquée sur les résultats expérimentaux.

Le quatrième chapitre est consacré à une étude des propriétés thermo-physiques des réseaux de polymères et d'H-IPNs, en utilisant les dispositifs de mesures pour l'analyse enthalpique différentielle et l'analyse thermogravimétrique.

Ce travail s'achève naturellement par la présentation d'une conclusion générale qui récapitule succinctement les différents travaux entrepris dans ce mémoire. Elle met en valeur les principaux résultats obtenus et donne quelques perspectives.

CHAPITRE I



Généralités sur les polymères

I. Introduction aux polymères :

I.1 Définitions :

Le mot polymère vient du mot grec « *polus-meros* » qui signifie plusieurs particules. Un polymère est une macromolécule constituée d'un enchaînement répété d'un même motif appelé « monomère » qui sont reliés entre eux par des liaisons covalentes [1].

L'ensemble des polymères est divisé en deux catégories :

- Les polymères d'addition : Sont obtenus par l'enchaînement d'un grand nombre de monomères. Si ces monomères sont identiques, on dit que c'est un homopolymère, exemple : polystyrène (PS). Par contre, si les monomères sont différents on dit que c'est un copolymère, exemple : polyéthylène téréphtalate PET.
- Les polymères de condensation : Sont parvenus à partir de la condensation d'un grand nombre de molécules. Cette opération s'effectuant avec l'omission d'une petite molécule, en général l'eau.

On distingue deux types de polymères selon leurs origines [2]:

- Les polymères naturels : Sont des matériaux traditionnels et leur importance est considérable comme la famille des polysaccharides (cellulose, amidon...) celle des protéines (laine, soie...), le bois...etc.
- Les polymères synthétiques : Ce sont des polymères issues de la transformation des polymères naturel pour des applications spécifiques comme : polystyrène(PS), polyéthylène (PE), polychlorure de vinyle (PVC).

II. Classification des polymères :

On peut classifier les polymères selon :

II.1 Type de chaîne :

On distingue deux types de chaîne de polymère [3-4] :

- a) Les polymères linéaires : Dans ce type de polymère, les monomères s'enchaînent d'une manière unidirectionnelle (structure monodimensionnelle).
- b) Les polymères ramifiés : Dans ce cas, il existe des ramifications sur la chaîne de polymère, si elle est courte donc on parle de polymère branché, si non donc on parle de polymère réticulé (réseau tridimensionnel).

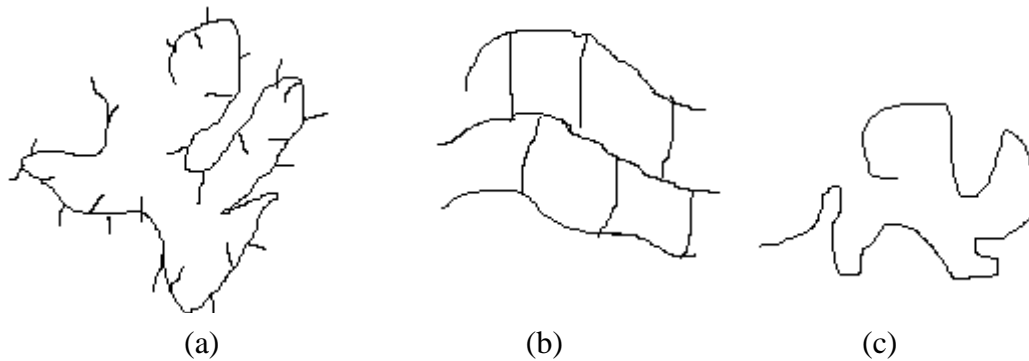


Figure I.1 : Différents types de chaîne : (a)linéaire, (b) branché, (c)réticulé.

II.2 Structure des polymères :

Il y a trois types de polymères [5] :

- Les polymères amorphes : Ils sont constitués uniquement de zones amorphes, qui ne sont pas arrangés (dans un état désordonné).
- Les polymères cristallins : Ils comportent uniquement des zones cristallines ordonnées et il y a un arrangement régulier des chaînes macromoléculaires.
- Les polymères semi-cristallins : Il existe dans ce type des zones amorphes désordonnées et des zones cristallines ordonnées.

II.3 Propriétés physico-chimiques des polymères [6-9]:

- Les thermoplastiques : Ce sont des polymères linéaires ou ramifiés reliés par des liaisons faibles. Ils deviennent malléables et souples sous l'effet de l'élévation de la température mais sans modification des liaisons chimiques et deviennent dur par refroidissement. Ce processus est réversible.
- Les thermodurcissables : Ce sont des polymères infusibles réticulés, dont toutes les chaînes sont liées les unes aux autres lors de chauffage de façon irréversible, ayant des températures de transition vitreuses supérieures à la température ambiante.
- Les élastomères : Ce sont des réseaux à larges mailles et ont une capacité à se déformer plus ou moins facile en fonction de la température. En d'autres termes, ce sont des polymères ayant des propriétés élastiques réversibles.

III. Applications des polymères :

Les polymères sont parmi les produits chimiques ayant le plus d'applications industrielles grâce à leur nombreuses propriétés mécaniques, thermiques, optiques, électriques et chimiques tels que :

- Les plastiques ou les plastomères: Qui ont remplacés les matériaux traditionnels par exemple: les céramiques, les métaux...etc.
- Les caoutchoucs (les élastomères): Ils sont utilisés en construction, exemple : polybutadiène.
- Les fibres synthétiques: Ils sont employés dans des applications technologiques spécifiques, on peut citer le nylon, le coton, la soie...etc.
- Les polymères en tant qu'adjuvants: Comme les vernis et les additifs utilisés pour l'affinage du papier, les adhésifs...etc.
- Les polymères conducteurs: Ces polymères pourraient avoir des applications très intéressantes dans le domaine des composantes électroniques et électriques et aussi dans des applications courantes tel que les films transparents pour le désembuage de vitres et les vêtements chauffantes.
- Les matériaux biocompatibles: Qui sont utilisés dans le domaine biomédical (lentilles de contact, muscles artificiels...etc.) et les matériaux biodégradables sont utilisé dans l'agroalimentaire.



Figure I.2 : Quelques applications des polymères.

IV. Elaboration des polymères :

La polymérisation est une méthode de synthèse chimique de molécules qui est définie en tant qu'un procédé fondamental permettant de fabriquer et préparer une entité chimique à partir d'autre unités chimiques plus petites et structurellement différentes. C'est une réaction complexe et fait intervenir plusieurs étapes réactionnelles.

Il y a deux types principaux de la polymérisation :

- Polymérisation en chaîne.
- Polymérisation par étapes.

IV.1 Polymérisation en chaîne :

Au cours d'une réaction de polymérisation en chaîne, la double liaison réactive du monomère est transformée en centre actif (noté *), cette étape est appelée la réaction d'amorçage. Elle devient apte à former de nouvelles liaisons et réagir avec d'autres monomères qui provoquent une saturation de cette liaison. Ce processus répétitif provoque l'addition successive de monomères. Donc, c'est la croissance de la macromolécule qui est dite réaction de propagation. Elle se termine par la destruction du centre actif, dite réaction de terminaison.

On distingue différents types de réaction de polymérisation en chaîne :

- La polymérisation radicalaire localisée par un radical.
- La polymérisation anionique.
- La polymérisation cationique.
- La polymérisation par coordination.

IV.1.1 Polymérisation radicalaire [10]:

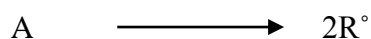
C'est le type de polymérisation en chaîne le plus important et nécessite la présence d'une espèce réactive appelée radical libre (R^*). Ce type est caractérisé par l'établissement d'un état quasi stationnaire de concentration des centres actifs et c'est une réaction très rapide. Dans ce type de polymérisation les radicaux libres peuvent se former suivant plusieurs méthodes :

- Par l'effet d'une source d'énergie externe sur le monomère.
- A partir de choc entre les monomères.
- Par une substance instable libérant des radicaux.

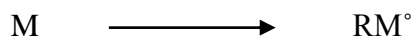
Au cours de la polymérisation en chaîne il y a 3 différentes étapes :

a) L'amorçage : Elle est basée sur deux réactions successives :

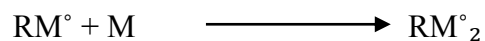
- Le générateur de radicaux se décompose à l'aide d'un amorceur A en deux radicaux libres.

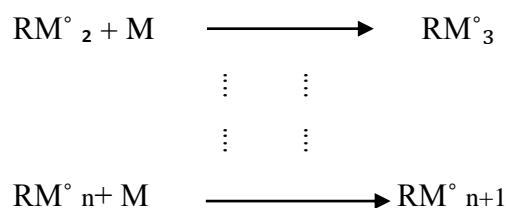


- Le radical primaire rencontre une première unité monomère pour ouvrir la double liaison et former le premier maillon de la chaîne polymère en croissance.



b) La propagation : pendant cette étape la chaîne croît par l'addition successive de molécule de monomère sur la partie active de la chaîne croissante.

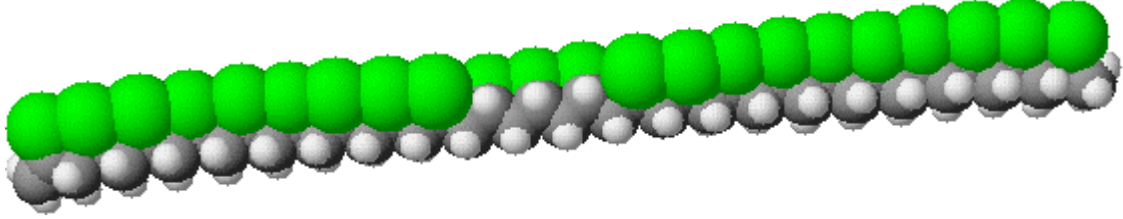




- c) La terminaison : La réaction de terminaison se produit par action d'agents de transfert ou des centres actifs. Donc cette réaction arrête la croissance des chaînes macromoléculaires.

Exemple :

Tableau I.1: Formation de PVC à partir de monomère VC.

Monomère M	Motif	Polymère P	Nom
$ \begin{array}{ccc} \text{H} & & \text{H} \\ \backslash & & / \\ & \text{C} = & \text{C} \\ / & & \backslash \\ \text{H} & & \text{Cl} \end{array} $ Chlorure de vinyle	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \left[\text{CH} - \text{CH}_2 \right] \end{array} $	$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \left[\text{CH} - \text{CH}_2 \right]_n \end{array} $	Polychlorure de vinyle (PVC)
			
PVC			

IV.1.2 Polymérisation ionique :

L'amorceur des réactions de polymérisation ionique (anionique ou cationique) n'est pas un radical, mais un ion (anion ou cation). Dans ce type de polymérisation il n'y a pas de réaction de terminaison possible par recombinaison et elle se termine lorsque toutes les molécules monomères sont consommées ou elle peut être provoquée par l'ajout d'eau, d'acides ou d'amines, d'alcools. La polymérisation ionique est cependant moins utilisée industriellement.

a) Polymérisation anionique :

Cette polymérisation est associée par un carbanion et peut se faire par ouverture d'une double liaison ou d'un cycle. La réaction de base est une attaque nucléophile d'un anion sur le monomère qui construit un nouveau site anionique. Les composés les plus utilisés sont les alcoolates (NaOH, KO).

b) Polymérisation cationique [2]:

Dans ce cas, la polymérisation est associée par un carbocation, où un des atomes de carbone porte une charge positive, associée à un contre-ion chargé négativement.

La formation des centres actifs est favorisée par :

- Les acides de Lewis.
- Les acides protoniques.
- Les complexes des bases des métaux de transition.

Les monomères peuvent être :

- Des carbures insaturés (styrène).
- Des oléfines (isobutylène).
- Des composés hétérocyclique (oxirane : C_2H_4O).
- Des éthers vinylique $CH_2=CHOR$.

IV.2 Polycondensation :

La polymérisation par étape est caractérisée par le fait que la réaction est endothermique, et dans ce type de polymérisation, les macromolécules résultent de réactions successives entre les fonctions antagonistes portées par des molécules plurifonctionnelles (fonctionnalité ≥ 2).

Les catalyseurs de polymérisation utilisé pour accélérer ou rendent possible la polymérisation de certains monomères moins ou peu sensibles à l'action des amorceurs classiques.

On distingue quatre catalyseurs utilisés industriellement [9] :

- Les catalyseurs Philips.
- Les catalyseurs intermédiaires des métallocènes.
- Les catalyseurs zeigler-natta.
- Les catalyseurs métathèse.

Il y a trois types de réactions de polycondensation [11] :

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

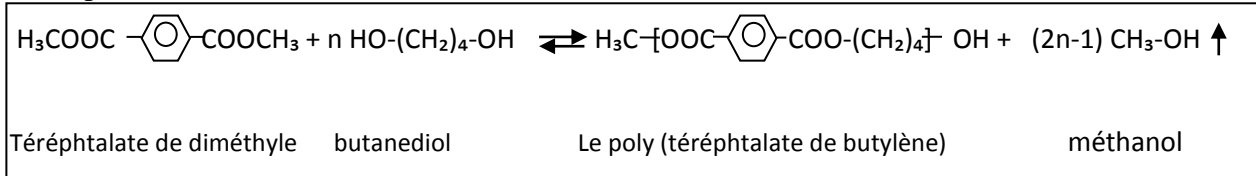
Exemple

Figure I.3 : Formation de poly (téréphtalate de butylène) à partir de monomère téréphtalate de diméthyle.

V. Procédés de polymérisation :

On distingue plusieurs techniques de polymérisation telle que :

- Polymérisation en masse : Réalisée à partir de monomère purs, liquides ou gazeux. Cette technique conduit à un polymère sec directement utilisable, mais l'opération est assez lente et elle nécessite une importante dépense d'énergie [12].
- Polymérisation en solution : Elle est une méthode très développée mais son utilisation industrielle est limitée. Dans ce type de polymérisation, les monomères sont ajoutés dans un solvant inerte [13].
- Polymérisation en dispersion : Caractérisée par le fait que le monomère est soluble dans le solvant.
- Polymérisation en suspension : Le monomère est dispersé dans l'eau ou dans une solution aqueuse.
- Polymérisation en émulsion : Le monomère est dispersé dans l'eau sous forme de gouttelettes.
- Polymérisation interraciales : C'est une méthode de polymérisation irréversible et rapide. Les monomères utilisés dans ce cas sont plus souvent et très réactifs [14].

VI. Les réseaux de polymères [15]:

VI.1 Les réseaux de polymères tridimensionnels :

Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés par la photo-polymérisation de monomères multifonctionnels, et si le monomère est difonctionnel il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant. Ils sont totalement insolubles dans les solvants organiques et si leur degré de réticulation est élevé, ils présentent un faible taux de gonflement.

- **La réticulation** :

La réticulation correspond à la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel par le branchement de chaîne de polymère entre elles par des ponts ou des liaisons chimiques. Les structures réticulées sont généralement préparées à partir de pré-polymères linéaires ou ramifiés de faibles masses molaires, réticulés en présence d'un agent réticulant. La réticulation est un processus irréversible aboutissant à la polymérisation.

La réticulation est le passage du polymère d'un état pâteux (viscoélastique) à un état solide, rigide, élastique et infusible. Elle est caractérisée par un taux de réticulation définie comme le nombre de nœuds de réticulation du réseau tridimensionnel [10].

VI.2 Les gels [16]:

Un gel macromoléculaire est un réseau de polymère enchevêtré qui peut gonfler par une grande quantité de solvant et il est capable de subir de grandes déformations et un changement brusque de volume. Le gel est un état de la matière doux et humide, il s'agit d'une solution ou une suspension colloïdale où les chaînes sont reliées entre elles, formant une matrice qui sert à retenir le liquide et qui donne au gel sa rigidité. On distingue plusieurs classifications des gels selon leur:

- ✓ Origines (naturels ou synthétique).
- ✓ La matière contenu dans la matrice polymère (les hydrogels, les aérogels, les organogels).
- ✓ Type de liaison de la matrice polymère (les gels chimiques ou physiques).

VI.2.1 Les gels physiques :

Si le gel est de nature physique non permanente, les connections sont appelées nœuds de réticulation qui peuvent êtres de différentes natures [17] :

- ✓ Interaction de type « association » : dipôle/dipôle, liaison H, interaction coulombiennes, Van der Waals.
- ✓ Interaction de type « transition de phase » : enchevêtrement, interaction de type colloïdales, zones cristallines ou vitreuses.

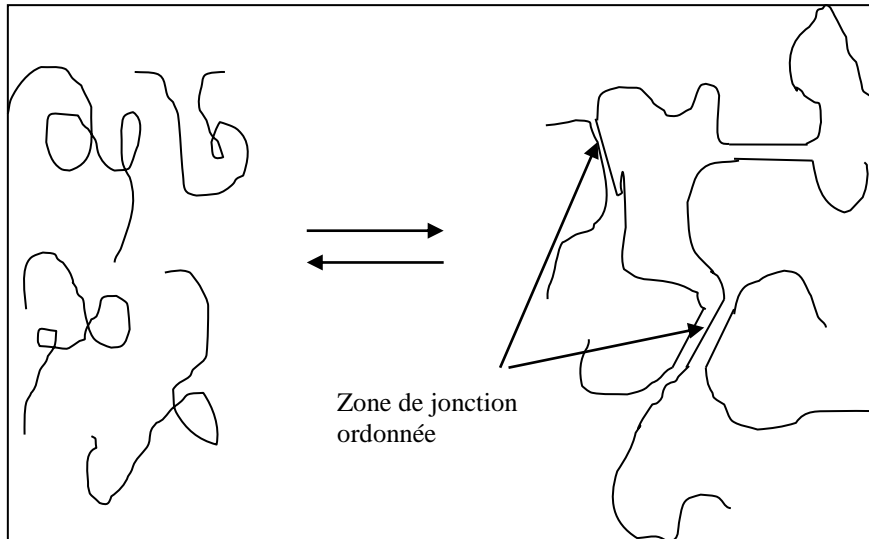


Figure I. 4 : Formation et structure d'un gel physique.

VI.2.2 Les gels chimiques :

Si le gel est de nature chimique, les nœuds de réticulation du réseau ne dépendent pas de facteurs extérieurs et ont un caractère permanent. Les gels chimiques sont des réseaux constitués des chaînes de polymère liées entre elles par des liaisons covalentes.

Les deux méthodes principales de préparation des gels sont :

- ✓ La polymérisation multifonctionnelle : est basée sur la condensation des unités multifonctionnelles.
- ✓ La polymérisation additive : c'est une polymérisation suivie d'une réticulation des chaînes polymères après leur formation.

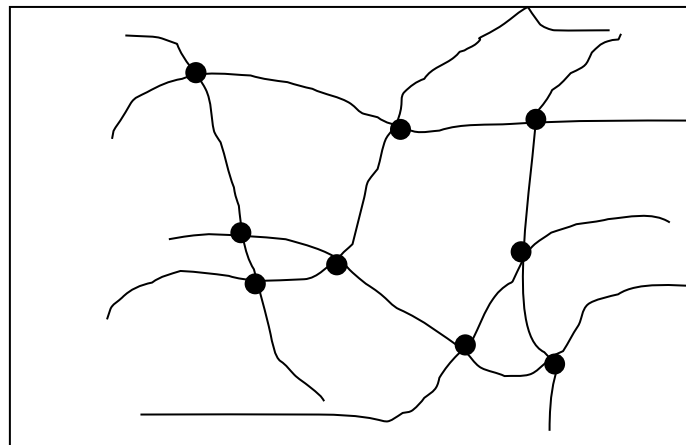


Figure I.5: Formation et structure d'un gel chimique réticulé.

VII. Les réseaux interpénétrés de polymères :

Les réseaux interpénétrés de polymères (RIP ou IPN : Interpenetrating Polymer Network) sont une nouvelle classe de mélanges de polymères définies comme une combinaison intime de deux réseaux de polymères réticulés ou plus qui sont coexistant et chimiquement différents. L'exception est pour les homo-IPNs, où les polymères sont identiques, ils sont obtenues après gonflement jusqu'à l'équilibre du premier réseau synthétisé dans une deuxième solution réactive contenant le même monomère de départ [11].

VII.1 Les types d'IPNs :

Il existe plusieurs types d'IPNs [11] :

- IPNs séquentiels : Un réseau de polymère I est synthétisé. Ensuite, il est mis dans un mélange contenant un monomère II, un agent réticulant et un activateur. Après le gonflement il est polymérisé in situ.
- IPNs simultanés : Une solution réactive contenant un mélange des monomères I et II, les agents réticulants et les activateurs, est polymérisée simultanément par l'intermédiaire des réactions de non interdépendances.
- IPNs Latex : On synthétise tout d'abord une graine enchevêtrée de Latex du polymère I, puis on ajout un monomère II plus un agent réticulant et un activateur. Le gonflement du polymère I par le monomère II est encouragé avec une très grande interpénétration si le mélange du monomère II est ajouté rapidement.
- IPNs Gradient : Au niveau macroscopique, la densité de réticulation ou la composition globale change d'un endroit à un autre. La méthode suivie pour préparer ces matériaux consiste à gonfler partiellement un réseau I par une solution contenant un mélange de monomère II, agent réticulant et activateur, puis polymérisé rapidement avant que l'équilibre de diffusion ait lieu.
- IPNs thermoplastiques : Dans ce cas, les matériaux peuvent couler à des températures élevées si les réticulations physiques sont préférées que les réticulations chimiques. En tant que tels, elles sont des hybrides entre les mélanges d'IPNs et des polymères.
- Semi IPNs (S-IPN) : Ce sont des matériaux constitués d'un ou plusieurs polymères sont branchés ou linéaire et un ou plusieurs polymères réticulés.

VII.2 Méthodes de synthèses :

On distingue deux techniques de base utilisées pour la synthèse des IPNs[18] :

VII.2.1 Synthèse séquentiée :

Cette méthode consiste à un réseau I synthétisé puis gonflé par un mélange constitué du monomère II, agent réticulant et amorceur. Suivi par une polymérisation et enchevêtrement du polymère II *in situ*, et on obtient un IPN séquentiel.

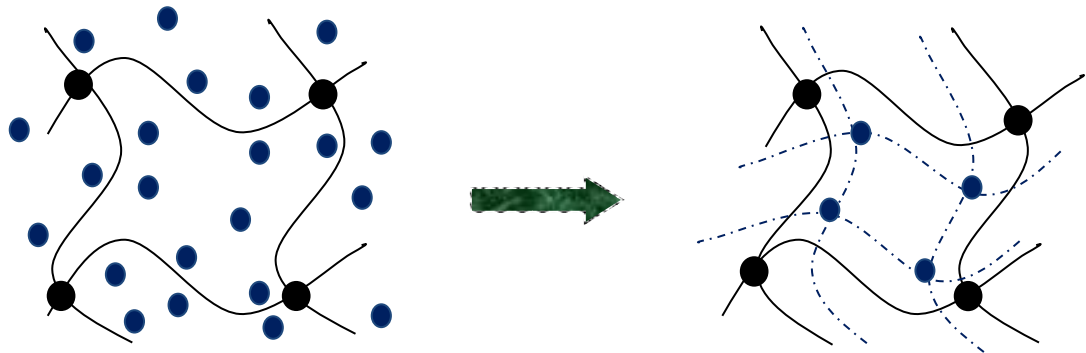


Figure I.6 : Synthèse d'IPNs par la méthode séquentiée.

VII.2.2 Synthèse simultanée :

Les précurseurs des deux réseaux (les monomères de deux types de polymères avec leurs agents réticulant et leurs activateurs) sont initialement mélangés et les réactions de polymérisation / réticulation conduisant à leur formation sont déclenchées simultanément.

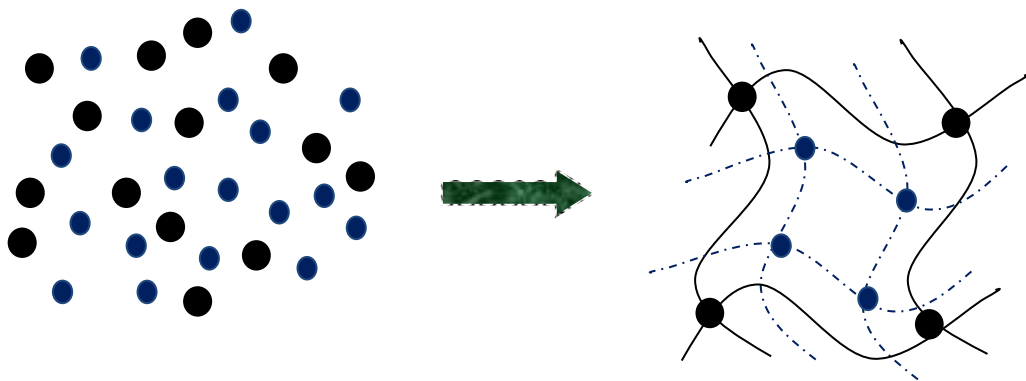


Figure I.7 : Synthèse d'IPNs par la méthode simultanée.

Les homo-réseaux interpénétrés de polymères doivent être synthétisés par n'importe quelle méthode connue des méthodes de synthèse de polymère.

VII.3 Application des IPNs :

Dans l'industrie moderne, les mélanges de polymères sont des systèmes largement employés. Le principal avantage de ce dernier est la possibilité de rassembler les principales caractéristiques des deux réseaux précurseurs dans le nouveau matériau synthétisé.

En 1914, W. Aylsworth avait inventé un nouveau matériau qui durci les disques de phonographe à partir de deux polymères tel que le phenol-formaldehyde et le caoutchouc naturel. Les IPNs faits en styrène sont devenues des matériaux convenables à l'échange ionique pour des utilisations comme la purification d'eau. Les IPNs synthétisés à base de PMMA réticulé par J. J. P Staudinger et H. M. Hutchison en 1951, sont utilisés en tant que des dents artificielles qui peuvent être faites à partir des porcelaines ou des polymères qui est plus durs et résistent à l'ébrèchement. Certains polymères comme le PMMA réticulé sont sensibles à quelques nourritures qui influencent négativement sur ses propriétés mécaniques.

Le revêtement du bois utilise le procédé de réseau de polymère interpénétré pour avoir une bonne protection de cette matière. Cette formule est utilisée pour avoir une bonne protection contre l'eau, le soleil, le temps, les produits chimiques et le jet de mer [11].

VIII. La photo-polymérisation [19]:

VIII.1 Définition :

La polymérisation photo-amorcée est une méthode efficace pour produire des éléments réactives et des réactions chimiques pouvant mener à la fabrication de nouveaux matériaux par la conversion des monomères en polymère sous l'influence d'irradiation d'une source lumineuse (lumière UV ou visible).

La photo-polymérisation possède plusieurs avantages, on peut citer :

- Faible consommation d'énergie.
- N'utilise pas de solvants.
- La technologie est réalisée à la température ambiante.
- La protection d'environnement par la diminution d'émission de produits polluants.

On distingue deux types principaux de photo-polymérisation :

- La photo polymérisation cationique : Qui est une méthode non sensible à l'oxygène de l'air. Elle permet d'obtenir une meilleur adhésion sur le rapport recouvert par la résine. La réaction de terminaison n'a lieu qu'en présence d'impuretés, donc la polymérisation n'arrête pas lorsque l'irradiation est bloquée.

- La photo-polymérisation radicalaire qui est la plus utilisée. Elle fait attacher les molécules les unes avec les autres très rapidement si les irradiations absorbées sont des rayonnements ultraviolets. L'oxygène de l'air apporte une grande influence sur ce type où il désactive les états excités par l'empêchement de la polymérisation.

VIII.2 Le photo-initiateur :

Le photo-amorceur est un élément chimique ajouté dans une solution réactive et joue un rôle important dans lequel il transforme l'énergie lumineuse absorbée en énergie chimique sous forme d'espèces initiatrices (des radicaux libres ou des cations).

Pour que le photo-amorceur soit efficace, il doit présenter une forte absorption d'irradiation utilisée et les états excités doivent avoir une courte durée de vie.

IX. Le gonflement d'un réseau de polymère [19]:

IX.1 Généralités :

Le gonflement est une méthode simple qui qualifie les caractérisations élastiques des réseaux de polymères réticulés et interpénétrés. C'est l'une des propriétés qui caractérisent les gels, qui peuvent changer leur volume de façon contrôlée par l'absorption de grandes quantités de solvant allant jusqu'à 100 fois de leur taille initiale.

Le gonflement d'un réseau dépend de plusieurs paramètres comme la compatibilité et la nature chimique des composantes du mélange, la structure du réseau et la méthode de préparation. Cette étude permet d'étudier l'influence de la nature de solvant et de la densité de réticulation sur le taux de gonflement de réseau étudié.

La capacité de dispersion d'un réseau est limitée à cause des liens permanents qui existent entre les chaînes mais, ce dernier, essaiera d'absorber des quantités énormes de solvant le plus que possible.

Le gonflement d'un gel est mené en termes de pression de gonflement.

$$\pi = \pi_{osm} + \pi_{el} \quad (I.1)$$

- π_{osm} Caractérise la pression osmotique qui emporte les molécules de solvant à l'intérieur du réseau.

- π_{el} Définit la pression élastique responsable de la déformation du réseau et agit contre le gonflement.

IX.2 Degré de gonflement :

Lorsque le réseau de polymère est plongé dans un excès de bon solvant, il commence à gonfler par la diffusion de solution à l'intérieur jusqu'à atteindre l'équilibre de gonflement et les forces élastiques dans les chaînes s'équilibrent avec la pression extérieure.

Un état de gonflement est caractérisé par un taux de gonflement qui augmente lorsque le gel absorbe le solvant. Il peut être employé pour évaluer la masse molaire entre les points de réticulation et ainsi la caractérisation de nombre de monomère entre ces points.

Le taux de gonflement d'un réseau de polymère est donné par la relation suivante :

$$Q = \frac{V_f}{V_i} \quad (I.2)$$

Où

V_i : est le volume initiale à l'état sec.

V_f : est le volume finale à l'état gonflé.

X. Techniques des caractérisations des polymères :**X.1 La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) :****X.1.1 Généralités :**

La spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier est une technique permettant de donner le spectre d'absorption, d'émission et de diffusion d'un échantillon (solide, liquide ou gaz).

Cette technique présente plusieurs avantages parmi lesquels :

- Elle permet mesurer rapidement des spectres avec une excellente résolution et un bon rapport signal/bruit,
- Possibilité de couvrir les domaines du proche, moyen et lointain infrarouge avec le même spectromètre,
- Permet la réduction des rayonnements parasites et elle est utilisée pour l'étude d'excitation de basses et moyennes énergies (les excitations rotationnelles et vibrationnelles).
- Elle permet également d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques d'un matériau et la conversion des monomères par la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, et de suivre la cinétique pour déterminer le temps nécessaire de polymérisation.

L'évènement que l'on détecte expérimentalement en spectroscopie infrarouge est l'absorption d'un photon par la macromolécule initialement à l'état fondamental.

Un spectre infrarouge est donc constitué par le tracé de l'absorbance qui, étant exprimé par la loi de Beer Lambert suivante :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \varepsilon * l * c \quad (\text{I.3})$$

Où

A : L'absorbance. I_0 : Intensité incidente. I_t : Intensité transmise par l'échantillon.

ε : Coefficient d'extinction molaire ($\text{l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$).

l : L'épaisseur de la cuve (cm).

c : Concentration des espèces absorbantes (mol/l).

X.1.2 Principe :

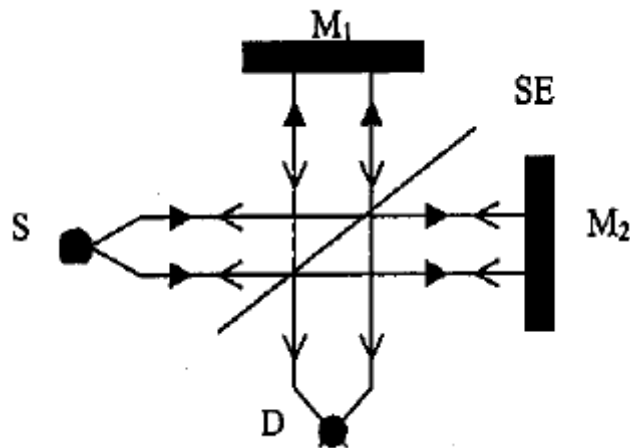


Figure I.8 : Représentation schématique de l'interféromètre de Michelson.

Cette technique consiste en l'absorption d'un rayonnement infrarouge envoyé sur le matériau à analyser par un spectromètre à transformé de Fourier dans le domaine 400 à 4000 cm^{-1} . Lorsque cette énergie est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, on enregistre une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise quand elle absorbe le rayonnement.

L'interféromètre de Michelson consiste en 2 miroirs et une séparatrice. Lorsque le rayon lumineux entre dans l'interféromètre, il atteint la séparatrice (SE) à 45° d'angle qui laisse 50% du rayonnement passer vers un miroir fixe M_1 et l'autre 50% vers un miroir mobile M_2 . Les deux faisceaux se recombinaient et on obtient un faisceau modulé qui est réfléchi par les deux miroirs vers l'échantillon, ensuite le faisceau arrive sur le détecteur pour le signal détecté se transforme en un spectre infrarouge par l'opération mathématique transformée de Fourier.

X.2 L'analyse enthalpique différentielle DSC :

X.2.1 Généralités :

L'analyse calorimétrique différentielle est une technique permettant de déterminer les caractéristiques thermiques des matériaux et ainsi la variation du flux thermique émis ou reçu par un échantillon lorsque sa température augmente ou diminue à une vitesse choisie.

Cette méthode sert à étudier les transitions thermiques d'un polymère comme :

- La température de transition vitreuse (T_g).
- La température et l'enthalpie de fusion et de cristallisation (T_f , ΔH_f , T_c , ΔH_c).
- L'enthalpie de réaction (ΔH_r).
- La chaleur spécifique (C_p) et capacité calorifique.
- Le degré et vitesse de polymérisation et réticulation.
- La stabilité de l'oxydation...etc.

X.2.2 Principe :

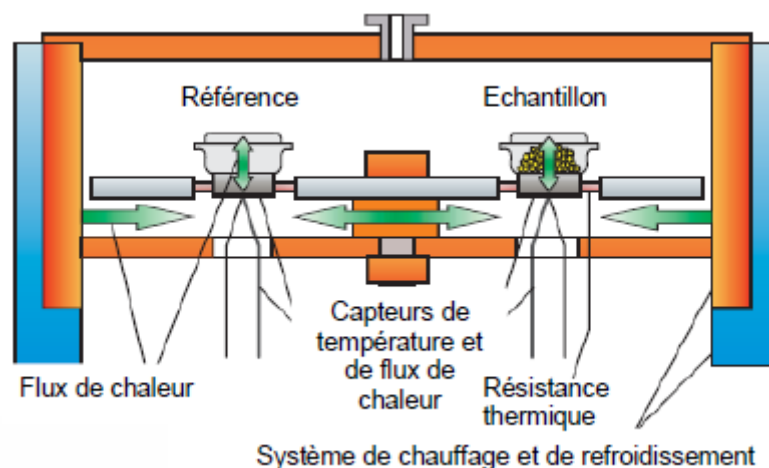


Figure I.9 : Représentation schématique d'analyse calorimétrique différentielle.

Dans le four où se trouvent deux cellules de mesures en platine, sur les deux se place des capsules en aluminium, l'une des deux contenant l'échantillon et l'autre vide. Puis on impose un programme de température contrôlée dans chacune des deux cellules de manière à ce qu'elles suivent une rampe constante. Les résultats de la différence de la température entre l'échantillon et la référence sont détectés et convertis en flux de chaleur par l'ordinateur qui est lié avec les deux cellules par des thermocouples.

X.2.3 La courbe DSC :

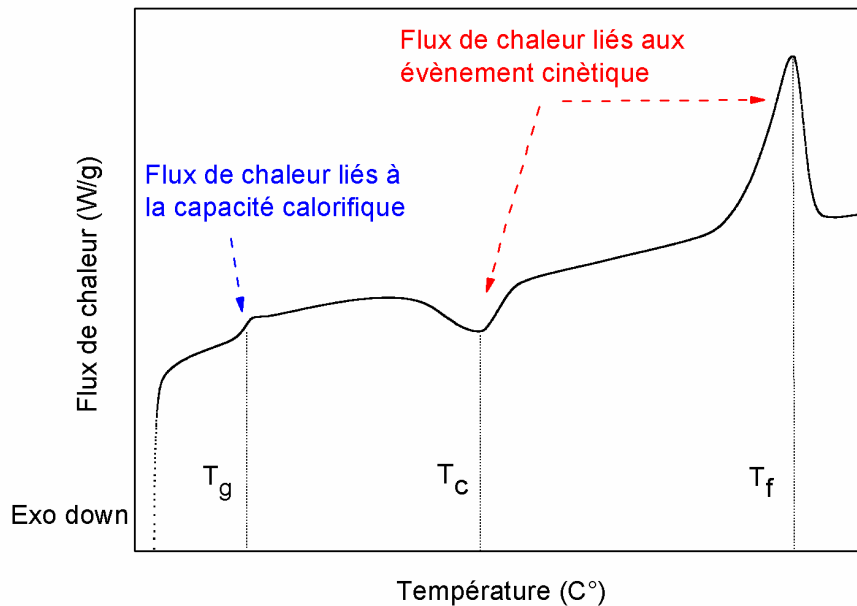


Figure I.10 : La courbe générale obtenue par DSC

La courbe donnée par la DSC dans le cas de polymère cristallin montre trois transitions thermiques. Par contre, dans le cas d'un polymère amorphe où les chaînes ne sont pas arrangées, il ne montre ni cristallisation ni fusion juste la transition vitreuse.

- La zone de transition vitreuse correspond à la zone de température entre le domaine vitreux et le domaine caoutchoutique.
- La cristallisation est une transition qui dépend de la cinétique de la transformation des chaînes désordonnées à des arrangements très ordonnés sous forme de cristaux.
- La fusion est une transition de premier ordre qui a lieu à une température relativement bien définie. Elle se produit dans le polymère cristallin et représente le passage des chaînes de polymère d'un état cristallin ordonné à un état liquide désordonné.

X.3 L'analyse thermogravimétrique :

X.3.1 Généralités :

L'analyse thermogravimétrique est une technique qui permet de mesurer la variation de la masse avec sa dérivée d'un matériau en fonction de la température ou du temps et la détermination des vies de produit, ainsi d'avoir les effets et les températures de décomposition thermique, de réduction, d'évaporation, sublimation,...etc., et de doser certains composés

volatils dans un échantillon. L'émission de substances volatiles se traduit par la dégradation thermique des matériaux qui apporte des informations intéressantes sur le mécanisme de dégradation et peut être utilisé sur le plan analytique.

X.3.2 Principe :

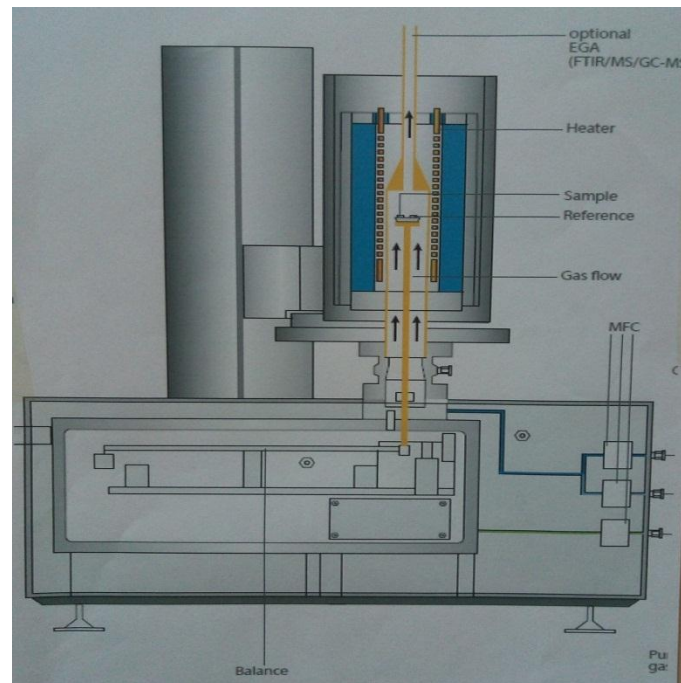


Figure I.11 : Représentation schématique de dispositif d'analyse thermogravimétrique.

Des échantillons de petites masses sont mis dans un creuset qui est placé dans un four où l'analyse peut être réalisée en milieu inerte (N_2 ou Ar), milieu oxydant (O_2), l'air ou sous vide, avec un programme de température contrôlée et une vitesse de chauffe fixée.

L'analyse thermogravimétrique peut être couplé à :

- Une DSC par un thermocouple est situé en dessous du creuset de référence et de mesure pour savoir si les pertes de masse sont associées à des phénomènes endothermique, exothermique ou athermiques.
- Un chromatographe à phase gazeuse (GC) et / ou un spectromètre de masse (MS) pour identifier les composés qui ont été entraînés dans le gaz porteur au cours de l'expérience.
- Un système Wetsys qui est un générateur d'humidité pour le gaz de balayage.

La courbe générale obtenue par l'analyse thermogravimétrique illustrée dans la figure suivante :

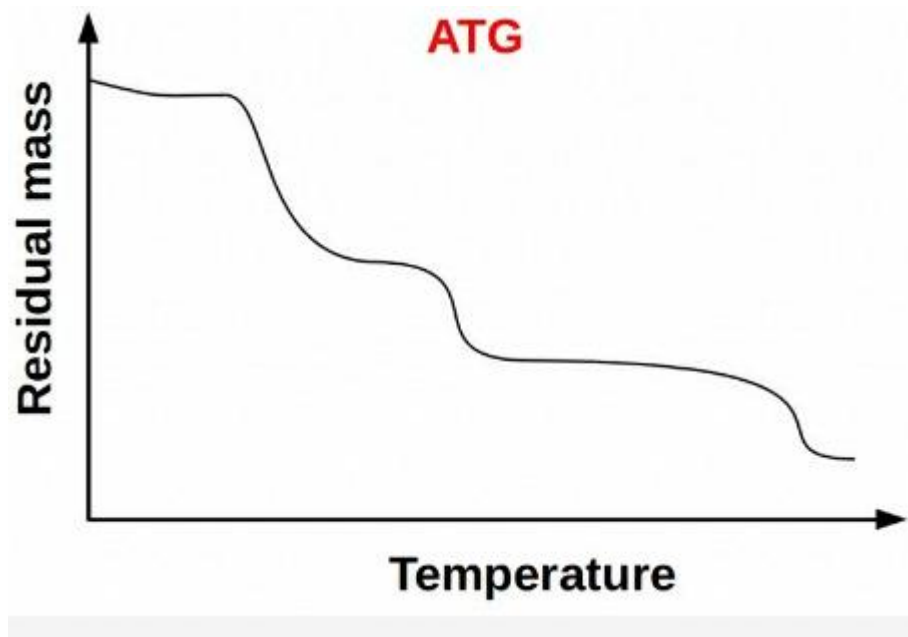
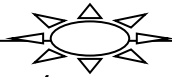


Figure I.12 : La courbe générale obtenue par L'ATG

CHAPITRE II



Synthèse et caractérisation

des Homo-IPNs

I. Introduction:

Notre but étant de synthétiser des Homo-réseaux interpénétrés de polymère à base d'acrylates et de déterminer les différentes propriétés physiques de ces réseaux et de pouvoir comparer nos résultats avec d'autres résultats disponibles. Pour cela, dans ce chapitre nous allons présenter les différents matériaux (monomères) et la technique utilisée pour préparer les échantillons, ainsi que les différentes techniques de caractérisations qui sont utilisés pour caractériser nos systèmes.

II. Généralités sur les acrylates :**II.1 Définition [20] :**

Les acrylates sont des polymères composés de monomères acryliques qui sont des esters où ils contiennent des groupes vinyles, ou des méthacrylates qui possèdent un groupement méthyle.

II.2 Les propriétés de polyacrylates [21] :

Les polyacrylates possèdent plusieurs propriétés physiques, mécaniques, optiques, thermiques, électriques...etc., on peut les citer dans le tableau suivant :

Tableau II.1 : Différents propriétés des polyacrylates.

Les propriétés des polyacrylates	
La densité moyenne	1.18
Indice de réfraction	1.493
Pourcentage d'absorption d'eau à 20C°	0.25%
Pourcentage de retrait	1.9% à 2%
Contrainte à la rupture en traction	65 à 75 MPa
Contrainte à la rupture en cisaillement	70 à 80 MPa
La transparence	92%
Le point de transition vitreuse	Vers 105 C°
La température maximale d'utilisation	Entre 80 C° et 90 C°
Tension de claquage dans l'air	13000 à 15000 V/mm
Permittivité relative	à 60 HZ : 3.6 , à 10 ⁶ HZ : 2.6

II.3 Les applications des acrylates [3] :

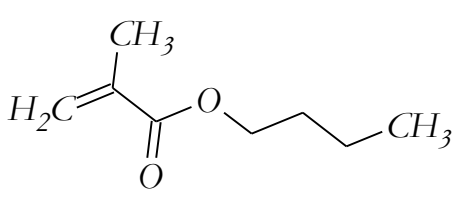
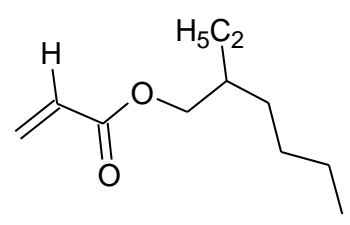
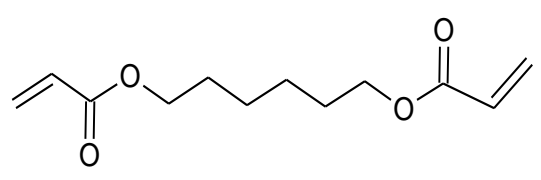
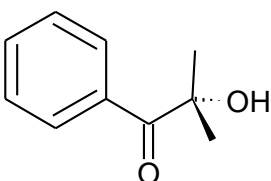
Les acrylates sont utilisés dans un large domaine d'application comme : le bâtiment en particulier on citera (l'éclairage), les loisirs, les fibres optiques, les produits de sanitaire, l'automobile, les lentilles, les épiscopes, le biomédical, l'aéronautique, l'éclairage, l'art dentaire, l'art graphique, les revêtements, les colles et adhésifs, les plastiques...etc.

III. Les produits utilisés :

Notre choix s'est porté sur des monomères acryliques monofonctionnels différents qui sont le *2-Ethyl-Hexyl-Acrylate* (EHA) et le *n-Butyl-Acrylate* (n-ABu) de chez Aldrich à une pureté 98% et 99% respectivement. Le monomère difonctionnel *1.6-Hexanediol diacrylate* (HDDA) sera utilisé comme agent réticulant et le photo-amorceur sera le *2-hydroxy 2-méthylpropiophénone* (DAROCUR 1173).

Les formules chimiques des constituants sont présentées dans le tableau (II.2).

Tableau II.2 : Matériaux utilisés pour la synthèse des réseaux interpénétrés de polymères.

Réseau PABU	Réseau PEHA
<p><u>Monomère n-butyl-acrylate :</u></p> 	<p><u>Monomère 2-Ethyl Hexyl acrylate :</u></p> 
<p><u>1.6-Hexanediol diacrylate (HDDA) :</u></p> 	
<p><u>2-hydroxy 2-méthylpropiophénone (DAROCUR 1173) :</u></p> 	

IV. Le dispositif de photo-polymérisation utilisé lors de l'étude :

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé pour obtenir des réseaux de polymère est constitué de deux éléments principaux qui sont :

❖ La chambre réactionnelle ou la chambre de polymérisation qui est un boîtier en verre recouvert d'une autre plaque en verre (Figure II.1.b). Pour réaliser la polymérisation radicalaire il est nécessaire que cette chambre devienne un milieu inerte par la circulation d'un flux d'azote à l'aide de deux tuyaux en téflon, car cette polymérisation étant sensible à la présence d'oxygène dans le milieu réactionnel.

Dans la chambre de polymérisation on place un porte-échantillon en téflon (Figure II.1.a). C'est un moule démontable et cylindrique qui nous permet d'avoir l'échantillon sous forme de pastille.

❖ La source lumineuse est l'élément essentiel de notre dispositif UV et est utilisée pour recevoir la chambre réactionnelle (Figure II.2). La source que nous avons utilisé est constituée d'une lampe statique de type « Philips TL08 » ayant une intensité de $I_0=1.5 \text{ mW/cm}^2$ et une longueur d'onde caractéristique $\lambda=365 \text{ nm}$.

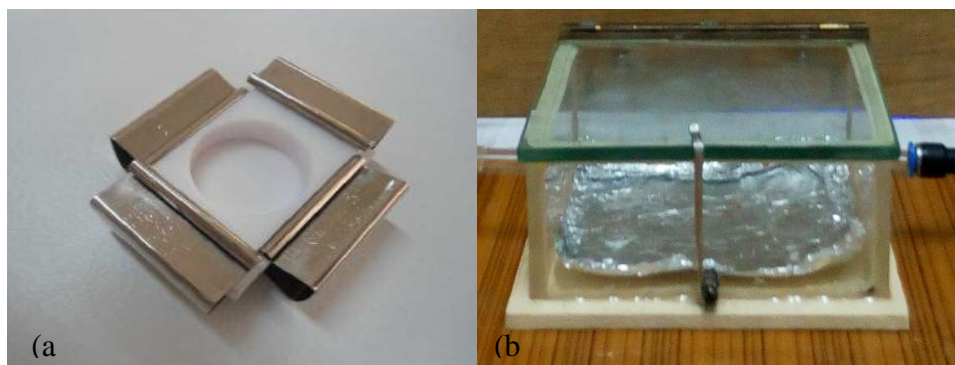


Figure II.1: (a) le moule en téflon, (b) la chambre réactionnelle.



Figure II.2: Dispositif de photo polymérisation UV.

V. Synthèse des réseaux de polymère (PolyEHA et PolyABu) :

Pour élaborer nos réseaux H-IPNs, nous devons tout d'abord synthétiser les réseaux de polymère seuls, et pour cela nous avons opté pour la méthodologie suivante:

V.1 La préparation des solutions réactives :

La première étape de la synthèse de nos échantillons est la préparation des solutions réactives. Dans le cas de notre étude, nous avons préparé deux solutions réactives différentes chacune d'elles contenant respectivement 99%, 0.5% et 0.5% de mélange de monomère, d'agent réticulant et de photo amorceur. Les masses utilisées sont illustrés dans le tableau II.3.

Tableau II.3: Les masses des produits utilisés.

Les mélanges	Les monomères	% en masse	La masse (g)
Mélange 1	n-EHA	99	14.85
	HDDA	0.5	0.075
	Darocur-1173	0.5	0.075
Mélange 2	n-ABu	99	14.85
	HDDA	0.5	0.075
	Darocur-1173	0.5	0.075

Etant donné que les monomères n-ABu et n-EHA sont liquides à température ambiante, nous avons réalisé cette synthèse en masse, c'est-à-dire sans l'ajout de solvant. La pesée des trois composantes a été faite à l'aide d'une balance électrique (Item PA214) avec une incertitude de 10^{-4} g (Figure II.3.a) dans une salle de très faible luminosité afin d'éviter tout risque de dégradation du photo-amorceur et des fonctions acryliques. Enfin, les solutions obtenues sont mises dans des piluliers (Figure II.3.b) qui sont placés dans un agitateur magnétique (Figure II.3.c) pour une période de 24h pour être complètement homogènes.

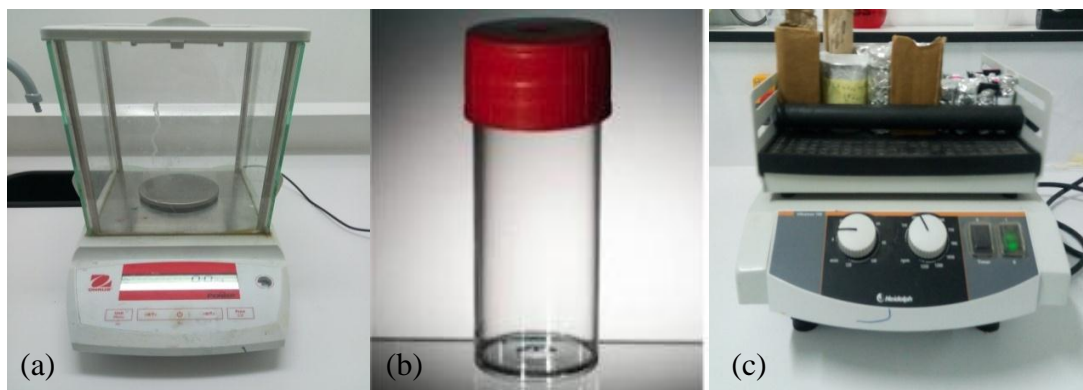


Figure II.3 : Dispositifs utilisé pour la préparation des mélanges, (a) balance électrique, (b) un pilulier, (c) agitateur magnétique.

V.2 La polymérisation :

Après la préparation des solutions réactives il est nécessaire de les polymériser pour obtenir des réseaux de PolyEHA et PolyABu sous forme de pastilles. On verse une quantité de 100mg environ à partir des mélanges préparés dans des moules en téflon, on place ces moules dans une enceinte en verre où circule un flux d'azote pour éviter l'inhibition des processus radicalaire provoqué par l'oxygène. Puis cette chambre réactionnelle est placée dans le dispositif utilisé spécialement pour la polymérisation qui contient la lampe UV de longueur d'onde 365 nm où se produiront les réactions radicalaires de polymérisation et de réticulation c'est-à-dire des liaisons entre les chaînes macromoléculaires sont créés et l'échantillon qui était liquide au départ se transforme en un réseau tridimensionnel qui est un matériau polymère insoluble et transparent appelé élastomère. Le temps nécessaire pour effectuer cette polymérisation est 30 min pour assurer une conversion totale du monomère.

La synthèse des réseaux de polymère est illustrée dans la figure suivante :

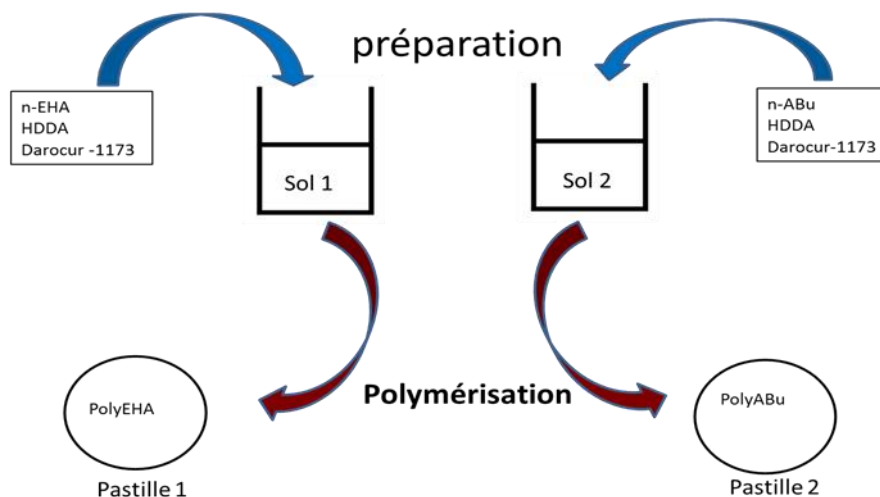


Figure II.4: Méthode suivie pour la synthèse des réseaux de polymère.

VI. Synthèse des Homo-réseaux interpénétrés de polymères :

Après la synthèse de PolyEHA et PolyABu, les pastilles obtenues sont mises dans un excès de solution réactive contenant le même monomère de départ pendant une période suffisamment longue pour atteindre l'équilibre de gonflement, après équilibre les pastilles gonflées seront polymérisées par le même dispositif précédant pour obtenir des pastilles d'Homo-réseaux interpénétrés de polymères (H-IPNs) sous forme cylindriques et transparents (Figure II.5).

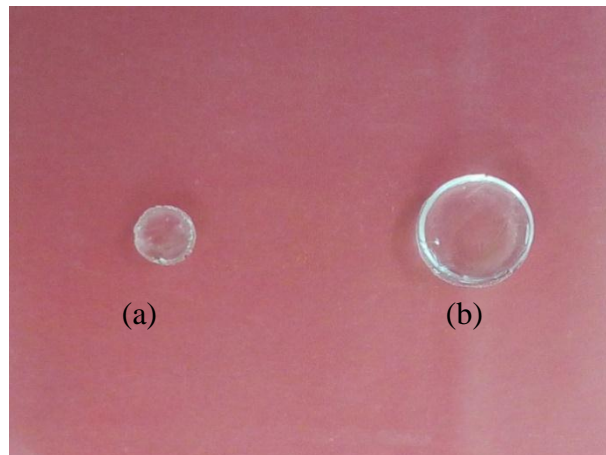


Figure II.5 : Les pastilles obtenues : (a) réseau de polymère, (b) Homo-réseau interpénétré de polymère.

En résumé la méthodologie suivie pour élaborer nos échantillons dans la figure suivante :

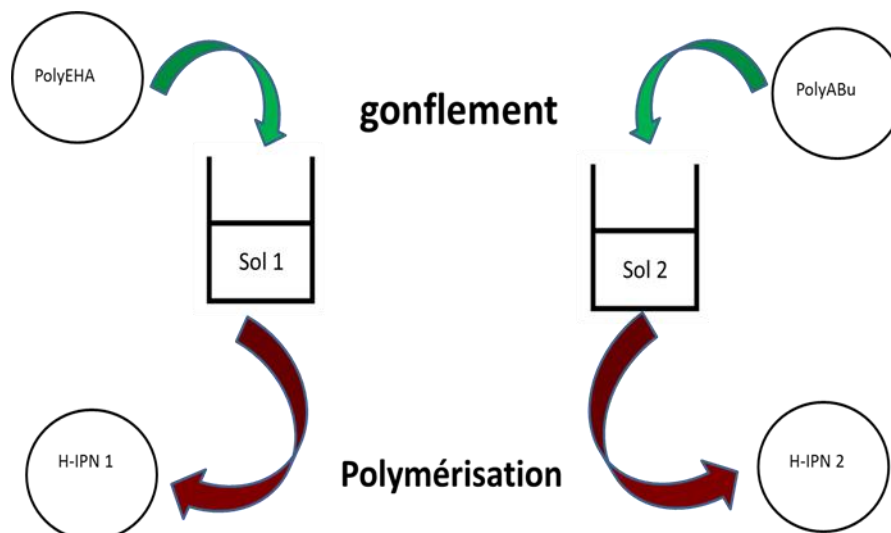


Figure II.6 : La méthodologie suivie pour synthétiser les Homo-réseaux interpénétrés de polymère.

VII. Caractérisation par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

VII.1 Définition et principe :

Le terme « spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier » vient du fait qu'il est nécessaire de passer par la transformation de Fourier qui est un outil mathématique pour le traitement des fonctions et la conversion des données brutes en un réel résultat spectral. C'est une technique de caractérisation des polymères employée pour mesurer le degré

d'avancement d'une polymérisation et le taux de conversion de polymérisation, la détermination des bandes caractéristiques et identifier les modifications chimiques des systèmes polymères.

L'appareil de mesure de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Agilent Cary 640 à ATR) disponible dans notre laboratoire, est basé sur les ondes infrarouges. Ces ondes qui varient de 400 à 4000 cm^{-1} (2.5 à $25\mu\text{m}$) traversent l'échantillon à analyser sous forme d'un solide, liquide visqueux ou film. Le signal détecté des longueurs d'ondes absorbés et les intensités de l'absorption apparait comme un interférogramme qui sera converti en un spectre infrarouge en faisant recours aux opérateurs de transformée de Fourier.



Figure II.7 : Dispositif Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

VII.2 Spectre infrarouge des mélanges utilisés :

Avant de suivre la cinétique de polymérisation de nos systèmes, nous allons effectuer une analyse par spectroscopie infrarouge des mélanges utilisés. Les signaux détectés sont illustrés dans les figures II.8 et II.9, et dans le tableau II.4 nous avons présenté les principales bandes de vibration et leur descriptions pour les spectres correspondent aux produits initiaux.

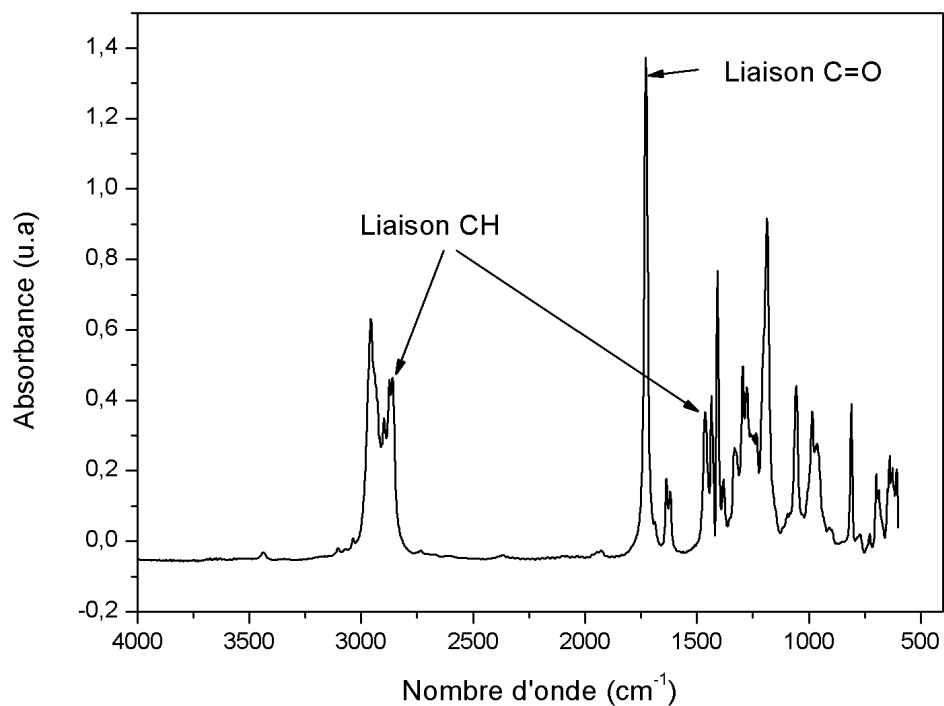


Figure II.8 : Spectre infrarouge du mélange n-EHA/0.5% HDDA.

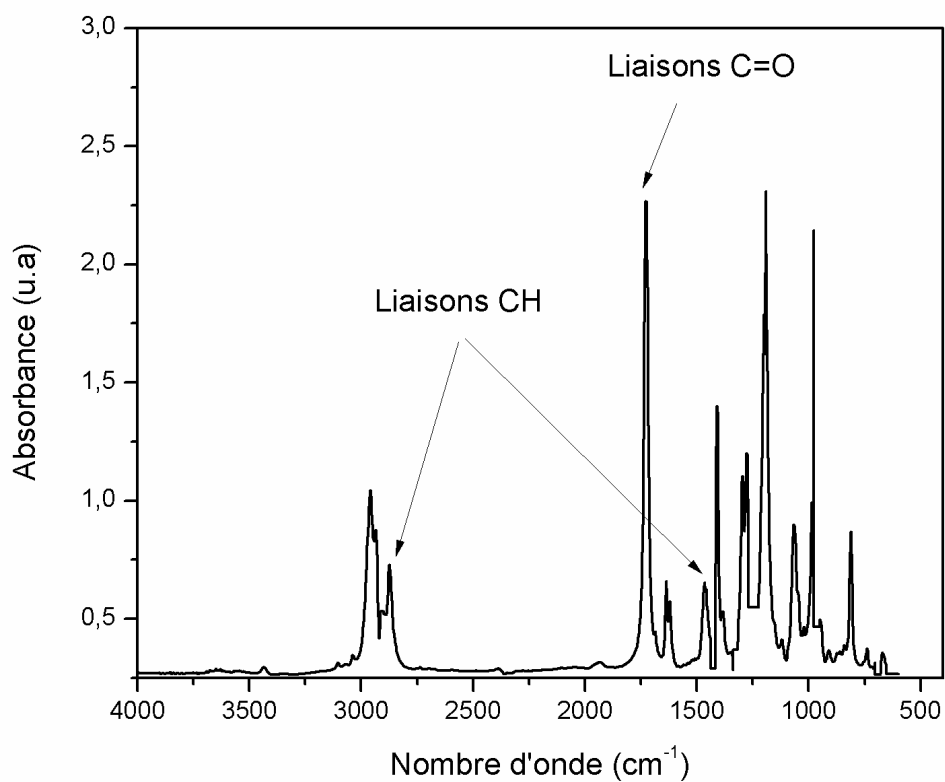


Figure II.9 : Spectre infrarouge du mélange n-ABu/0.5% HDDA.

Tableau II.4 : Les principales bandes d'absorption pour tous les mélanges [22].

ν (cm⁻¹)	Nom	Description des vibrations
3400	ν OH	Elongation d'O-H
2970	ν_{asym} CH ₃	Elongation asymétrique du CH ₃
2920	ν_{asym} CH ₂	Elongation asymétrique du CH ₂
2860	ν_{sym} CH ₂	Elongation symétrique du CH ₂
2226	ν C \equiv N	Elongation du C \equiv N
1730	ν C=O	Elongation du C=O acrylique
1605	C=C-C	Elongation de =CH du phényle
1410	δ_{asym} C-H	Déformation dans le plan de vinyle
1300 - 1200	ν_{asym} C=C=O et C=O	Elongation du CO et asymétrique du CCO acrylique
1060	ν C-C	Elongation du squelette C-C torsion du CH ₂ déformation du CH et balancement du CH ₂
985	δ C=O	Déformation hors du plan
1637 - 810	ν C=C	Elongation de l'acrylate

VII.3 suivi de la cinétique de polymérisation :

Dans notre étude nous utilisons des monomères acryliques à chaîne carbonée pour cela, et pour le suivi de la cinétique de polymérisation, nous suivrons l'évolution des deux bandes d'absorption représentant les doubles liaisons acryliques situées à 810 et 1637 cm^{-1} .

VII.3.1 Cas du réseau PolyEHA :

Les figures II.10 et II.11 représentent les spectres infrarouges de la cinétique de polymérisation de systèmes PolyEHA/0.5% HDDA pour les bandes d'absorption des doubles liaisons acryliques situées à 810 et 1635 cm^{-1} . On observe qu'il y a une diminution de l'absorbance en fonction du temps sous l'effet de rayonnement UV.

Cette diminution explique la formation d'un réseau de polymère par une polymérisation radicalaire dépendante du temps qui se termine par la conversion quasi totale de tous les monomères.

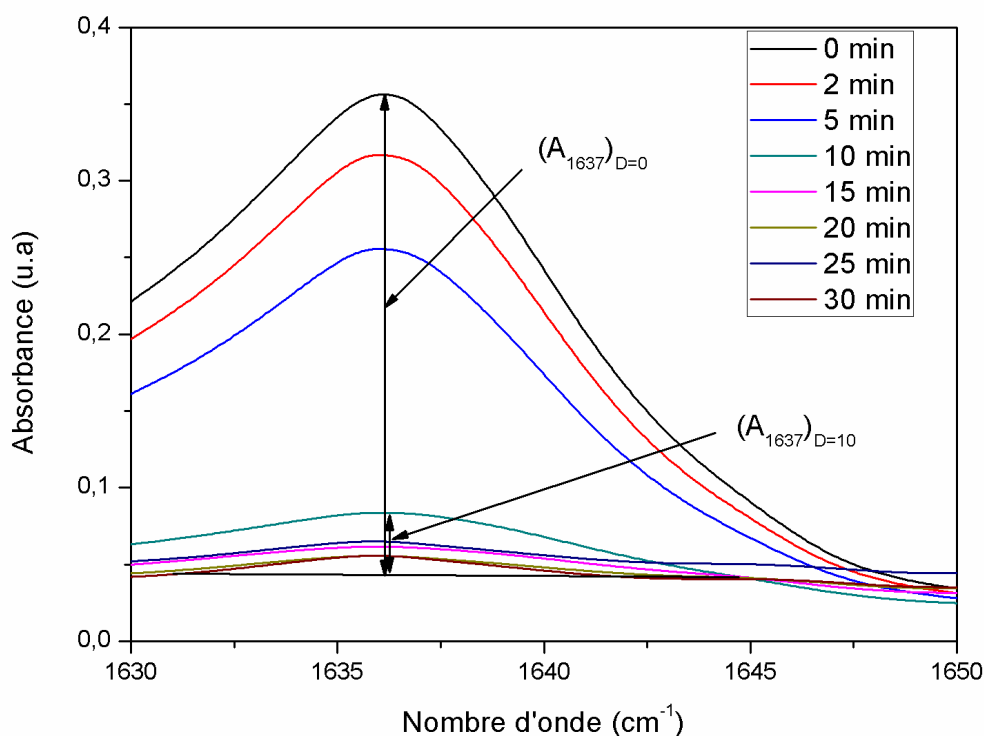


Figure II.10 : Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation de réseau PolyEHA dans la bande 1637 cm^{-1} .

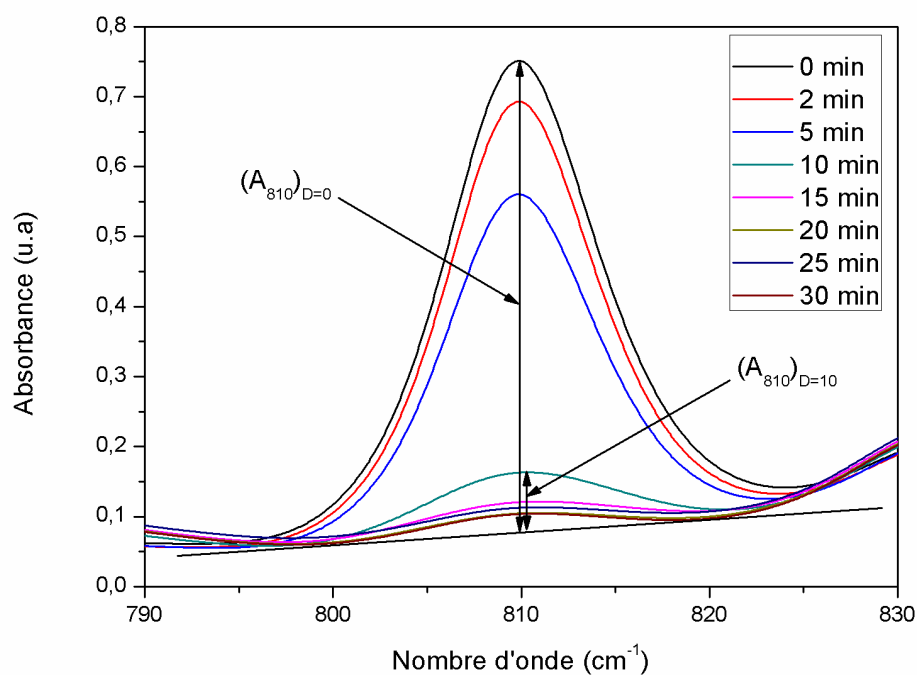


Figure II.11 : Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation de réseau PolyEHA dans la bande 810 cm^{-1} .

VII.3.2 Cas du réseau PolyABu :

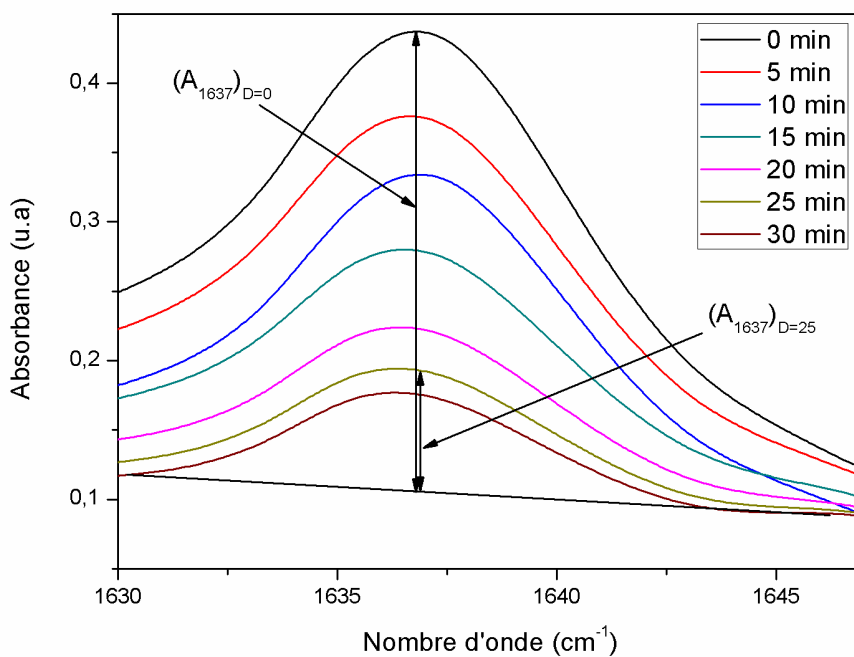


Figure II.12 : Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation de réseau PolyABu dans la bande 1637 cm^{-1} .

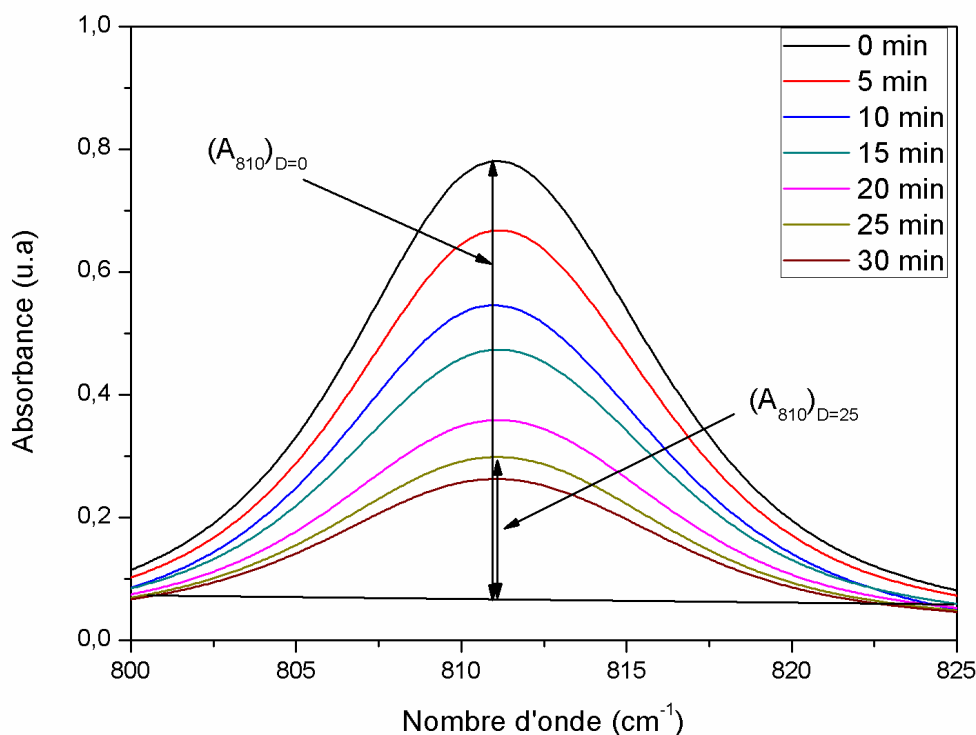


Figure II.13 : Spectre infrarouge de la cinétique de polymérisation de réseau PolyABu dans la bande 810 cm^{-1} .

Dans les figures II.12 et II.3 nous avons représenté les bandes d'absorption des doubles liaisons acryliques situées à 810 et 1635 cm^{-1} et ceci pour pouvoir déterminer les spectres infrarouge de la cinétique de polymérisation du réseau PolyABu /0.5% HDDA. On remarque clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps qui explique la conversion des monomères en réseau de polymère.

VII.3.3 Le taux de conversion :

Le taux de conversion est calculé par la relation suivante (Beer-Lambert):

$$C(\%) = 100 \times \left(1 - \frac{(A_{\lambda})(D)}{(A_{\lambda})(D=0)} \right) \quad (\text{II.1})$$

Où :

A : est l'absorbance.

λ : est la longueur d'onde de l'espèce.

D : la dose appliquée.

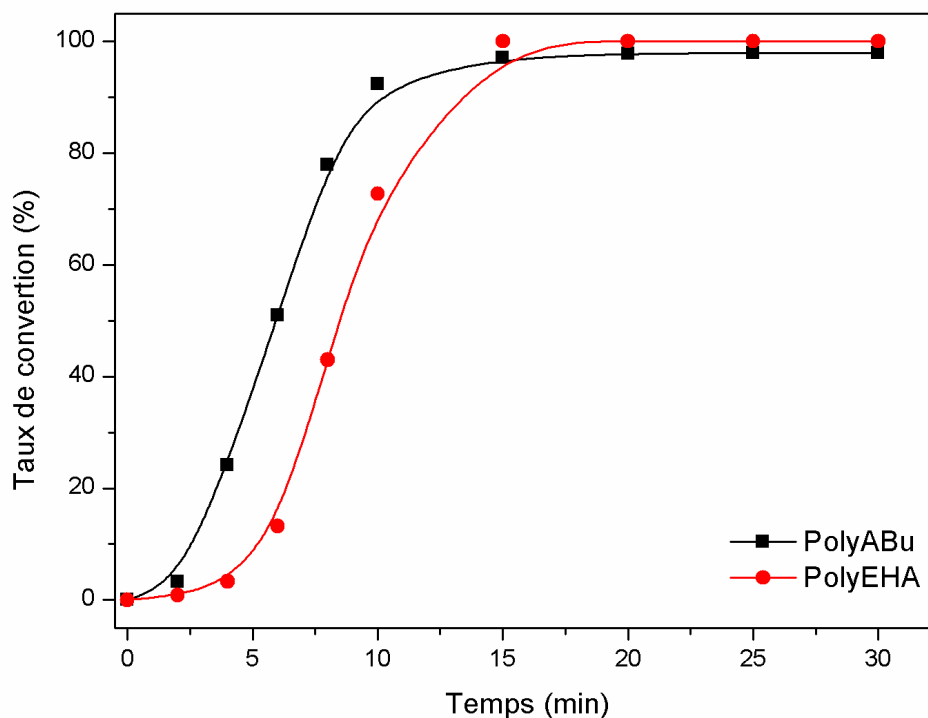


Figure II.14 : Taux de conversions des réseaux de polymères PolyEHA et PolyABu en fonction du temps.

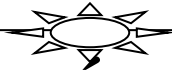
Dans la figure II.14 nous avons représentés les taux de conversion des deux réseaux de polymère PolyEHA et PolyABu obtenus lors de l'étude de cinétique de polymérisation par la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier. On observe que la conversion du PolyABu est plus rapide que celle du PolyEHA mais ce dernier assure une bonne valeur de taux de conversion.

VIII. Conclusion :

Dans ce chapitre nous avons présenté la méthodologie suivie pour la synthèse des réseaux de polymères et des H-IPNs à base des monomères acryliques par la méthode de photopolymérisation sous irradiation UV.

Les résultats obtenus de la cinétique de polymérisation par la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier montre que la technique de polymérisation choisie assure une bonne conversion des fonctions acryliques trouvés dans les mélanges initiales.

CHAPITRE III



Gonflement des réseaux de polymères

I. Introduction :

Les gels sont des réseaux polymériques qui peuvent être caractérisés par le phénomène de gonflement. Ils peuvent absorber des quantités énormes de solvant allant jusqu'à 1000 fois leurs tailles initiales, et selon leurs propriétés physico-chimiques et leur environnement ils peuvent changer leurs volumes de façon contrôlée.

Dans ce chapitre nous allons détailler les résultats de gonflement obtenus lors de la synthèse des Homo-IPNs, discutée dans le chapitre précédent. En effet, la méthodologie suivie pour le gonflement des réseaux PolyEHA et PolyABu dans les deux solutions réactives contenant les mélanges en solutions et la détermination des taux de gonflements des deux réseaux seront discutés. Une exploitation théorique des résultats obtenus expérimentalement sera aussi présentée.

II. Méthodologie de gonflement :

II.1 Définition :

La cinétique de gonflement est une technique qui consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon immergé dans un solvant en fonction du temps jusqu'à l'équilibre.

Le gonflement est caractérisé par le paramètre taux de gonflement qui est exprimé en terme de pourcentage et donné par la relation suivante :

$$Q = \left(\frac{m_t - m_0}{m_0} \right) * 100 \quad (\text{III.1})$$

Où :

Q : représente le taux de gonflement (%).

m_t : est la masse de l'échantillon gonflé à un instant t (g).

m_0 : est la masse initiale de l'échantillon à l'état sec (g).

Pour faire une étude de gonflement il est nécessaire d'avoir une balance de précision et un bêcher contenant la solution réactive (Figure III.1).



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

II.2 Protocole expérimental :

Dans notre étude la méthode de gonflement consiste à peser les pastilles synthétisées des réseaux de polymères (PolyEHA ou PolyABu) à sec, puis les immerger dans un excès de solution réactive contenant le même monomère de départ à température ambiante.

Pour suivre la cinétique de gonflement de notre échantillon en fonction du temps, nous avons opté pour le protocole expérimental suivant :

- Une pesé toutes les 5 minutes pendant 30 minutes. Suivie par,
- Une pesé toutes les 10 minutes pendant 30 minutes. suivie par,
- Une pesé toutes les 15 minutes pendant 2 heures. Suivie par,
- Une pesé toutes les 30 minutes jusqu'à ce qu'on arrive à la valeur d'équilibre correspondante à la valeur limite de saturation de système étudié.

III. Résultats et interprétations :

Dans cette partie, nous allons présenter les différents résultats obtenus concernant les travaux effectués au laboratoire sur l'étude de gonflement des réseaux de polymères dans des solutions réactives.

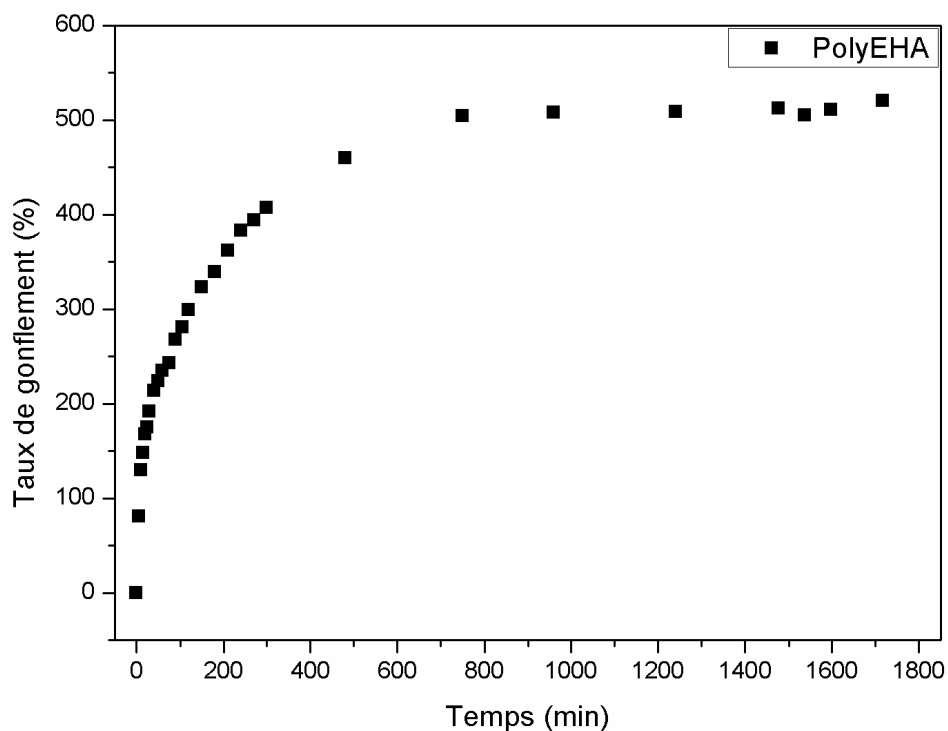
III.1 Cas du réseau de polymère PolyEHA :

Figure III.2 : Taux de gonflement du réseau PolyEHA en fonction du temps.

La figure III.2 représente le graphe expérimental obtenu à partir de l'étude de la cinétique de gonflement de réseau de polymère PolyEHA dans une solution réactive contenant le même monomère de départ (n-EHA) pendant une période de 1717 minutes. On remarque une augmentation du gonflement au début de l'expérience suivie d'un plateau caractérisé par un taux de gonflement constant avoisinant 500%, montrant que le système a atteint sa limite de saturation.

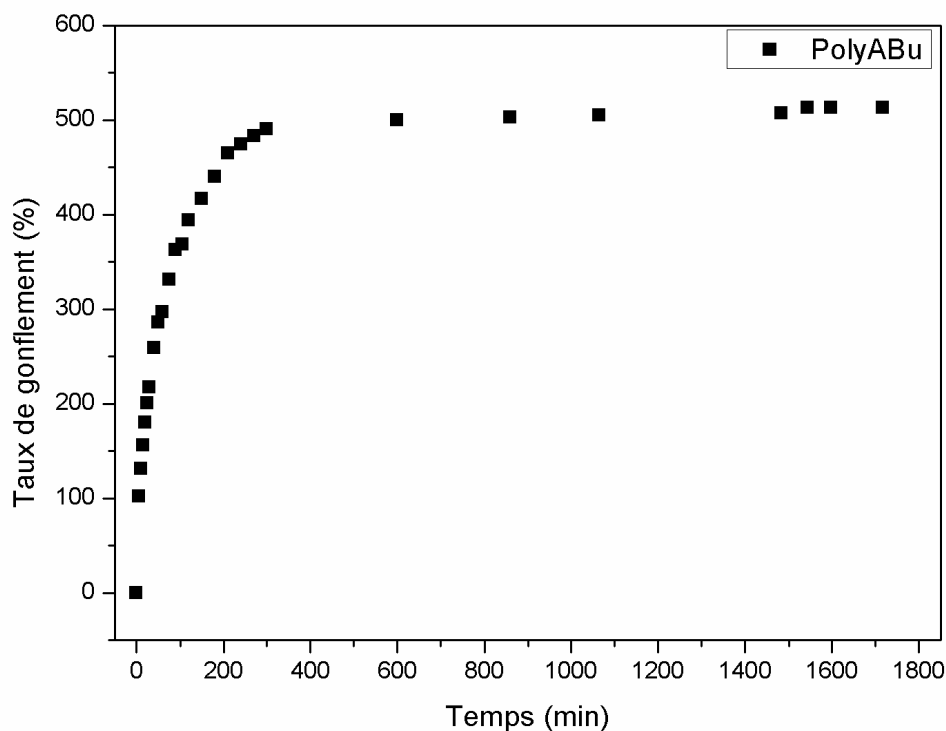
III.2 Cas du réseau de polymère PolyABu :

Figure III.3 : Taux de gonflement du réseau PolyABu en fonction du temps.

Dans la figure III.3 nous avons représenté le graphe obtenu à partir de l'étude de la cinétique de gonflement du réseau de polymère PolyABu dans une solution réactive contenant le monomère n-ABu durant une période de 1717 minutes. De même que dans le cas discuté précédemment, l'allure de cette courbe nous montre une augmentation rapide du taux de gonflement du réseau de PolyABu caractérisée par une diffusion rapide de la solution dans le réseau polymérique. Puis cette augmentation commence à diminuer au cours du temps indiquant que le réseau commence à se saturer pour enfin atteindre un taux de gonflement d'équilibre vers 500%.

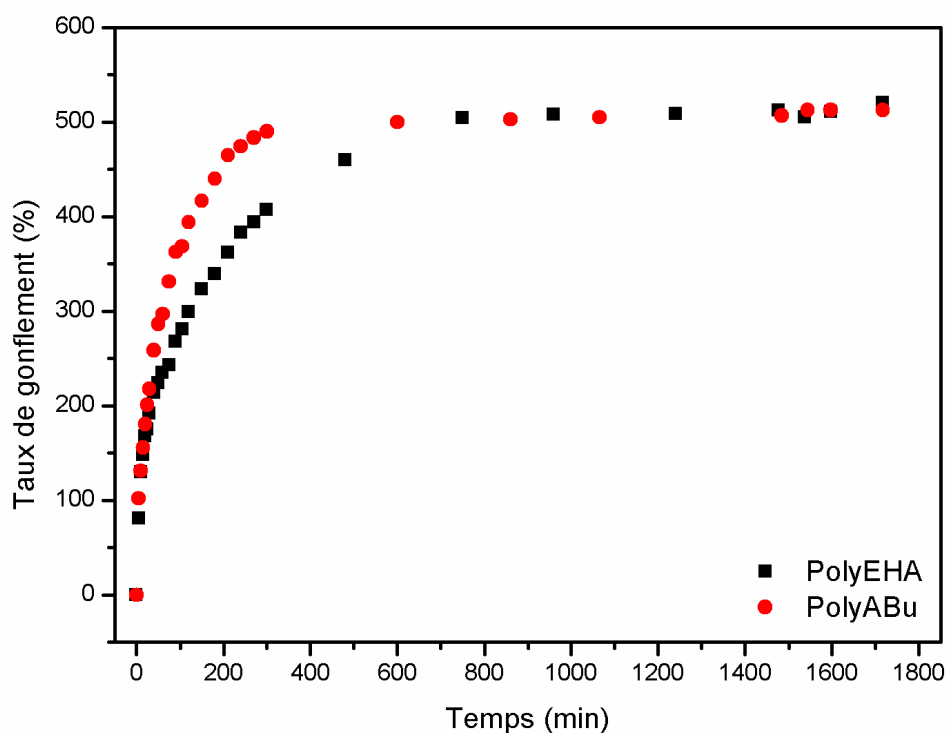
III.3 Comparaison entre les réseaux de polymères PolyEHA et PolyABu :

Figure III.4 : Taux de gonflement des polymères PolyEHA et PolyABu en fonction du temps.

La figure III.4 représente les variations du taux de gonflement obtenues à partir de la cinétique de gonflement des deux réseaux de polymères PolyEHA et PolyABu gonflés dans des solutions réactives contenant le même monomère de départ. Nous remarquons que les deux réseaux polymériques présentent pratiquement les mêmes plateaux de gonflement avoisinant les 500% pour chacun d'eux. Par contre, ces réseaux présentent des cinétiques de gonflements différentes. En effet, le réseau de polymère PolyABu montre une cinétique de gonflement très rapide en la comparant avec celle du réseau polyEHA traduite par une pente de courbe plus étroite. Ceci veut dire que le PolyABu gonfle très rapidement au début. Cette vitesse d'absorption est due principalement à la différence dans les structures chimiques des monomères n-ABu et n-EHA.

IV. Exploitation théorique :

Les aspects théoriques du gonflement des réseaux de polymère dans des solvants ont été étudiés par beaucoup de chercheurs et la littérature est riche, abondante et variée à propos de ce sujet. Pendant longtemps, la théorie de Flory [23] a été considérée comme le point de départ pour l'évaluation du degré de gonflement d'un réseau de polymère gonflé à l'équilibre dans un bon solvant. Cependant, la majorité des modèles présentés sont soit trop générales ou bien ils exigent une connaissance significative des paramètres de système et expressions différentielles complexes.

La dynamique du gonflement et du dégonflement des gels de polymères a été étudiée en détail par Tanaka et al. [24-26] qui a mis en place un formalisme théorique caractérisant la dynamique du gel. Cette procédure et les extensions de cette approche ont été largement appliquées pour décrire les résultats expérimentaux de gels de polymère immergés dans des solvants. En 1977, Tanaka [27] avait remarqué que les réseaux de Polyacrylamide gonflés dans l'eau / acétone peuvent subir d'immenses changements de volume en faisant varier la concentration des deux solvants. Ces grandes variations de volume ont été constatées dans des circonstances particulières, par exemple pour l'immersion de réseaux de polymères réticulés dans des solvants spécifiques, et ont donné lieu à diverses études menant à un grand choix d'applications pratiques.

Pour déterminer le comportement dynamique du gonflement, nous avons effectué une série d'expériences d'immersion de réseaux de polymères dans des solutions réactives (solvants), à une température ambiante. Le but était de vérifier la validité du modèle de Tanaka pour le cas de pastille sous forme de disque (Disc-shaped gel) dans notre cas (c'est-à-dire si les courbes expérimentales obtenues pour la cinétique de gonflement sont identiques à celles des courbes théoriques correspondant au modèle de Tanaka: courbe de la fonction exponentielle).

Le gonflement du réseau peut être exprimé par le rapport de gonflement en masse donné auparavant :

$$Q = \left(\frac{m_t}{m_i} \right) \quad (\text{III.2})$$

Où :

m_t est la masse du réseau contenant le solvant,

m_i est la masse du réseau polymérique à l'état sec,

L'équation de Tanaka utilisée pour les calculs théoriques est donnée par la formule suivante :

$$Q = Q_{max} - A_s \exp\left(\frac{-t}{\tau_s}\right) \quad (\text{III.3})$$

Où :

Q_{max} est le taux de gonflement à l'équilibre,

A_s est défini en tant que l'amplitude du gonflement,

τ_s est la constante du temps de gonflement

IV.1 Cas du réseau de polymère PolyEHA :

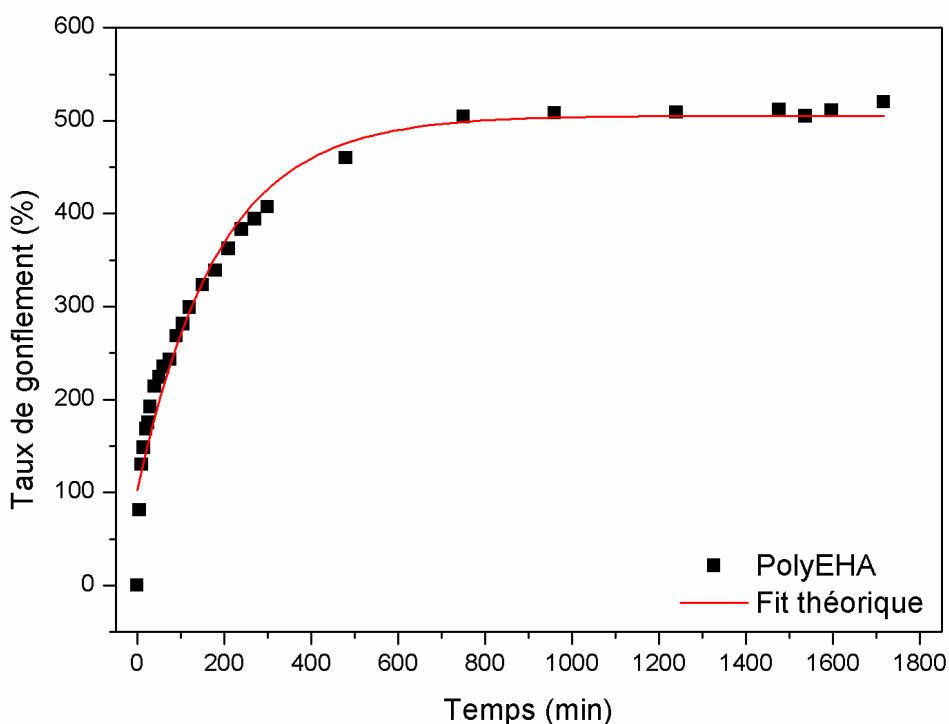


Figure III.5 : Courbe théorique obtenue pour le réseau PolyEHA gonflé dans la solution contenant le monomère n-EHA.

La figure II.5 représente la courbe théorique obtenue à partir de la courbe expérimentale de la cinétique de gonflement de réseau PolyEHA dans la solution contenant le monomère n-EHA. On observe que le modèle théorique que nous avons appliqué correspond à nos résultats expérimentaux.

Les paramètres obtenus sont représentés dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Les différents paramètres extraits à partir de l'équation de fit théorique appliqué pour le réseau PolyEHA.

	Paramètre	Valeur	Incertitude
EHA	Q_{max}	505.69407	10.09711
	A_s	-403.37687	13.99557
	τ_s	184.10996	16.74197

IV.2 Cas du réseau de polymère PolyABu :

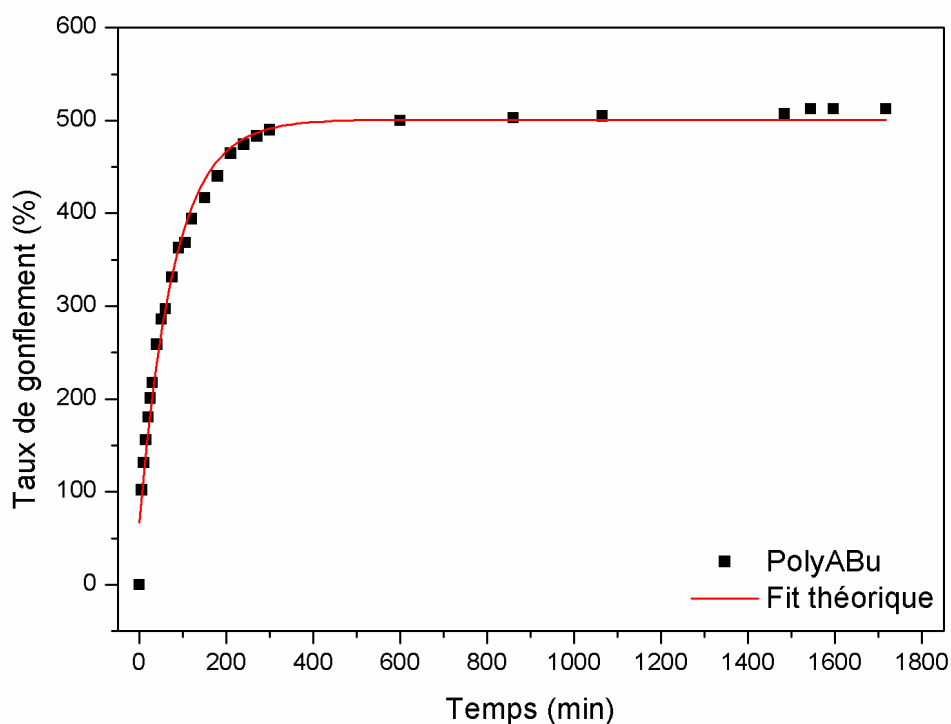


Figure III.6 : Courbe théorique obtenue pour le réseau PolyEHA gonflé dans la solution contenant le monomère n-EHA.

Dans la figure III.6 nous avons représentés la courbe théorique obtenue à partir de la courbe expérimentale de la cinétique de gonflement de réseau PolyABu dans la solution contenant le monomère n-ABu. Dans ce cas on remarque qu'on a une bonne corrélation entre la théorie et l'expérience, ce qui montre que les résultats expérimentaux obtenues sont des bons résultats. L'allure de la courbe donne des paramètres qui sont illustrés dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Les différents paramètres extraits à partir de l'équation de fit théorique appliqué pour le réseau PolyABu.

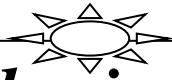
	Paramètre	Valeur	Incertitude
ABu	Q_{max}	501.08261	5.97772
	A_s	-434.42732	10.52691
	τ_s	78.4279	4.77803

V. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté une étude expérimentale de la cinétique de gonflement de deux réseaux de polymères dans des solutions réactives contenant le même monomère de départ, ainsi qu'une étude théorique des courbes de taux de gonflement de ces systèmes.

L'analyse quantitative des taux de gonflement des réseaux étudiés montre que la cinétique de gonflement de réseau PolyABu est plus rapide et courte par rapport à celle du PolyEHA, ainsi que le modèle théorique appliqué correspond aux résultats expérimentaux.

CHAPITRE IV



*Etude thermophysique des réseaux de
polymères*

I. Introduction :

Après la synthèse de nos systèmes réseaux de polymères et homo-réseaux interpénétrés de polymères nous allons présenter dans ce chapitre, les résultats de caractérisation et d'étude de propriétés thermophysiques par le dispositif de mesure pour l'analyse enthalpique différentielle (DSC) et dispositif de l'analyse thermogravimétrique ATG.

II. Etude thermophysique par analyse enthalpique différentielle (AED) :

II.1 Définition et principe :

L'analyse enthalpique différentielle (AED) ou Differential Scanning Calorimetry (DSC) est une technique utilisée pour la détermination des changements de chaleur spécifique comme la transition vitreuse d'un polymère et fournis des informations quantitatives et qualitatives sur les transformations physiques et chimiques comme l'analyse de la pureté d'un produit, mesure de capacité calorifique, et permet de détecter les processus endothermiques (fusion d'un échantillon, transition de phase...) ou exothermique (cristallisation d'un polymère, décomposition, polymérisation...). Cette technique est basée sur la mesure des variations de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à celle apportée à un corps de référence inerte.

Le dispositif de mesure pour l'analyse enthalpique différentielle (DSC Q2000), disponible dans notre laboratoire, est constitué d'un calorimètre classique TA instrument équipé d'un générateur de refroidissement d'azote FDGSi et un ordinateur comme illustré dans la figure IV.1.



Figure IV.1 : Dispositif de mesure pour l'analyse enthalpique différentielle (DSC Q2000).

II.2 Procédure d'étude des propriétés thermophysiques :

Dans cette section, nous allons présenter la méthodologie suivie pour l'étude des propriétés thermiques des différents échantillons; des petites masses de 5 à 10 mg environ de chaque échantillon sont mises dans un creuset en aluminium et placées dans un four à l'intérieur duquel se trouve deux cellules qui mesurent et transmettent le flux de chaleur nécessaire pour maintenir la coupelle échantillon et la coupelle vide à la même température, puis en imposant un programme de température contrôlée de -90 °C à 50 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min sous un flux d'azote gazeux, et les résultats obtenus sont détectés par l'ordinateur.

Cette procédure est répétée pour les différents échantillons synthétisés dans le cadre de cette étude : deux réseaux de polymère et deux homo-réseaux interpénétrés de polymères.

II.3 Cas du réseau de polymère PolyEHA :

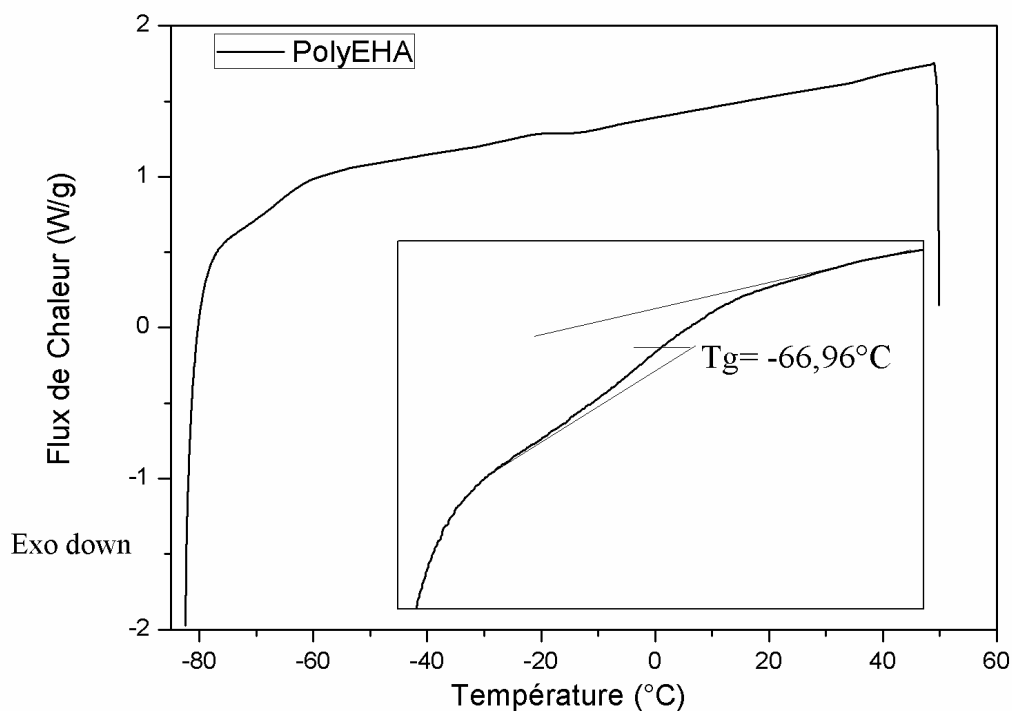


Figure IV.2 : Détermination de la transition vitreuse du réseau de polymère PolyEHA avec 0.5% en masse HDDA.

Dans la figure (VI.2) nous avons représenté le graphe complet et rétrécis, obtenus à partir de la DSC, montrant avec détail la détermination de la température de transition vitreuse du réseau de polymère PolyEHA avec 0.5% HDDA.

Il est clair qu'il y a un seul phénomène thermique qu'est la transition vitreuse et on trouve que $T_g = -66.96 \text{ }^\circ\text{C}$.

II.4 Cas du réseau de polymère PolyABu :

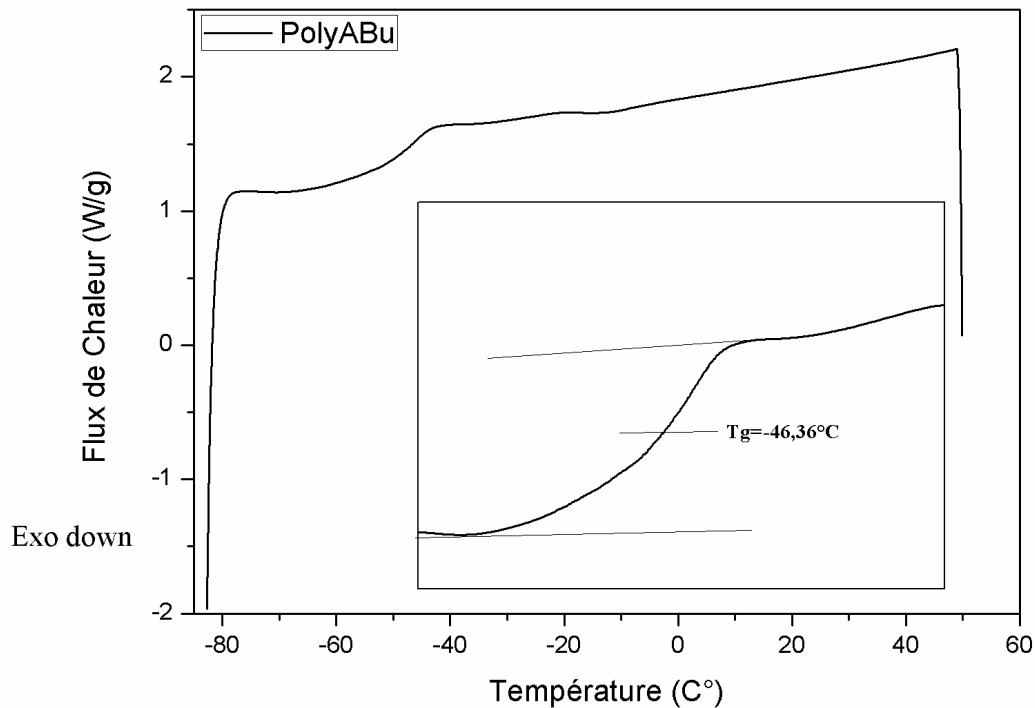


Figure IV.3 : Détermination de la transition vitreuse du réseau de polymère PolyABu avec 0.5% en masse HDDA.

Dans la figure (VI.3) nous avons représenté le graphe obtenu par DSC et ceci pour la détermination de la température de transition vitreuse du réseau de polymère PolyABu avec 0.5% HDDA. On remarque que l'allure de la courbe est homogène et de même que le cas précédant, la seule transition considérée est celle définissant la température de transition vitreuse observée à une valeur correspondante à $T_g = -46.36 \text{ }^\circ\text{C}$.

II.5 Cas du réseau de polymère H-IPN1 :

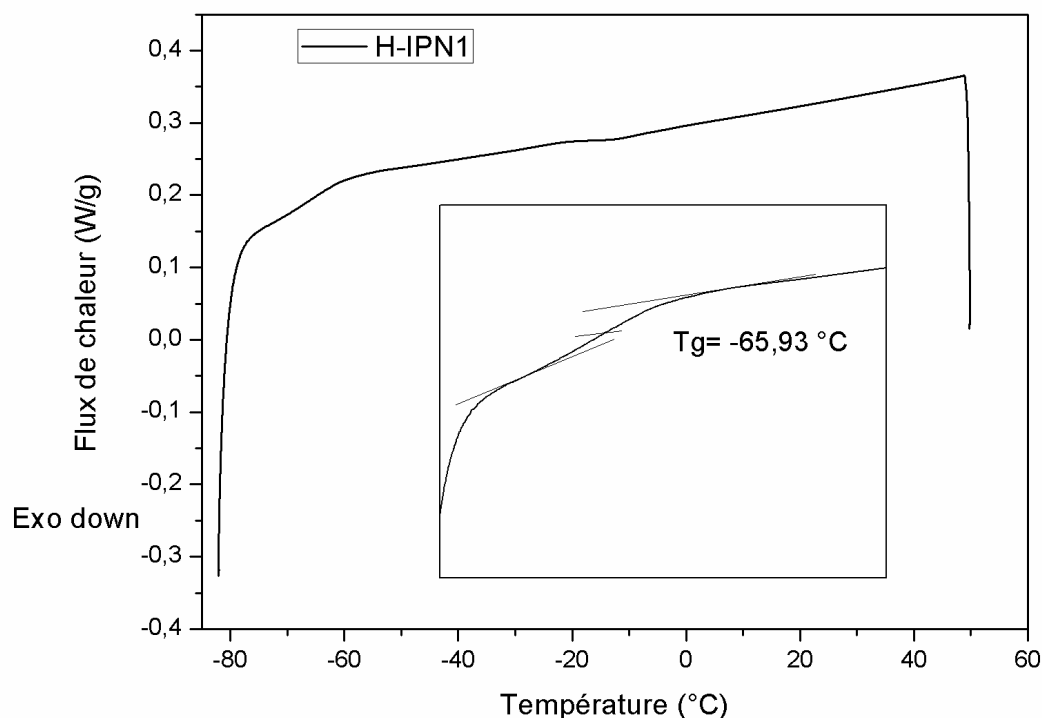


Figure IV.4 : Détermination de la transition vitreuse du réseau H-IPN1.

La figure IV.4 représente le graphe obtenu par l'analyse enthalpique différentiel, exposant la détermination de la température de transition vitreuse du réseau H-IPN1 synthétisé à partir du réseau de polymère PolyEHA. L'allure de la courbe possède une valeur de la température de transition vitreuse correspondante à $T_g = -65.93$ °C.

Tableau VI.1 : les différentes températures de transitions vitreuses correspondantes au système 1.

Echantillon	T _g (°C)
n-EHA	-65 [28]
PolyEHA	-66.96
H-IPN1	-65.93

II.6 Cas du réseau de polymère H-IPN2 :

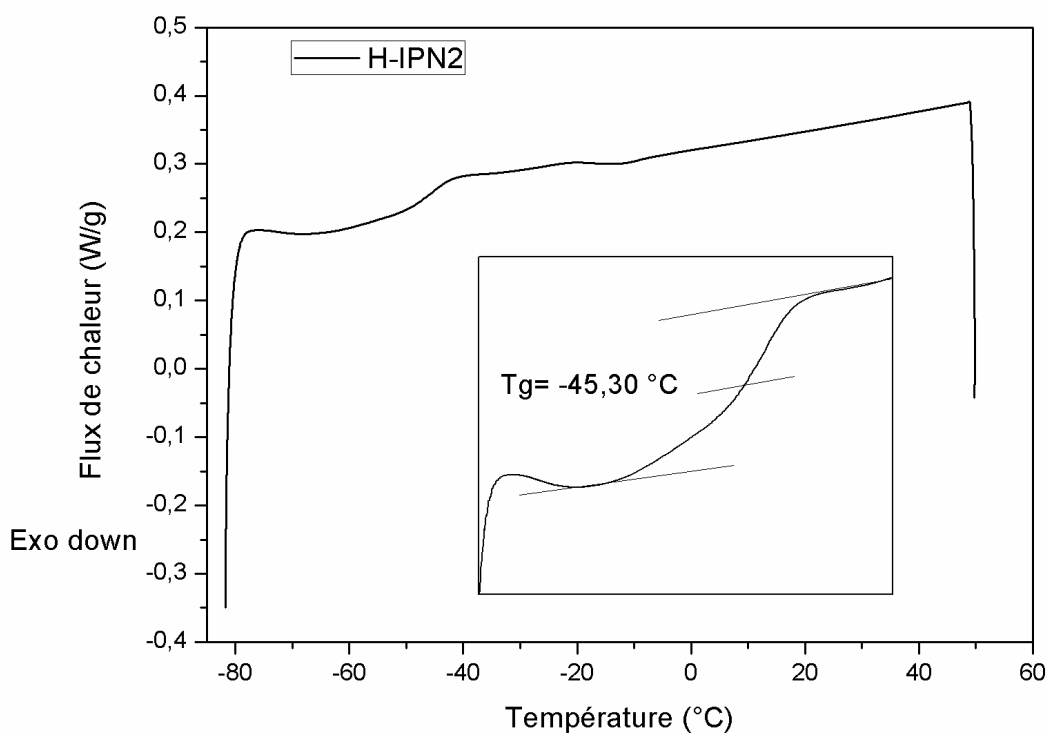


Figure IV.5 : détermination de la transition vitreuse du réseau H-IPN2.

La figure IV.5 représente le graphe obtenue par DSC du réseau H-IPN2 synthétisé à base de réseau PolyABu. On observe que H-IPN2 possède une température de transition vitreuse correspondante à la valeur $T_g = -45.30 \text{ °C}$ proche à celle de PolyABu.

Tableau IV.2: les différentes températures de transitions vitreuses correspondantes au système2.

Echantillon	T_g (°C)
n-ABu	-45 [29]
PolyABu	-46.36
H-IPN2	-45.30

III. Etude de propriétés thermiques par analyse thermogravimétrique :

III.1 Principe et définition :

L'analyse thermogravimétrique ATG est une technique d'analyse thermique utilisée pour mesurer la variation de masse d'un matériau lorsque celui-ci est soumis à des variations de température. Elle permet d'avoir les effets et les températures de décomposition thermique, de désorption, d'évaporation, de réduction, d'évaporation, d'oxydation, d'absorption...etc. et de qualifier la stabilité thermique d'un produit. Elle permet également de doser certains composés volatils dans un échantillon solide, et aussi de déterminer les températures auxquelles ont lieu des réactions chimiques.

L'appareille de mesure LINSEIS.STA.PT1600 (Figure IV.6) pour l'analyse thermogravimétrique et l'analyse enthalpique différentielle est constitué d'un four où la température varie entre la température ambiante jusqu'à 1600 °C équipé d'un refroidisseur qui consiste à la circulation d'eau, et un ordinateur qui détecte les résultats obtenues.



Figure IV.6 : Dispositif de mesure pour l'analyse thermogravimétrique (ATG).

III.2 Procédure d'étude :

Dans cette partie, nous allons présenter la méthodologie suivie lors de l'étude des propriétés thermiques par l'analyse thermogravimétrique de nos systèmes.

Des petites masses de 4 à 50 mg environ de chaque échantillon sont mises dans un creuset en Alumine Al_2O_3 et placées dans un four où l'analyse s'effectue sous air, puis en imposant un programme de température contrôlée allant de la température ambiante à 700 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min.

III.3 Cas du réseau de polymère PolyEHA :

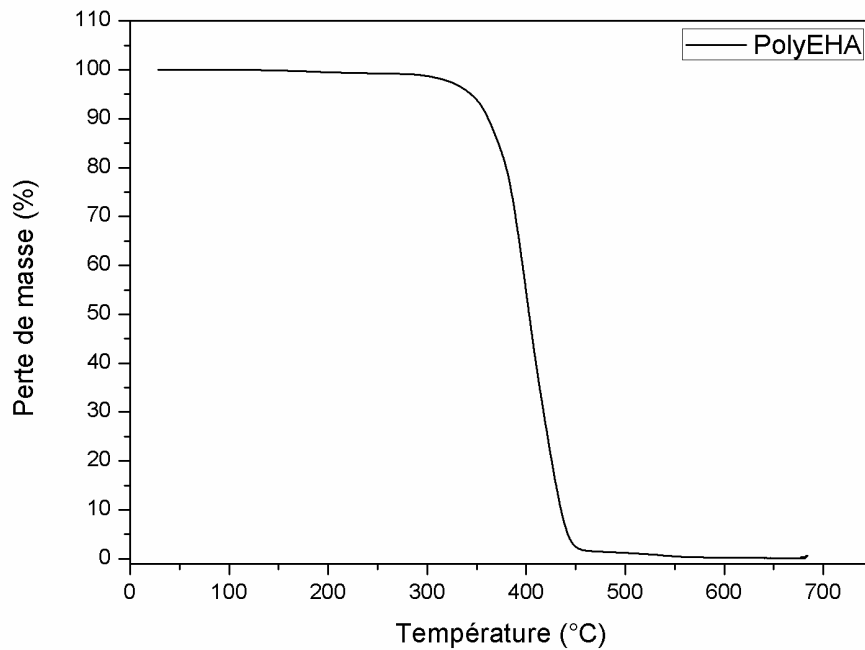


Figure VI.7 : Courbe de perte de masse en fonction de la température pour le PolyEHA/0.5% HDDA

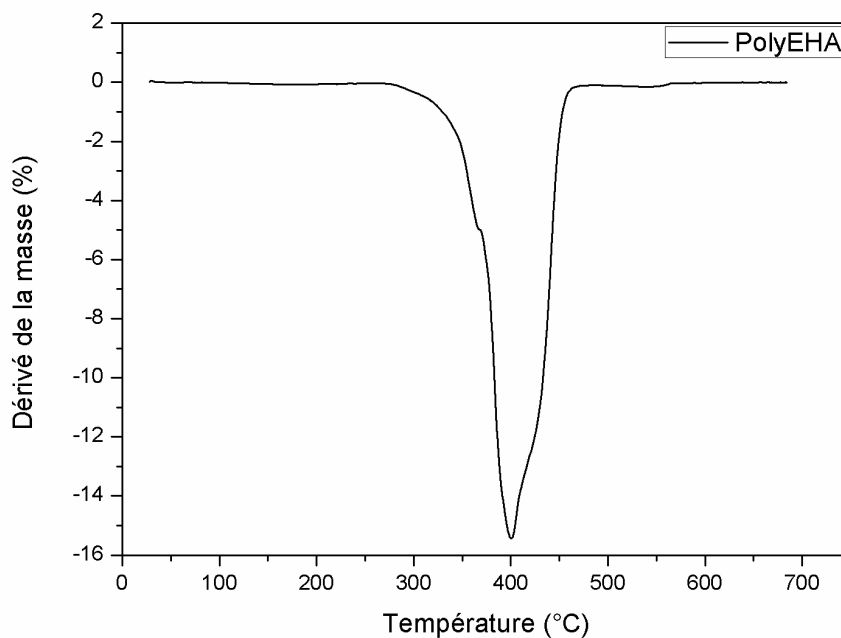


Figure VI.8 : Courbe de dérivé de masse en fonction de la température pour le PolyEHA/0.5% HDDA

On remarque une dégradation uniforme et continue pour le réseau de polymère PolyEHA. En effet, le réseau commence sa dégradation vers 350°C suivie par une perte énorme de masse à 500 °C jusqu'à une dégradation totale vers 650 °C. La courbe de dérivée de masse nous informe par la largeur de son pic l'absence de formation d'oligomères ou bien de petits blocs de chaînes de polymères isolés à l'intérieur du réseau de polymères.

III.4 Cas du réseau de polymère PolyABu :

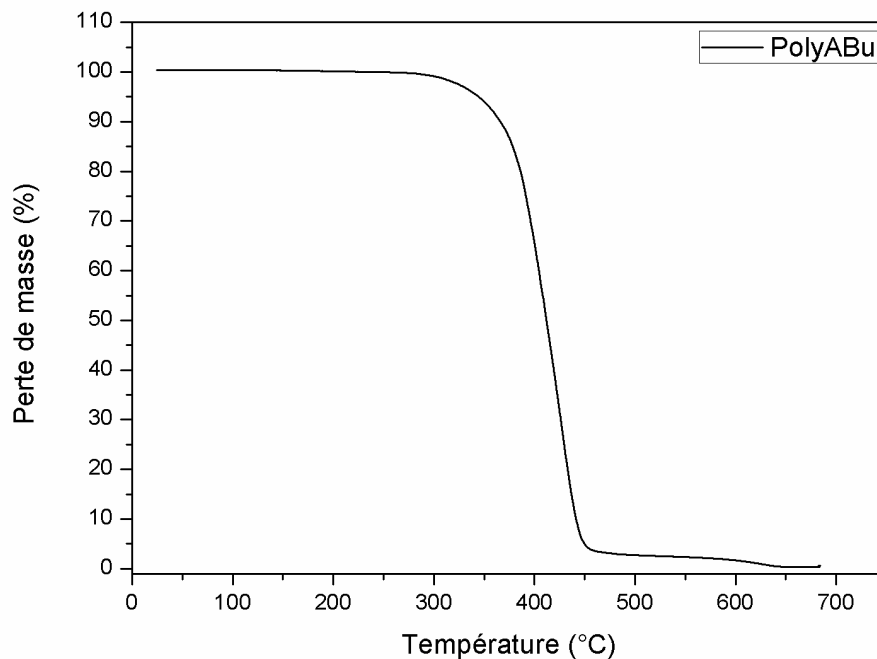


Figure VI.9 : Courbe de perte de masse en fonction de la température pour le PolyABu/0.5%HDDA

Dans les figures VI.9 et VI.10, nous présentons les courbes de perte de masse et de dérivé de masse en fonction de la température pour le PolyABu/0.5%HDDA. Les mêmes remarques que pour le réseau discuté précédemment peuvent être déduites avec de minimes différences. En effet, la dégradation commence vers 300°C suivie par une perte énorme de masse à 500 °C jusqu'à une dégradation totale vers 650 °C. La largeur du pic présenté par la courbe de dérivée de masse nous confirme l'absence de formation d'oligomères ou bien de petits blocs de chaînes de polymères isolés à l'intérieur du réseau de polymères.

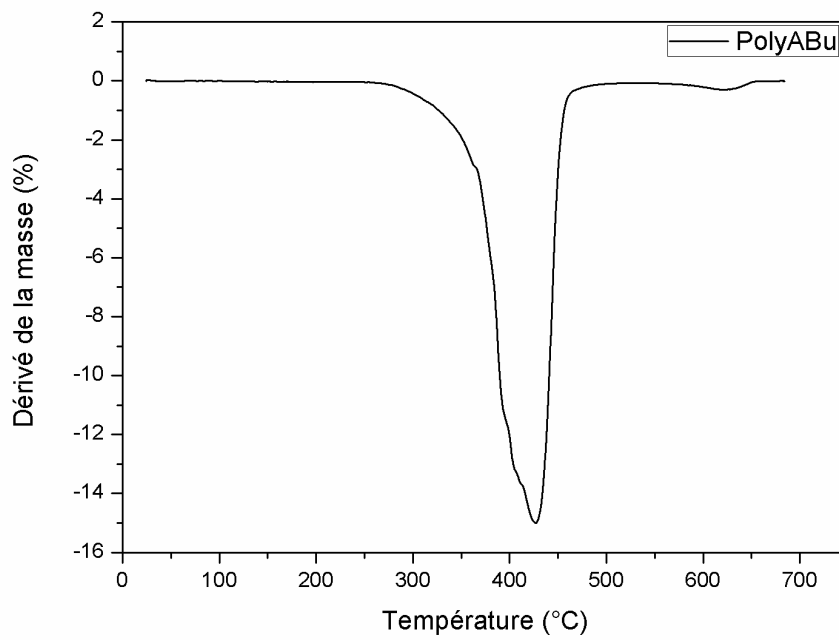


Figure VI.10 : Courbe de dérivé de masse en fonction de la température pour le PolyABu/0.5% HDDA

III.5 Cas du réseau de polymère H-IPN1 :

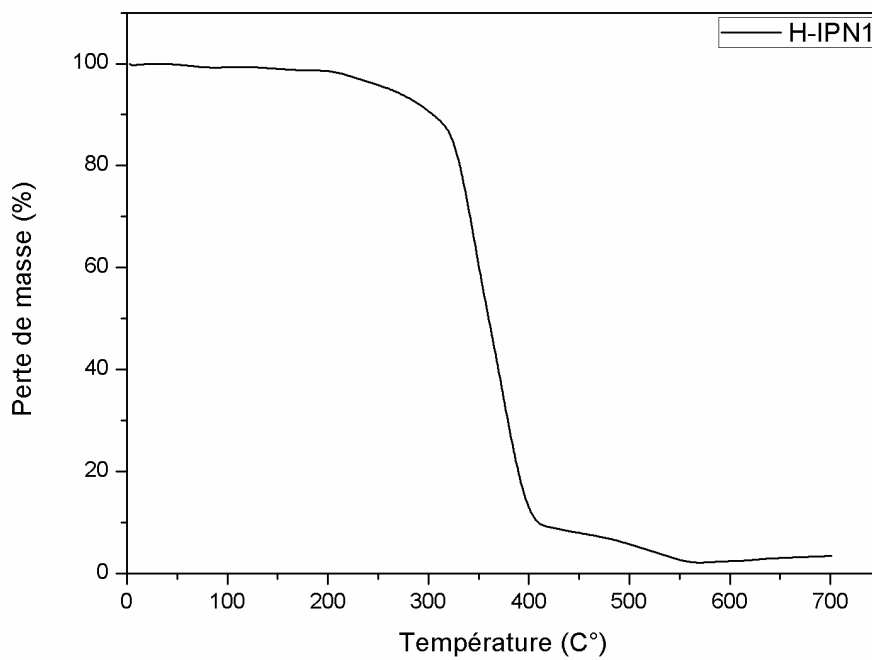


Figure VI.11 : Courbe de perte de masse en fonction de la température pour l'H-IPN1.

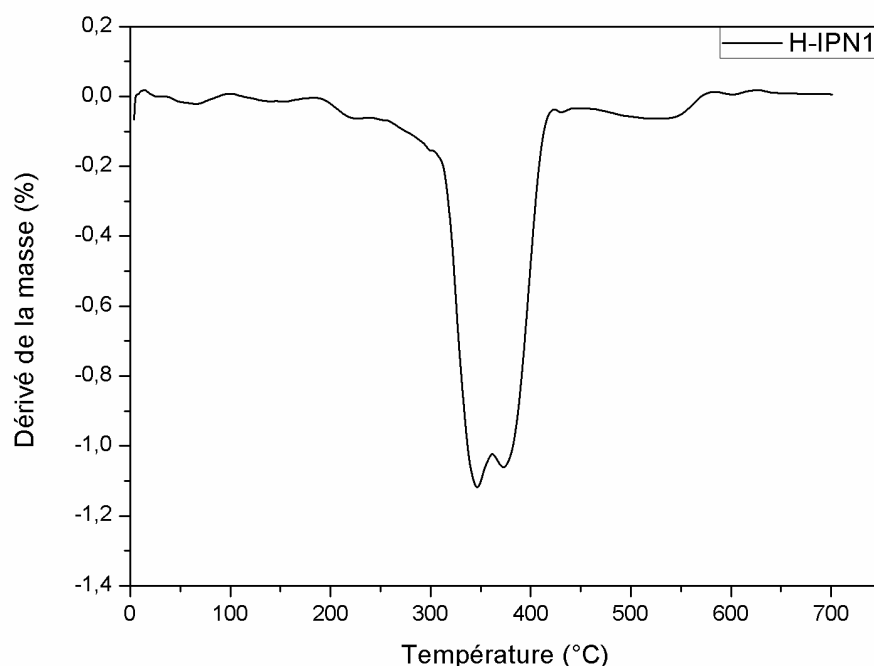


Figure VI.12 : Courbe de dérivé de masse en fonction de la température pour l'H-IPN1.

Dans les figures VI.11 et VI.12, nous exposons les courbes de perte de masse et de dérivé de masse en fonction de la température pour le réseau de polymère interpénétré H-IPN1. Contrairement à son réseau précurseur, le réseau H-IPN1 commence à se dégrader vers 250°C (100 °C avant le réseau PolyEHA) et se dégrade complètement vers 600 °C (50 °C avant son réseau précurseur). Ce phénomène pourrait être expliqué en analysant la courbe de dérivé de masse qui présente un pic large qui commence vers 200 °C et se termine vers 500 °C ; Ceci est due à la présence de blocs de chaînes de polymères ou bien de micro-réseaux de polymères à l'intérieur du H-IPN1 et qui sont isolé du réseau. Ces blocs se sont formés lors de la polymérisation et commencent à se dégrader en premier vu leur petite masse moléculaire en la comparant avec les chaînes formants le H-IPN1.

III.6 Cas du réseau de polymère H-IPN2 :

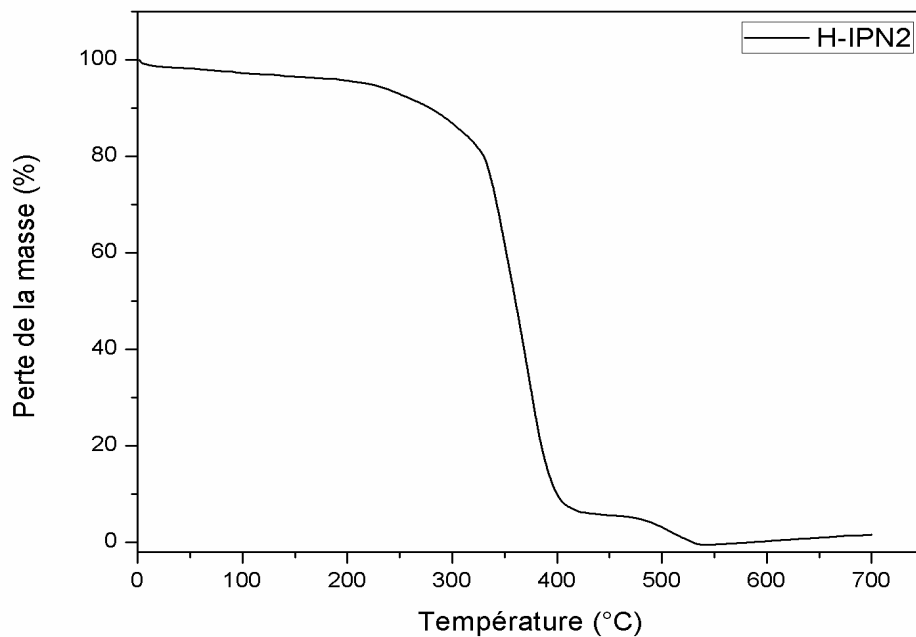


Figure VI.13 : Courbe de perte de masse en fonction de la température pour l'H-IPN2

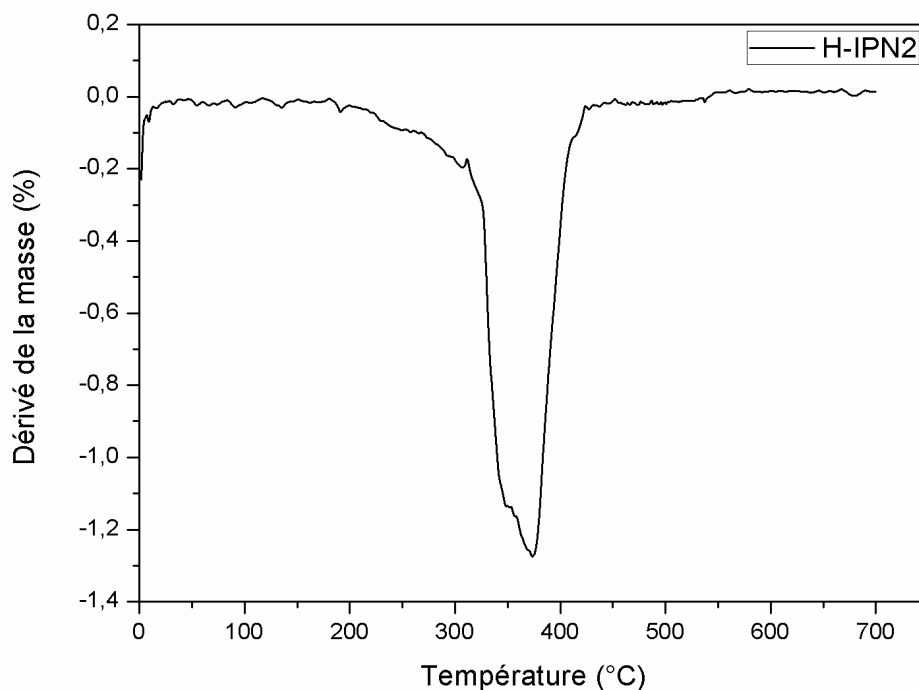


Figure VI.14 : Courbe de dérivé de masse en fonction de la température pour l'H-IPN2

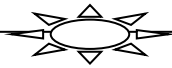
Dans les figures VI.13 et VI.14, nous exposons les courbes de perte de masse et de dérivé de masse en fonction de la température pour le réseau de polymère interpénétré H-IPN2. Les

mêmes remarques que dans le cas du H-IPN1 peuvent être tirées. En effet, le réseau H-IPN2 commence à se dégrader vers 200°C (Soit 100°C avant le réseau PolyABu) et se dégrade complètement vers 600°C (Soit 50°C avant son réseau précurseur). Ce phénomène est le même expliqué précédemment pour le cas de l'H-IPN1. En analysant la courbe de dérivé de masse qui présente une allure de pic plus ou moins large qui commence vers 200°C et se termine vers 450°C ; On peut dire que la présence des micro-réseaux isolés est moins accentuée cette fois-ci en comparant avec ceux présents dans le réseau H-IPN1. Ceci nous mène à dire que le réseau H-IPN2 est plus stable dans sa structure que le réseau H-IPN1.

IV. Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons déterminé les propriétés thermophysiques des réseaux de polymères et des Homo-IPNs en faisant recours à deux techniques de caractérisation thermique des polymères. Les résultats obtenues à partir de l'analyse enthalpique différentiel DSC nous en permis de connaître avec précision les températures de transition vitreuse des échantillons, et l'analyse thermogravimétrique ATG nous permet de suivre la dégradation de masse des réseaux de polymères.

Conclusion générale



Conclusion générale

Le travail présenté dans ce manuscrit concerne l'élaboration et la caractérisation de nouveaux matériaux dénommés des Homo-Réseaux Interpénétrés de Polymères (H-IPNs) à base de monomères acryliques.

Nous avons, en première partie, synthétisé deux réseaux de polymères par photopolymérisation sous irradiation UV à partir de deux solutions réactives contenant le mélange du monomère, agent réticulant et photo-amorceur. La première contenant le mélange de monomère de 2-Ethyl-Hexyl-acrylate (n-EHA), l'agent réticulant HDDA et le Darocur-1173 comme photo-amorceur et la deuxième solution consiste au même mélange que la précédente en faisant varier uniquement le monomère qui est le n-Acrylate de Butyle (n-ABu). Par la suite, les réseaux obtenus sont gonflés dans les solutions réactives contenant le même monomère de départ pour une période suffisamment longue jusqu'à atteindre l'équilibre de gonflement. Après cet équilibre, les échantillons obtenus sont polymérisés par la même méthodologie utilisée précédemment. La polymérisation de nos échantillons est suivie par une étude de la cinétique de polymérisation par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier qui nous permet de vérifier la conversion des monomères en un réseau de polymère réticulé homogène et transparent.

Dans la deuxième partie, nous avons réalisé une étude de cinétique de gonflement en fonction du temps pour les deux réseaux de polymères PolyEHA et PolyABu. Chaque réseau est gonflé dans un excès de solution réactive contenant le même monomère de départ durant une période de plus 24 heures jusqu'à quand atteindre l'équilibre. Nous avons constaté que le réseau polymérique PolyEHA gonfle lentement et absorbe des quantités énormes de la solution, par contre le PolyABu présente une cinétique de gonflement rapide et arrive rapidement au stade de la saturation. Enfin, un modèle théorique est appliqué sur les résultats obtenus expérimentalement pour pouvoir les examiner et vérifier. Une bonne corrélation entre les deux résultats (Expérimentaux et théoriques) a été signalée.

Dans le dernier chapitre, nous avons étudié les propriétés thermo-physiques des différents échantillons par deux techniques de caractérisations thermiques. La première est l'analyse enthalpique différentielle (DSC) qui nous a donné des informations sur les températures de transition vitreuses des H-IPNs. Il a été constaté que ces températures sont

Conclusion générale

très proches des valeurs des réseaux de polymères précurseurs indiquant que la densité du réseau n'influe pas sur la T_g du réseau résultant. La deuxième technique utilisée est l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui nous a permis d'obtenir des informations sur les températures de dégradation thermique de nos réseaux polymériques.

Comme perspectives à ce travail, plusieurs axes de recherche pourront nous permettre d'élargir et de compléter ce travail vers différentes directions :

- Approfondir l'étude actuelle en utilisant d'autres techniques de caractérisation pour pouvoir déterminer les propriétés mécaniques de ces H-IPNs
- Penser à synthétiser d'autres H-IPNs en faisant varier les solutions réactives de départ, en faisant changer par exemple la nature de l'agent réticulant, la nature des monomères de départ ainsi que la méthode de synthèse.

Ces différentes considérations laissent donc présager un avenir prometteur aux réseaux interpénétrés de polymère, aussi bien que sur les plans théoriques qu'expérimentaux, sans oublier les éventuelles applications de ces matériaux dans des domaines aussi variés que les nanotechnologies, les écrans d'affichage ou la biologie.

Références bibliographiques

- [1] W. Kurz, J. P. Mercier, G. Zambelli « Traité des matériaux. Vol1 : Introduction à la science des matériaux », Presses Polytechniques et Universitaires Romandes (1991).
- [2] S. Djeddi et K. Djoumad, thèse d'ingénieur d'état, option Péetrochimie, Boumerdes (2012-2013).
- [3] P. Weiss La chimie des polymères Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, Université Médicale Virtuelle Francophone (2010).
- [4] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, J. Appl. Polym. Sci. 56, 12, 1547-1555 (1995).
- [5] D. Merah, Mémoire Master, option Systèmes macromoléculaires et leurs applications, Tlemcen, Juin 2014
- [6] N. Guemaz, Mémoire Magister, option Génie des polymères, Setif, Mai 2012.
- [7] «Différents types de matières plastiques», Dossiers Enseignant voyage en industrie, CAP SCIENCE, 2006, pp1-5.
- [8] M. Mairesse, J. M. Petit, J. Chéron, M. Falcy, «Produits de dégradation thermique des matières plastiques : évaluation des risques», Cahier de notes documentaires-hygiène et sécurité du travail, *INRS*, 1999, 47-49.
- [9] C. Chassanieux, H .Lefebvre, S. Pascual, «Indispensable en polymère», Ed Bréal, 2008, pp 42-44,111.
- [10] I. Zoubir, Mémoire Master, option Matériaux polymères composites avancés à base de polymères, Tlemcen, Juillet 2017.
- [11] K. Boudraa, Mémoire Magister, option physique des polymères, UABB Tlemcen, Juillet 2006.
- [12] M. S. Bhatnagar, A text book of polymers (Chemistry and Technology of Polymers), 1st Edition, S. Chand &company LTD, India, 1984, pp 5,131.
- [13] J. P. Mercier, E. Marechal, «Chimie des polymères 13-chimie des polymères : Synthèse réaction de dégradation», 1^{ère} édition, Presse polytechniques et universitaires Romandes, Lausanne, 1993, pp16, 330,393-395.
- [14] E. Marechal, « Polycondensation et polyaddition », Technique de l'Ingénieur, Paris,

- 1989, vol M 3041, 14-15.
- [15] K. Boudraa, Thèse Doctorat, option physique des polymères, département de physique, UABB Tlemcen, Juin 2010.
- [16] S. Bouadjela, Mémoire Magister, option physique des polymères, département de physique, UABB Tlemcen, juillet 2011.
- [17] Pr J. tecomt - beckres, physique des matériaux, état structurale.
- [18] R. Daviaud & C. Filliatre, Introduction aux matériaux composites 1- Matrices organiques, éditions du CNRS, Institut des matériaux composites (1987).
- [19] N. Bouchikhi, Thèse Doctorat, option Chimie et Physico-chimie Macromoléculaire, UABB Tlemcen, Juin 2014.
- [20] Marc Carrega et al., Matériaux Industriels Matériaux Polymères, DUNOD, Paris ISBN 2100046942 (2000).
- [21] Y. Meghraoui, Mémoire Magister, option physique des polymères, département de physique, UABB Tlemcen, Septembre 2005.
- [22] Altulon, Orkem, Le PMMA, Ed. Nathan Communication, Paris (1988).
- [23] P. J. Flory, R. J. Rehner, Chem. Phys. 1943, 11, 521.
- [24] T. Tanaka, L. O. Hocker, G. B. Benedek, Chem. Phys. 1973, 59, 5151.
- [25] T. Tanaka, D. J. J. Fillmore, Chem. Phys. 1979, 70, 1214.
- [26] M. Shibayama, T. Tanaka, Adv. Polym. Sci. 1993, 109, 1.
- [27] T. Tanaka, S. Ischimata, C. Ishimoto, Phys. Rev. Lett. 1977, 39, 474.
- [28] www.gantrade.com.
- [29] www.arkema.com.

Résumé :

Ce travail traite l'élaboration et la caractérisation de deux Homo-réseaux interpénétrés de polymères H-IPNs à base des monomères acryliques. Le premier réseau interpénétré de polymère est constitué d'un réseau de PolyEHA (Poly-Ethyl-Hexyl-Acrylate) et le deuxième d'un réseau de PolyABu (Poly-Acrylate de Butyle) polymérisés par photo-polymérisation sous irradiation UV. La caractérisation des réseaux interpénétrés de polymères s'est effectuée par différentes techniques dont la spectroscopie infrarouge a transformé de Fourier (FTIR) qui nous a permis de vérifier la conversion des monomères en réseau de polymère ; La cinétique de gonflement dans les solutions réactives de départ qui nous a renseigné sur l'aptitude de gonfler pour chaque échantillon ; La DSC a été employée pour déterminer les températures de transition vitreuses des échantillons et l'ATG qui permet d'obtenir les températures de dégradation thermique des différents réseaux de polymères.

Mots clés : Homo-réseaux interpénétrés de polymères, photo-polymérisation, FTIR, gonflement, DSC, ATG.

Abstract:

This work deals with elaboration and characterization of two Homo-Interpenetrating's Polymers Networks (H-IPNs) based on acrylic monomers. The first one consists of a PolyEHA network (Poly-Ethyl-Hexyl-Acrylate) and the second of a PolyABu network (Poly-Acrylate de Butyle) obtained by photo-polymerization by UV-Curing of monofunctional monomers. The characterization of the interpenetrating networks of polymers was carried out by different techniques. The Fourier transformed Infrared spectroscopy allows us to verify the conversion of monomers into a polymer network; the kinetics of swelling in the starting reactive solutions informs us about the ability to swell for each sample; the DSC was used to define the glass transition temperatures of the samples and the ATG which makes possible to obtain the thermal degradation temperatures of the different polymer networks.

Key words: Homo-Interpenetrating's Polymers Networks, photo-polymerization, FTIR, swelling, DSC, ATG.

ملخص:

يتناول هذا العمل اعداد و توصيف اثنين من متجانسات البوليمر المتداخلة التي تعتمد على مونومرات الاكريليك. شبكة البوليمر المتشابكة الاولى تتكون من شبكة (بولي-ايثيل-هيكسيل-اكريلات) و الثانية من شبكة (بولي-بوتيل-اكريلات) الملمرة بواسطة البلمرة الضوئية تحت الاشعة فوق بنفسجية. و قد تم توصيف شبكات البوليمر المتداخلة من خلال تقنيات مختلفة منها تقنية التحليل الطيفي للأشعة تحت الحمراء الذي سمح لنا بالتحقق من تحويل المونومرات إلى شبكة البوليمر؛ حركية التضخم في المحاليل التفاعلية الاولى التي تخبرنا عن القدرة على النفخ لكل عينة ؛ تم استخدام الكالوري التفاضلي الذي يستعمل لتحديد درجات حرارة انتقال الزجاج للعينات و التحليل الثقلي النوعي الحراري الذي يجعل من الممكن الحصول على درجات حرارة التدهور الحراري لشبكات البوليمر المختلفة.

الكلمات المفتاحية: متجانسات البوليمر المتداخلة, البلمرة الضوئية, التضخم, FTIR, DSC, ATG.