



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

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCCEN

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

MASTER EN PHYSIQUE

Spécialité : Physique des Polymères

Par :

Melle LAHRECHE Sara

Sur le thème

Elaboration et caractérisation de réseaux de copolymères acryliques – Optimisation du procédé par la méthodologie des plans d'expériences

Soutenu publiquement le 25 juin 2023 à Tlemcen devant le jury composé de :

Mr KARA ZAITRI Kamel	Maître de Conférences A	Université de Tlemcen	Président
Mr DALI YUCEF Boumédiène	Professeur	Université de Tlemcen	Encadrant
Mr HAMRI Salah	Directeur de Recherche	CRAPC-Tipaza	Examineur

*Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules
Année Universitaire : 2022 ~ 2023*

Remerciements

A l'issue de ce travail, je veux tout d'abord remercier Allah de m'avoir guidé et me donner la force, le courage et la patience pour achever ce modeste travail.

*Je tiens à exprimer mes profondes gratitudee et sincères remerciements à mon encadreur le **Pr. DALI YOUCEF Boumédiène** pour avoir accepté de diriger ce travail et pour ses conseils, ses encouragements, et son aide tout au long de la réalisation de ce modeste travail.*

*Mes vives remerciements s'adressent aux membres de jury pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant d'examiner ce modeste travail, en particulier **Mr. KARA ZAÏTRI Kamel**, Enseignant - Chercheur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté de présider ce jury de mémoire et d'avoir pris le temps de lire ce travail, ainsi que **Mr. HAMRI Salah**, Directeur de Recherche CRAPC de Bousmaïl - Típaça, pour avoir accepté de participer à ce jury et de donner son précieux temps pour examiner ce travail.*

*Je remercie également **Pr. ARABECHE Khadidja**, Directrice du Laboratoire de Recherche sur les Macromoléculaires, qui a mis à ma disposition le matériel nécessaire pour l'élaboration des travaux expérimentaux de mon mémoire.*

*Je remercie également **Mr. BENABDELLAH Sid Ahmed**, Ingénieur au laboratoire de LRM pour son soutien et son aide précieux.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements à tous les membres du laboratoire de macromolécules, pour leurs aides et leurs orientations, et plus particulièrement **Mlle. HAFFAF wissem**, **Mr. MELLAL Tayeb** et **Benbekada Amine**. Je tiens aussi à remercier tous les enseignants et enseignantes, qui ont assuré ma formation durant toute ma formation.*

Dédicaces

Je tiens à dédier ce modeste travail à la lumière de ma vie : mes parents, je tiens à vous remercier du fond du cœur pour le soutien inconditionnel que vous m'avez donné tout au long de mes années d'études. Le parcours académique a été parfois difficile, mais grâce à votre amour et votre soutien, j'ai surmonté les défis et fait face aux exigences académiques avec confiance.

*Ce travail est également dédié : A ma sœur **FATIMA** et pour mes chers frères **ABDELLAH** et **ABDELLATIF**.*

*Et **MOHEMMED AMINE** le mari de ma sœur.*

*Pour toute la famille **LAHRECHE** et la famille **BENKOUER**.*

*Aux bijoux de la famille **SAIF AL-DIN**, **YAHYA** et **BAHAA AL-DIN**.*

A tous mes professeurs.

A tous mes amis et mes collègues sans exception.

A tous la promo physique des polymères 2021/2023.

Et à toute personne qui ne cesse de se battre pour réaliser ses buts.

Liste des figures

Chapitre I : Etude Bibliographique

<i>Figure I.1 : Illustration d'une chaîne de polymère</i>	16
<i>Figure I.2 : Polymères naturels</i>	16
<i>Figure I.3 : Polymères synthétiques</i>	17
<i>Figure I.4 : Polymères artificiels</i>	17
<i>Figure I.5: Polymères organiques</i>	17
<i>Figure I.6 : Polymère minéraux</i>	18
<i>Figure I.7 : Représentation d'une chaîne de polymère linéaire</i>	19
<i>Figure I.8: Polymère ramifié</i>	19
<i>Figure I.9 : Polymère réticulé</i>	19
<i>Figure I.10 : Différents types d'homopolymère</i>	23
<i>Figure I.11 : Représentation des deux types de polymères</i>	23
<i>Figure I.12 : Le monomère méthacrylate de méthyle et son polymère polyméthacrylate de méthyle</i>	26

Chapitre II : Synthèse des réseaux de copolymères

<i>Figure II.1 : a) Structure moléculaire du 5CB, b) Différentes phases du 5CB en fonction de la température</i>	32
<i>Figure II.2 : Dispositif de photo-polymérisation UV</i>	33
<i>Figure II.3 : Dispositif expérimental</i>	33
<i>Figure II.4 : Dispositif de photo polymérisation UV</i>	34
<i>Figure II.5 : Dispositifs utilisés pour la préparation des mélanges de copolymères</i>	36
<i>Figure II.6 : Echantillon de copolymère obtenu par photo polymérisation</i>	36
<i>Figure II.7 : Spectromètre infrarouge Agilent Technologies-Cary 640 (FTIR)</i>	37
<i>Figure II.8 : Dispositif de la réflectance totale atténuée (ATR)</i>	37
<i>Figure II.9 : Spectres infrarouges des trois solutions de (MMA-co-EHA/0.5%<i>HDDA</i>) avant polymérisation.</i>	39
<i>Figure II.10 : Bande d'absorption des spectres infrarouges de la double liaison acrylique des trois mélanges de (MMA-co-EHA/0.5%<i>HDDA</i>) à 810 cm^{-1}.</i>	40

Figure II.11 : Spectres infrarouge après polymérisation des trois réseaux de poly(MMA-co-EHA/0.5% <i>HDDA</i>).	40
Figure II.12.a : Bande d'absorption des spectres infrarouge de la double liaison acrylique des trois réseaux de (MMA-co-EHA / 0.5% <i>HDDA</i>) à 810 cm^{-1} .	41
Figure II.12.b : Bande d'absorption des spectres infrarouge de la double liaison acrylique des trois réseaux de (MMA-co-EHA / 0.5% <i>HDDA</i>) à 1637 cm^{-1} .	41
Figure II.13 : Spectres infrarouge avant et après polymérisation du mélange de poly(20%MMA-co-80%EHA / 0.5% <i>HDDA</i>).	41
Figure II.14.a : Bande d'absorption à 810 cm^{-1} des spectres infrarouge de la double liaison acrylique avant et après polymérisation du mélange de poly(20%MMA-co-80%EHA / 0.5% <i>HDDA</i>).	42
Figure II.14.b : Bande d'absorption à 1637 cm^{-1} des spectres infrarouge de la double liaison acrylique avant et après polymérisation du mélange de poly(20%MMA-co-80%EHA / 0.5% <i>HDDA</i>).	42
Figure II.15 : Spectres infrarouge avant et après polymérisation du mélange de poly(50%MMA-co-50%EHA / 0.5% <i>HDDA</i>).	43
Figure II.16.a : Bande d'absorption à 810 cm^{-1} des spectres infrarouge de la double liaison acrylique avant et après polymérisation du mélange de poly(50%MMA-co-50%EHA / 0.5% <i>HDDA</i>).	43
Figure II.16.b : Bande d'absorption à 1637 cm^{-1} des spectres infrarouge de la double liaison acrylique avant et après polymérisation du mélange de poly(50%MMA-co-50%EHA / 0.5% <i>HDDA</i>).	43
Figure II.17 : Spectres infrarouge avant et après polymérisation du mélange de poly(80%MMA-co-20%EHA / 0.5% <i>HDDA</i>).	44
Figure II.18.a: Bande d'absorption à 810 cm^{-1} des spectres infrarouge de la double liaison acrylique avant et après polymérisation du mélange de poly(80%MMA-co-20%EHA / 0.5% <i>HDDA</i>).	44
Figure II.18.b : Bande d'absorption à 1637 cm^{-1} des spectres infrarouge de la double liaison acrylique avant et après polymérisation du mélange de poly(80%MMA-co-20%EHA / 0.5% <i>HDDA</i>).	44
Figure II.19 : Spectres infrarouge après polymérisation des trois réseaux de poly(MMA-co-EHA / 1% <i>HDDA</i>).	45
Figure II.20 : Bande d'absorption des spectres infrarouges de la double liaison acrylique des trois mélanges de (MMA-co-EHA / 1% <i>HDDA</i>) à 810 cm^{-1} .	45
Figure II.21 : Spectres infrarouge avant et après polymérisation du mélange	46

de poly(20%MMA-co-80%EHA / 1%HDDA).

Figure II.22: Spectre FTIR pour le réseau de poly (MMA-EHA/1%HDDA) entre l'état initial et final de la bande d'absorption 810cm^{-1} . 46

Figure II.23: Spectre FTIR pour le réseau de poly (MMA/EHA 1%HDDA) entre l'état initiale et final de la bande d'absorption 810cm^{-1} . 47

Figure II.24 : Spectre FTIR pour le réseau de poly (MMA/EHA /1%HDDA) entre l'état initiale et final de la bande d'absorption 810cm^{-1} . 48

Figure II.25 : Spectres infrarouge après polymérisation des trois réseaux de poly(MMA-co-EHA / 1.5%HDDA). 48

Figure II.26 : Bande d'absorption des spectres infrarouges de la double liaison acrylique des trois mélanges de (MMA-co-EHA / 1.5%HDDA) à 810cm^{-1} . 49

Figure II.27 : Spectre FTIR pour le réseau de poly(MMA-EHA/1.5%HDDA) entre l'état initial et final dans la bande d'absorption 810cm^{-1} . 49

Figure II.28 : Spectre FTIR pour le réseau de poly(MMA-EHA/1.5%HDDA) entre l'état initial et final de la bande d'absorption 810cm^{-1} . 50

Figure II.29 : Spectre FTIR pour le réseau de poly(MMA-EHA/1.5%HDDA) entre l'état initial et final dans la bande d'absorption 810cm^{-1} . 51

Chapitre III : Cinétique de gonflement et caractérisation par « DSC »

Figure III.1 : Microscope optique à balayage utilisé lors de l'étude du taux de gonflement des échantillons modèles 57

Figure III.2 : Photos d'un échantillon de MMA-co-EHA/HDDA à l'état sec(a) (l'état initial) et l'état gonflé (b) (l'état d'équilibre thermodynamique) 58

Figure III.3 : Photos de l'échantillon du suivi cinétique de gonflement à l'équilibre du système poly(MMA-co-EHA/HDDA)5CB en fonction de la température. 59

Figure III.4 : Cinétique de gonflement des systèmes poly(MMA-co-EHA/0.5% HDDA)/5CB en fonction de la concentration du mélange et de la température 60

Figure III. 5 : Cinétique de gonflement des systèmes poly(MMA-co-EHA/1%HDDA)/5CB en fonction de la concentration du mélange et de la température 61

Figure III. 6 : Cinétique de gonflement des systèmes poly(MMA-co-EHA/1.5% HDDA)/5CB en fonction de la concentration du mélange et de la température. 61

Figure III. 7 : Cinétique de gonflement des systèmes poly(20%MMA-co-80%EHA/HDDA)/5CB en fonction du réticulant et de la température 62

Figure III. 8 : Cinétique de gonflement des systèmes poly(80%MMA-co-20%EHA/HDDA)/5CB en fonction du réticulant et de la température 63

Figure III.9 : Diagrammes de phases expérimentaux des systèmes poly(MMA-co-EHA/0.5%HDDA)/5CB 66

Figure III.10 : Diagrammes de phases expérimentaux des systèmes poly(MMA-co-EHA/1% HDDA)/5CB 66

Figure III.11 : Diagrammes de phases expérimentaux des systèmes poly(MMA-co-EHA/1.5% HDDA)/5CB	67
Figure III. 12 : Diagramme de phases expérimentaux des système poly(20%MMA-co-80% EHA/HDDA) /5CB.	68
Figure III.13 : Dispositif expérimental de la DSC TA Instruments Q2000	68
Figure III.14 : Dispositif de mesure pour l'analyse DSC	69
Figure III.15 : Thermogrammes (DSC) des copolymères poly(MMA-co-EHA /0.5%HDDA) obtenus directement par le logiciel DSC.	70
Figure III.16 : Thermogrammes (DSC) des copolymères poly(MMA-co-EHA/1%HDDA) obtenus directement par logiciel DSC.	71
Chapitre IV : Optimisation du taux de gonflement du système poly(MMA-co-EHA) / 5CB	
Figure IV.1 : Espace de variation d'un facteur	77
Figure VI.2 : Domaine d'étude à deux et trois facteurs	78
Figure IV.3 : Plan composite pour l'étude de deux facteurs.	81
Figure IV.4 : Diagrammes R2, Q2, Validité du model et Reproductibilité des systèmes poly(MMA-co-EHA/HDDA)/5CB	83
Figure IV.5 : Normalité des résidus du taux de gonflement des systèmes poly(MMA-co-EHA/HDDA)/5CB.	84
Figure IV.6 : Diagrammes R2, Q2, Validité du model et Reproductibilité après désactivation de l'expérience 3	85
Figure IV.7 : Diagrammes R2, Q2, Validité du model et Reproductibilité après désactivation des expériences 9 et 11	87
Figure IV .8 : Courbe représentant les valeurs expérimentales du taux de gonflement en fonction des valeurs prédites dans le cas du système poly(MMA-EHA HDDA)/5CB.	88
Figure IV.9 : Diagrammes des effets des facteurs mis en jeu sur le taux de gonflement.	88
Figure IV.10 : Courbes de variations du taux de gonflement en fonction des trois variables.	90
Figure IV.11 : Courbes d'interactions Température*EHA.	90
Figure IV.12 : Surfaces de réponse du système poly(MMA-co-EHA/HDDA)/5CB.	91
Figure IV.13 : Tracé du contour du système poly(BMA-co-EHA/PPGDA)/5CB .	92
Figure IV.14 : Tracé des conteurs des effets de la concentration en fonction de la température du taux de gonflement des systèmes poly(MMA-co-EHA/HDDA)/5CB.pour les trois densité du réticulent.	92

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude Bibliographique

<i>Tableau I 1 : Types de copolymères.</i>	25
--	----

Chapitre II : Synthèse des réseaux de copolymères

<i>Tableau II.1 : Structures chimiques des matériaux précurseurs.</i>	32
---	----

<i>Tableau II.2 : Formulations pour l'élaboration des réseaux de poly(50%MMA-50%EHA/HDDA)</i>	35
---	----

<i>Tableau II.3 : Formulations pour l'élaboration des réseaux de poly(80MMA-20%EHA/HDDA)</i>	35
--	----

<i>Tableau II.4 : Formulations pour l'élaboration des réseaux de poly(80MMA-20%EHA/HDDA)</i>	35
--	----

<i>Tableau II.5: Taux de conversion des mélanges (MMA-EHA/HDDA) dans la bande 810 cm⁻¹.</i>	51
--	----

Chapitre III : Cinétique de gonflement et caractérisation par « DSC »

<i>Tableau III.1 : Résultats expérimentaux du taux de gonflement à T=120°C pour les trois réseaux de poly(MMA-EHA/0.5%, 1% et 1.5% HDDA)</i>	63
--	----

<i>Tableau III.2 : Valeurs de la température de transitions vitreuse T_g pour les six réseaux de poly(MMA-EHA/HDDA).</i>	72
--	----

Chapitre IV : Optimisation du taux de gonflement du système poly(MMA-co-EHA) / 5CB

<i>Tableau IV.1 : Plan d'expériences composite centré à deux facteurs</i>	81
---	----

<i>Tableau IV.2 : Plan d'expériences en valeurs réelles fournie par le logiciel MODDE 9.1 du système poly(MMA-co-EHA/HDDA) / 5CB</i>	82
--	----

<i>Tableau IV.3: Valeurs de R², Q², Validité du model et Reproductibilité du modèle</i>	83
---	----

<i>Tableau IV.4 : Matrice d'expériences du système poly(MMA-co-EHA/HDDA)/5CB après désactivation de l'expérience 3</i>	85
--	----

<i>Tableau IV.5: Valeurs de R², Q², Validité du model et Reproductibilité du modèle après désactivation de l'expérience 3</i>	86
---	----

<i>Tableau IV.6: Tableau des résidus.</i>	86
---	----

<i>Tableau IV.7 : Qualité descriptive et prédictive du modèle après désactivation des expériences 9 et 11.</i>	87
--	----

<i>Tableau IV.8: Coefficient des effets du système poly(MMA-co-EHA/HDDA)/5CB.</i>	89
---	----

Sommaire

Liste des figures	1
Liste des tableaux	5
Sommaire	7
Introduction générale	12
Références	14
Chapitre I : Généralités sur les matériaux polymères	15
I.1 Introduction	16
I.2. Classe des polymères	16
I.2.1. Origine des polymères	16
I.2.1.1. Les polymères naturels	16
I.2.1.2. Les polymères synthétiques	17
I.2.1.3. Les polymères artificiels	17
I.2.2. Composition chimique des polymères	17
I.2.2.1. Les polymères organiques	17
I.2.2.2. Les polymères minéraux	18
I.2.2.3. Les polymères mixtes	18
I.2.3. Domaine d'applications des polymères	18
I.2.3.1. Les polymères techniques	18
I.2.3.2. Les polymères de grande diffusion	18
I.2.3.3. Les polymères spéciaux	18
I.2.4. Structure des chaînes de polymères	18
I.2.4.1. Les polymères linéaires	18
I.2.4.2. Les polymères ramifiés	19
I.2.4.3. Les polymères réticulés	19
I.2.5. Comportement thermique des polymères	19
I.2.5.1. Les thermoplastiques	20
I.2.5.2. Les thermodurcissables	20
I.2.5.3. Les élastomères	20
I.2.5.4. Les élastomères thermoplastiques	20
I.3. Synthèse de polymères	20
I.3.1. Polycondensation	20
I.3.2. Polymérisation en chaîne	21
I.3.2.1. La polymérisation radicalaire	21
I.3.2.2. La polymérisation cationique	22
I.3.2.3. La polymérisation anionique	22
I.4. Réseaux de polymères	22
I.4.1. Réticulation	22
I.4.2. Forme des réseaux de polymères	22
I.5. Structure des polymères	22
I.6. Propriétés physico-chimiques des polymères	23
I.7. Applications des polymères	23
I.8. Les copolymères	23
I.8.1. Définition	23
I.8.2. Différents types de copolymères	24
I.9. Les acrylates	25

I.9.1. Historique	25
I.9.2. Définition	26
I.9.3. Acrylate et méthacrylate	26
I.9.4. Composition d'une résine acrylique	27
I.9.4.1. Liquide	27
I.9.4.2. Poudre	27
I.10. Propriétés physiques et chimiques des acrylates	27
I.11. Applications des acrylates	27
Références	28
Chapitre II : Synthèse des réseaux de copolymères	30
II.1. Introduction	31
II.2. Substances chimiques utilisées	31
II.2.1. Cristal liquide	32
II.3. Matériel et méthodes	33
II.3.1. Dispositif de photo polymérisation UV	33
II.3.2. Boîtier de photo polymérisation	33
II.3.3. Lampe UV utilisée	33
II.4. Techniques de mises en œuvre des réseaux de poly(MMA-co-EH/HDDA)	34
II.4.1. Préparation des solutions monomériques (photo-réactives)	34
II.4.1.1. Mélanges précurseurs utilisés	34
II.4.1.1.a. Cas du mélange (50%MMA-50%EHA) pour les trois concentrations différentes de HDDA (0.5, 1 et 1.5%)	35
II.4.1.1.b Cas du mélange (80%MMA-20%EHA) pour les trois concentrations différentes de HDDA (0.5, 1 et 1.5%)	35
II.4.1.1.c Cas du mélange (20%MMA-80%EHA) pour les trois concentrations différentes de HDDA (0.5, 1 et 1.5%)	35
II.4.1.3. Matériel et technique expérimental	36
II.5. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR)	37
II.5.1. Présentation du dispositif expérimental utilisé	37
II.5.2. Technique de mise en œuvre du spectromètre	38
II.5.3 Absorbance de la réflectance totale atténuée (ATR)	38
II.6. Analyse des spectres obtenus par spectroscopie ATR	39
II.6.1. Influence de la densité de réticulation	39
II.6.1.1. Cas de 0.5%HDDA	39
II.6.1.1.1. Cas du mélange de poly(20%MMA-80%EHA/HDDA)	41
II.6.1.1.2. Cas du mélange de poly(50%MMA-50%EHA/HDDA)	42
II.6.1.1.3. Cas du mélange de poly(80%MMA-20%EHA/HDDA)	43
II.6.1.2. Cas de 1%HDDA	45
II.6.1.2.1. Cas du mélange de poly(20%MMA-80%EHA/HDDA)	46
II.6.1.2.2. Cas du mélange de poly(50%MMA-50%EHA/HDDA)	47
II.6.1.2.3. Cas du mélange de poly(80%MMA-20%EHA/HDDA)	47
II.6.1.2. Cas de 1.5%HDD	48
II.6.1.1.1. Cas du mélange de poly(20%MMA-80%EHA/HDDA)	49

II.6.1.1.2. Cas du mélange de poly(50%MMA-50%EHA/HDDA)	50
II.6.1.1.3. Cas du mélange de poly(80%MMA-20%EHA/HDDA)	50
II.6.1.3. Tableau récapitulatif des taux de conversion	51
II.7. Conclusions	52
Références	53
Chapitre III : Etude des propriétés thermo-élastiques	54
III.1. Etude cinétique de gonflement des poly(MMA-co-EHA/HDDA)	55
III.2. Techniques d'analyse	55
III.2.1. Le solvant (Le cristal liquide 5CB)	55
III.2.1.1. Généralités sur les cristaux liquides	55
III.2.1.2. Définition	55
III.2.1.3. Différentes phases d'un cristal liquide	55
III.2.1.3.a. Phase nématique	56
III.2.1.3.b. Phase smectique	56
III.2.1.3.c. Phase cholestérique	56
III.2.1.4 Applications des cristaux liquides	56
III.2.2 Microscope optique à balayage	56
III.2.3. Méthode expérimentale utilisée	57
III.2.4. Résultats et discussions	57
III.2.4.1 Protocole expérimental	57
III.2.4.2 Mesure du taux de gonflement	58
III.3. Caractérisation des échantillons par dégonflement	59
III.3.1. Influence de la composition du mélange	59
III.3.1.1. Etude des systèmes poly(MMA-co-EHA/0.5%HDDA)/5CB	59
III.3.1.2. Etude des systèmes poly(MMA-co-EHA/1%HDDA)/5CB	60
III.3.1.3. Etude des systèmes poly(MMA-co-EHA/1.5%HDDA)/5CB	61
III.3.2 Influence de la densité de réticulation	62
III.3.2.1. Cas du réseau (20% MMA-80% EHA / HDDA)	62
III.3.2.2. Cas du réseau (80% MMA-20% EHA / HDDA)	63
III.3.2 Tableau récapitulatif des taux de gonflement	63
III.4 Diagrammes de phases des systèmes poly(MMA-co-EHA/HDDA)	64
III.4.1. Définition d'un diagramme de phases	64
III.4.2. Cas du système poly(MMA-co-EHA/0.5%HDDA)/5CB	65
III.4.3. Cas du système poly(MMA-co-EHA/1%HDDA) /5CB	66
III.4.4. Cas du système poly(MMA-co-EHA/1.5%HDDA)/5CB	67
III.4.5. Cas du système poly(20% MMA / 80% EHA /HDDA) / 5CB	67
III.6. Caractérisation thermo-physique de nos réseaux de copolymères par analyse calorimétrique différentielle (DSC)	68
III.6.1. Introduction	68
III.6.2. Principe de la DSC	69
III.6.3. Méthodologie expérimentale	69
III.6.4. Etude de l'influence de la concentration du copolymère sur la température de transition vitreuse	70
III.6.5. Tableau récapitulatif des températures de transitions vitreuses	72

III.7. Conclusions	72
Références	74
Chapitre IV : Optimisation du taux de gonflement du système poly(MMA-co-EHA/HDDA)/5CB	75
IV.1. Introduction	76
IV.2 Terminologie utilisée dans les plans d'expériences	77
IV.2.1. Variable	77
IV.2.1.1. Facteurs quantitatifs et qualitatifs	77
IV.2.1.2. Les réponses	78
IV.2.2. Espace expérimental réel ou domaine d'étude	78
IV.3. Modélisation du procédé utilisé	78
IV.3.1. Objectifs	79
IV.4. Modèle utilisé	79
IV.5. Plan pour surfaces de réponse	79
IV.6. Les plans composites centrés	80
IV.7. Plan composite à faces centrées (CCF) du système de poly(MMA-co-EHA / HDDA) / 5CB	81
IV.7.1 Matrice d'expériences	82
IV.7.1.1. Analyse des résultats du modèle postulé	83
IV.7.1.2. Analyse statistique des résidus	84
IV.7.1.3. Analyse statistique des résultats après désactivation de l'expérience 3	85
IV.7.1.4. Analyse statistique des résidus après désactivation des expériences 9 et 11	87
IV.7.1.5. Analyse statistique des effets	88
IV.7.1.6. Surfaces de réponse	91
IV.7.1.7. Tracé du contour du système poly(MMA-co-EHA/HDDA) / 5CB	91
VI.8. Conclusions	93
Références	94
Conclusion générale	96

Introduction générale

Introduction générale :

Les premières utilisations des polymères remontent à l'antiquité, où des matériaux, tels que le caoutchouc naturel et la gomme-laque ont été utilisés. Les civilisations anciennes, comme les mayas et les aztèques utilisaient déjà le latex de l'arbre à caoutchouc pour fabriquer des balles et des objets imperméables [1].

La véritable révolution dans le domaine des polymères a commencé au XIX^{ème} siècle. En 1839, c'est la vulcanisation du caoutchouc qui permis de renforcer ses propriétés mécaniques et de le rendre plus durable. Cela a ouvert la voie à une utilisation plus répandue du caoutchouc dans l'industrie [2].

Aujourd'hui, les polymères jouent un rôle essentiel dans de nombreux secteurs, allant de l'emballage et de l'automobile à l'électronique et à la médecine.

La recherche se poursuit pour développer des polymères plus durables, biodégradables et respectueux de l'environnement [3].

Les études et les recherches se poursuivent sur ces matériaux dans le but d'augmenter leur résistance aux facteurs externes, tels que la chaleur et la lumière, ainsi que d'améliorer leur capacité à résister aux chocs et aux agressions extérieures. Les propriétés optiques, électriques, thermiques, mécaniques et rigides des polymères sont des domaines d'intérêt pour les développements de nouvelles caractéristiques et améliorations industrielles. Une méthode couramment utilisée pour atteindre ces objectifs est l'ajout de certains matériaux aux polymères, ou la combinaison de différents polymères, dont le processus est appelé copolymérisation. Cette approche à gagner en popularité ces dernières années dans de nombreux secteurs industriels et applications, notamment dans l'impression, l'imagerie, la fabrication de films protecteurs et la construction de membres résistantes [4, 5].

Ce travail s'inscrit dans la thématique «Elaboration et caractérisation de réseaux de copolymères acryliques - optimisation du procédé par la méthodologie des plan d'expériences ». Il a été mené au niveau du Laboratoire de Recherche sur les Macromoléculaires (LRM) de la faculté des sciences de l'université Abou Bekr-Belkaid de Tlemcen.

Ce manuscrit décrit le travail entrepris, dont l'étude tourne autour de deux parties, où la première partie concerne la synthèse et la caractérisation des réseaux de poly(MMA-co-EHA/HDDA) par gonflement dans le cristal liquide 5CB, tandis que la seconde partie consiste à optimiser le taux de gonflement par la méthodologie des plans d'expériences factoriel de 2^k [6-11].

Dans ce travail, le choix des réseaux de copolymères a été porté sur l'élaboration de ces derniers en utilisant deux monomères monofonctionnels méthacrylique (MMA) et acrylique (2-EHA), réticulés avec un monomère di-fonctionnel (HDDA).

Le Méthacrylate de Méthyle (MMA) est un composé chimique utilisé dans de nombreux domaines, notamment dans l'industriel des plastiques et des revêtements. C'est un dérivé de l'acide méthacrylate [12]. De même, le monomère 2-Ethyle-Hexyle-Acrylate (2-EHA) est largement utilisé dans l'industriel des revêtements, des adhésifs et des plastiques en raison de ses propriétés chimiques et physiques

favorables. Il possède une bonne résistance aux intempéries, aux UV et aux produits chimiques, ce qui en fait un choix idéal pour les applications extérieures et les revêtements de protection [13, 14].

Cependant, il convient de noter que l'EHA et le MMA sont des composés chimiques et doivent être manipulés avec précaution. Ils peuvent être irritants pour la peau, les yeux et les voies respiratoires. Une exposition prolongée ou répétée peut causer des effets nocifs pour la santé. Par conséquent, il est important de suivre les consignes de sécurité appropriées lors de la manipulation et de l'utilisation de l'EHA et du MMA [15].

Le travail de ce mémoire est constitué de quatre chapitres :

- Dans le premier chapitre, des notions générales sur les polymères, à savoir leur définition, leur classification et leur synthèse, ainsi que sur les réseaux de polymères, leurs structures, leurs propriétés physico-chimiques et leurs applications, sont brièvement décrites. En deuxième lieu, nous présentons des généralités sur les copolymères, en décrivant leur définition, et leurs différents types. Ce chapitre se termine par une présentation sur les acrylates, avec leur définition et leurs applications.
- Dans le second chapitre, nous présentons la méthode de synthèse des réseaux de copolymères de type isotrope par la technique de photo-polymérisation à partir des matériaux employés. La conversion des mélanges de l'état initial (liquide) à l'état final (réseau) est caractérisée par la technique d'analyse spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR-ATR, en déterminant le taux de conversion de la double liaison C=C en simple liaison C-C.
- Le troisième chapitre est composé de deux parties distinctes. La première partie de notre travail concerne l'étude du suivi de la cinétique de gonflement des réseaux de copolymères poly(MMA-co-EHA/HDDA) dans le cristal liquide 5CB, en mesurant les dimensions de l'échantillon en fonction de la température, en utilisant un microscope optique à polariseur. La deuxième partie consiste à étudier les propriétés thermo-élastiques de nos réseaux de copolymères à l'aide de la technique de calorimétrie différentielle à balayage (DSC), en mesurant la température de transition vitreuse T_g de chaque échantillon.
- Dans le dernier chapitre, nous présentons la méthodologie des plans d'expériences, qui nous permet d'optimiser le taux de gonflement de nos réseaux de copolymères, en mettant en évidence les variables les plus influentes sur ce dernier. Le plan factoriel composite à faces centrées (CCF) est employé, en présentant les diagrammes des effets, ainsi que les surfaces de réponses.
- Finalement, le manuscrit se termine par une synthèse générale de tous nos résultats expérimentaux obtenus lors des travaux de ce mémoire, ainsi que des perspectives.

Références :

- [1] Billmeyer, F.W.Jr., "Texte Book of Polymer Science", 2nd Edition, John Wiley and Sons Interscience, New York, (1971).
- [2] Rebert O. Ebewele, Polymer Science and Technology, Department of Chemical Engineering University of Benin (2000).
- [3] SABRY, Fouad. *Bioplastique : La vie en bioplastique est plus fantastique. S'agit-il de plastiques biosourcés ou biodégradables ? Est-ce une victoire ou une pure fiction ?* One Billion Knowledgeable, (2022).
- [4] Brochu, S., Prudhomme R.E., Barakat I., and Jerome H., "Macromol." 28, 15, 5320-5239, (1996).
- [5] Karim, A. and Rafailovic, M.H." Maromol." 31,857-862, (1998).
- [6] W.Broslow, "On Swelling of Natural Rubber in Organic Solvents", *Macromolecules*, 4, 742-747 (1971).
- [7] M.Tlavsky, K. Bonchal, K. Dusek, "Effect of dilution during network formation on the sol fraction and elasticity of polyurethane networks", *Macromol. Chem.*,190, 883-891(1989).
- [8] K.Urayama, Z-h Luo, T, Kawamura, S.Kohjiya, "Phase behavior of a nematic liquid crystal in polybutadiene networks", *Chem. Phys. Lett.*, 287,342-346 (1998).
- [9] H. Orendi, M, Ballauff, "Swelling of isotropic networks in nematic solvents", *Macromol.*, 24, 5874-5878 (1991).
- [10] N. R. Kenkare, C. K. Ilall, S. A. Khan," Theory and simulation of the swelling of polymer gels", *J.Chem, Phys.*, 113, 404-418 (2000).
- [11] B. Erman, J.E. Mark, « Structure and Properties of Rubber Like Networks", Oxford University Press, New York, (1997).
- [12] HARPER, Charles A. et PETRIE, Edward M. *Plastics materials and processes: a concise encyclopedia*. John Wiley & Sons, (2003).
- [13] Sheftel, VO ; Additifs alimentaire indirects et polymères Migration et toxicologie. Editeurs Lewis, Boca Raton, FL, p.25 (2000).
- [14] HEATLEY, Frank, LOVELL, Peter A., et YAMASHITA, Tsuyoshi. Chain transfer to polymer in free-radical solution polymerization of 2-ethylhexyl acrylate studied by NMR spectroscopy. *Macromolecules*, 2001, vol. 34, no 22, p. 7636-7641.
- [15] BARBAUD, Annick, CRÉPY, Marie-Noëlle, LAFFORGUE, Christine, *et al. Actualités en dermatologie allergologie 2019 : 40e Cours d'actualisation, Paris 2019*. John Libbey Eurotext, (2019).

Chapitre 1 :

Etude bibliographique

I.1 Introduction :

Un polymère est une macromolécule formée par l'enchaînement covalent (liaisons primaires) d'un très grand nombre d'unités répétitives, appelées monomères. Un monomère est un composé constitué de molécules simples (identiques ou différentes), pouvant réagir avec d'autres monomères pour donner un polymère [1].

L'assemblage des monomères pour l'obtention de polymères (ou macromolécules) s'appelle la polymérisation. La réaction de polymérisation est également utilisée par les organismes vivants [2]. La figure (I.1) représente une chaîne de polymère. La lettre « n » représente le degré de polymérisation ou « indice de polymérisation » [3].

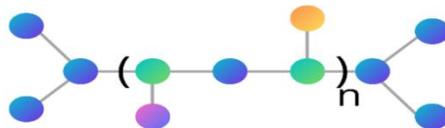


Figure I.1 : Illustration d'une chaîne de polymère.

Un polymère peut être caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule [4].

I.2. Classe des polymères :

Différentes architectures macromoléculaires peuvent diviser les polymères en cinq grandes classes selon les critères suivants, à savoir :

I.2.1. Origine des polymères [5] :

Il existe des polymères naturels, artificiels et synthétiques.

I.2.1.1. Les polymères naturels :

Nous les trouvons dans le règne végétal, minéral ou animal, dont les plus connus sont la cellulose, l'amidon, le caoutchouc naturel, la soie et le chitosane.



Figure I.2.1 : Caoutchouc naturel



Figure I.2.2 : Chitosane

Figure I.2 : Polymères naturels.

I.2.1.2. Les polymères synthétiques :

Ce sont des polymères élaborés par l'homme. Ils sont obtenus par la polymérisation des produits chimiques, dont les plus connus sont le polyméthacrylate de méthyle (PMMA), le polyéthylène (PE), le polytéréphtalate d'éthylène (PET), l'acide polylactique (PLA) et le polypropylène (PP).



Figure I.3.1 : Polyméthacrylate de méthyle



Figure I.3.2 : Polypropylène

Figure I.3 : Polymères synthétiques.

I.2.1.3. Les polymères artificiels :

Ils sont obtenus par modification chimique de polymères naturels de façon à transformer certains de leurs propriétés, comme par exemple :

- ✓ Les lentilles de contact.
- ✓ Les esters cellulosiques (acétone de cellulose, nitrocellulose).



Figure I.4.1 : Lentille de contact



Figure I.4.2 : Esters cellulosiques

Figure I.4 : Polymères artificiels.

I.2.2. Composition chimique des polymères :

I.2.2.1 Les polymères organiques :

C'est la classe la plus riche, on y trouve les polyvinyles, les polyamides et les polyacryliques.



Figure I.5: Polymères organiques.

I.2.2.2. Les polymères minéraux :

Ils sont constitués soit de composés macromoléculaires organiques ou minéraux, résultant de la combinaison de plusieurs molécules à partir d'un monomère unique (corps simple), où l'on peut citer comme exemple : le diamant, le graphite, le phosphore ; soit de monomères différents (hétéroatome) comme les silicates acides polyphosphoriques [6].



Figure I.6.1 : Le soufre



Figure I.6.2 : Le silicate

Figure I.6 : Polymère minéraux.

I.2.2.3. Les polymères mixtes :

Ils sont dotés de propriétés intéressantes, dont une bonne résistance thermique ($\sim 300^{\circ}\text{C}$ - 350°C), comme les silicones [7].

I.2.3. Domaine d'applications des polymères:

Les polymères sont divisés en trois catégories.

I.2.3.1. Les polymères techniques :

Ils possèdent des caractéristiques mécaniques intéressantes qui leur permettent de se substituer aux matériaux traditionnels (céramiques, métaux, etc.), comme le polyamide [8].

I.2.3.2. Les polymères de grande diffusion :

Ils sont appelés polymères de grande diffusion ou encore polymères de commodité, dont leur production annuelle s'évalue par millions de tonnes (polyéthylène, polystyrène) [1].

I.2.3.3. Les polymères spéciaux :

Les polymères spéciaux, appelés aussi polymères de fonction, se trouvent dans la catégorie des polymères conducteurs thermostables, adhésifs, etc... [8].

I.2.4. Structure des chaînes de polymères [9, 10] :

On distingue trois types de chaîne de polymère.

I.2.4.1. Les polymères linéaires :

Ils sont appelés polymères linéaires ou monodirectionnels. Dans ce type de polymère, les monomères s'enchainent d'une manière unidirectionnelle (structure monodimensionnelle). La figure (1.7) représente un exemple de polymères linéaires.

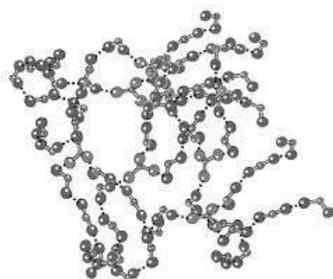


Figure 1.7 : Représentation d'une chaîne de polymère linéaire.

I.2.4.2. Les polymères ramifiés :

Ce type de polymères comporte des ramifications au niveau de la structure de la chaîne principale de molécules. Ces dernières sont de petites molécules de faible densité, identiques et branchées latéralement sur le squelette de la chaîne principale, d'où la macromolécule ramifiée comporte plusieurs extrémités (la fonctionnalité du monomère est supérieure à 2).

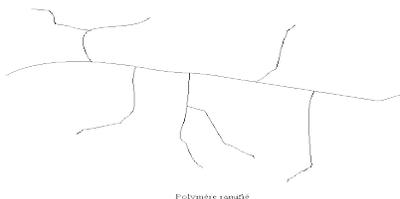


Figure 1.8: Polymère ramifié.

I.2.4.3. Polymères réticulés :

Ce sont des polymères obtenus par la réticulation correspondant à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation, d'une polycondensation ou d'une polyaddition, et qui se développent dans les trois dimensions, afin de former un réseau de polymère [11].

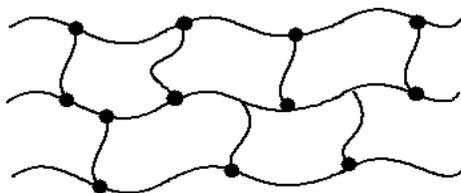


Figure 1.9 : Polymère réticulé.

I.2.5. Comportement thermique des polymères :

Les propriétés des polymères permettent des usages très variés. On peut ainsi les regrouper dans quatre familles :

- ✓ Les thermoplastiques.
- ✓ Les thermodurcissables.
- ✓ Les élastomères.
- ✓ Les élastomères thermoplastiques.

I.2.5.1 Les thermoplastiques :

Ce sont des polymères linéaires ou ramifiés qui se ramollissent sous l'action de la chaleur et se durcissent de manière réversible lorsqu'ils sont refroidis. La plupart des plastiques utilisés dans les emballages sont des thermoplastiques ce qui permet de les recycler, dont les principaux thermoplastiques sont : le polyéthylène (PE) ou le polystyrène (PS).

I.2.5.2. Les thermodurcissables :

Les matériaux thermodurcissables ou thermodurcis sont des solides infusibles et insolubles qui forment un réseau tridimensionnel à partir de segments moléculaires liés par une densité de liaison primaire élevée.

Les thermodurcis sont formés de manière inversible par des réactions chimiques des moléculaires d'un durcisseur avec de petites molécules dont les chaînes sont linéaires [12].

I.2.5.3. Les élastomères :

Un élastomère est un polymère présentant des propriétés « élastiques » obtenus après réticulation qui se distinguent des thermodurcissables par leur propriété élastique de type caoutchoutique, c'est-à-dire la capacité à supporter de très grandes déformations réversibles sur l'action d'une contrainte mécanique [13, 14].

I.2.5.4. Les élastomères thermoplastiques :

Ce sont des polymères linéaires ou ramifiés ayant les propriétés suivantes, élasticité caoutchouteuse des élastomères et facilité de traitement des thermoplastiques. Les élastomères thermoplastiques sont des solides qui ont un comportement semblable. Ils sont formés de copolymères en bloc, au sein d'une même chaîne de segment d'un thermoplastique, par exemple le polybutadiène (PBD) [15].

I.3. Synthèse des polymères :

La synthèse de polymère ou polymérisation est un procédé qui consiste à assembler de petites molécules de monomère par des réactions chimiques pour créer de plus grandes molécules de polymère, constituées de longues chaînes ou de réseaux de monomères reliés par des liaisons. Il existe deux grandes voies de polymérisation différentes qui permettent la synthèse des polymères. Le premier type de réaction est une polymérisation par étape (polycondensation) et le second type est une réaction de polymérisation en chaîne (polyaddition).

I.3.1. Polycondensation :

La polycondensation est une polymérisation par étape, avec deux ou plusieurs groupements fonctionnels (fonctionnalité ≥ 2) réagissant pour former d'abord des dimères, ensuite des trimères et des oligomères plus longs. La réaction de polymérisation se produit par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur approprié, qui procède plutôt par l'addition successive et rapide de molécules sur un centre actif.

La plupart des polymérisations par étape sont des polycondensations, dont chaque étape est une réaction de condensation avec élimination de petites molécules peu importantes, tels que le H₂O, NH₃, CH₃, OH et le HCl. On distingue trois étapes de réaction de polycondensation, c'est-à-dire la réaction qui se produit avec l'élimination des produits de condensation et les réactions sans formation de produit secondaire de réaction et la polymérisation par recombinaison des radicaux [7, 15].

I.3.2. Polymérisation en chaîne :

La polymérisation en chaîne est une réaction par addition successive de molécules du monomère dans une espèce active (centre actif note *) qui est portée par l'extrémité de la chaîne [7], pour former une chaîne macromoléculaire. La nature du centre actif est un radical libre carbocation ou carboanion. On peut distinguer trois types de réaction de polyaddition : la polymérisation radicalaire, la polymérisation cationique et la polymérisation anionique. Ces méthodes de polymérisation sont connues pour être des réactions rapides qui permettent d'obtenir des polymères de poids moléculaire relativement élevé [16].

I.3.2.1. La polymérisation radicalaire :

La polymérisation radicalaire consiste en une réaction qui nécessite la présence d'une espèce réactive R* appelée radical libre. Cette technique est souvent utilisée pour sa facilité de mise en œuvre [17]. Elle comporte trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison.

- a) **L'amorçage** : c'est une étape généralement lente qui permet de créer l'espèce radicalaire active qui permet l'amorçage ou (initiateur) employée dans la réaction de nature chimique, thermique ou bien photochimique [15, 16, 18].

L'amorçage de la polymérisation se produit en deux étapes :

- La première étape implique la formation de radicaux. Pour une substance dénommée amorceur A, cette réaction peut être représentée par la relation suivant :



- La deuxième étape consiste à ajouter le radical initiateur à une molécule de monomère M pour former le premier maillon de la chaîne polymère en croissance.



- b) **La propagation [19]** : C'est une étape qui permet la formation de la chaîne macromoléculaire correspondant à la croissance de la chaîne. Elle se fait par l'addition successive de molécules de monomère sur la partie active de la chaîne croissante. Cela implique la formation d'une molécule géante, avec un radical libre au bout de la chaîne.



- c) **La terminaison** : Elle s'effectue avec une rencontre entre deux radicaux de la moléculaire. Dans le cas d'une polymérisation, cette réaction arrête la croissance des chaînes macromoléculaires et les macromolécules sont ainsi terminées.

I.3.2.2. La polymérisation cationique :

Dans la polymérisation cationique, l'extrémité de la chaîne en croissance devient chargée positivement à l'existence d'un groupe R donneur d'électron, associée à un contre ion chargé négativement. Le centre actif utilisé dans cette réaction est un carbocation.

I.3.2.3. La polymérisation anionique :

Le centre actif employé dans cette réaction est un carbonion ou un oxanion (ce sont des substances chargées négativement) lié à un contre-ion Me^+ chargé positivement [23].

I.4. Réseaux de polymères :

I.4.1. Réticulation :

C'est le passage d'un polymère d'un état où les molécules sont indépendantes à un état où elles sont reliées par des raisons chimiques, c'est-à-dire c'est le branchement des chaînes de polymère entre elles par des liaisons chimiques ou des ponts, sous l'action de radiations [2]. On appelle le taux de réticulation ou densité de pontage le nombre de réticulations du réseau tridimensionnel, par unité de volume de polymère [21].

I.4.2. Forme des réseaux de polymères :

Les réseaux de polymères sont formés tri-dimensionnellement essentiellement par photo-polymérisation de monomères monofonctionnels. Il est nécessaire d'ajouter un agent de réticulation [22]. Ils sont complètement insolubles dans les solvants organiques et ils possèdent un faible taux de gonflement s'ils ont un haut degré de réticulation. Ils ont une bonne résistance à la chaleur et la décomposition ne commence qu'à des températures supérieures à 400°C.

I.5. Structure des polymères :

Il existe trois types de polymères [23] :

- ✓ **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 ordonnés, où 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.

I.6. Propriétés physico-chimiques des polymères :

Les propriétés des matériaux polymères sont beaucoup plus sensibles que celle des métaux. Il s'agit de matériaux thermoplastiques, thermodurcissables, composites ou élastomères. L'analyse chimique des polymères est une approche incontournable pour :

- ✓ La manière de leur transformation.
- ✓ La prévision et la connaissance de leur comportement.

L'objectif principal de la caractérisation de ces matériaux est de vérifier la matière, notamment par rapport aux spécifications techniques fournies par le fabricant ou le transformateur. Les caractéristiques intrinsèques, mises à part la température de transition vitreuse T_g est partiellement importante pour les polymères amorphes, notamment les thermoplastiques amorphes [24], pour lequel, il n'existe aucune force de cohésion importante autre que l'enchevêtrement [25] et la température de fusion T_f , ce sont les deux températures fondamentales nécessaires dans l'étude des matériaux de polymères.

La présence d'additifs permet d'améliorer notablement ses conditions de mise en œuvre et sa durabilité « stabilisé chaleur », « stabilisé UV » afin de connaître, d'un point de vue analytique.

- a. Analyse par spectrométrie FTIR :** L'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) permet de déterminer la nature chimique des polymères au sens large. Elle permet également l'identification de pollutions et de résidus organiques (dépôts) ou minéraux.
- b. Analyse thermique :** L'analyse calorimétrique (DSC) permet d'identifier les transitions thermiques d'un matériau (température de transition vitreuse T_g , température de fusion, cristallisations, taux de réticulation, enthalpie de réaction...) [26].

I.7. Applications des polymères :

Les polymères présentent de large applications grâce à leurs propriétés très intéressantes, les domaines d'utilisation sont relativement comme suit :

- Médecine et santé (lentilles, poches de sang, verres de lunettes, ...)
- Le domaine alimentaire, emballages (bouteilles, briques, ...)
- L'article ménager (poubelles, vaisselle...)
- Secteur de la construction (colles, vernis, revêtement du sol, ...).

I.8. Les copolymères :

I.8.1. Définition :

Un copolymère est un polymère qui est constitué de deux ou plusieurs motifs de monomères différents. Le terme copolymère s'oppose à l'homopolymère, c'est-à-dire l'homopolymère est un polymère composé d'une seule unité répétitive tous identiques. Il existe plusieurs types d'homopolymère (homopolymère linéaire, branché et en étoile) voir la figure (I.10).

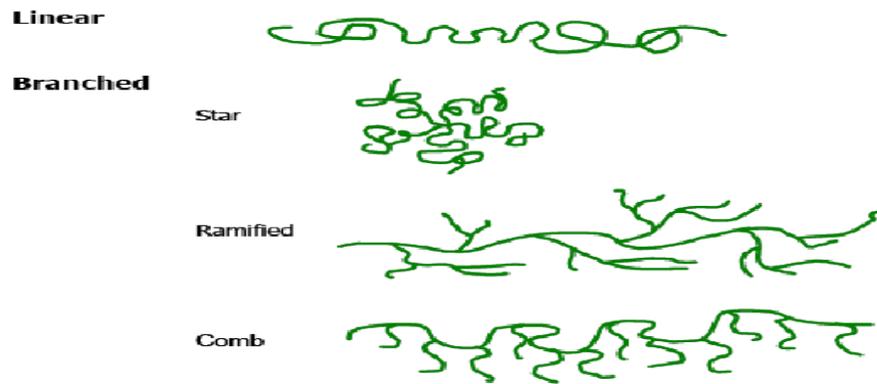


Figure I.10 : Différents types d'homopolymère.

Les noms des copolymères sont constitués du préfixe poly, suivi entre parenthèse des noms chimiques des monomères donnés dans l'ordre décroissant des fractions massiques de ces composantes dans le copolymère [27].

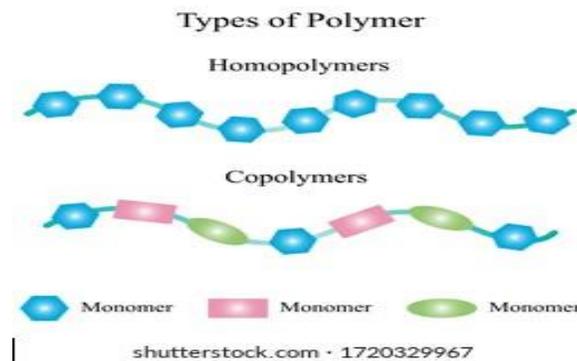


Figure I.11 : Représentation des deux types de polymères.

I.8.2. Différents types de copolymères [28] :

Les copolymères à enchaînement aléatoire, statistique et alterné sont des matériaux homogènes, qui sont différents avec les copolymères séquencés (nommés aussi copolymère blocs) du fait de leur structure hétérogène. Il est possible d'observer au moins deux températures de transition vitreuse T_g .

- ❖ **Copolymère statistique (statistical copolymer) :** C'est le cas le plus courant, où l'on trouve une répartition statistique des unités de monomères A et B qui sont disposés de façon aléatoire, symbolisée par $(A-B)_n$ et dénommée poly(A-stat-B).
- ❖ **Copolymère alterné (alternating copolymer) :** La disposition de deux unités répétitives le long de chaîne est alternée (ordonnée). Ils sont symbolisés par $(A-alt-B)_n$ et dénommés par poly(A-alt-B).
- ❖ **Copolymère séquencé linéaire ou copolymère à bloc (block copolymer) :** Ce sont des molécules où chaque unité constitutive est répétée plusieurs fois de suite (block) pour former de longues séquences qui sont symbolisés par (A_n-b-B_n) et dénommés par poly(A)-b-poly(B).

- ❖ **Copolymère greffé (graft copolymer) :** Il est appelé aussi copolymère branché. Les unités répétitives sont branchées (greffées) sur un squelette avec d'autre type de monomère. Ils sont symbolisés par (A_n-g-B_n) et dénommés par poly(A-g-poly(B)).

Le tableau (II.1) regroupe les différents types de systèmes de copolymères. Les unités répétitives sont représentées par « A » et « B ».

Type	Forme
Copolymère aléatoire ou statistique	-A-B-A-A-A-B-B-A-B-B-B-B-A-A-
Copolymère alterné	-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-A-B-
Copolymère séquence linéaire ou copolymère à blocs	Copolymère « di-blocs » [A-B] -A-A-A-A-A-A-A-B-B-B-B-B-B-B- Copolymère « tri-blocs » [-A-B-A-] -A-A-A--B-B-B- A-A-A
Copolymère greffé	-B-B-B-B- B -A-A-A-A-A-A-A- -B-B-B-B-

Tableau I 1 : Types de copolymères.

I.9. Les acrylates :

I.9.1. Historique :

Les résines polyacrylates et polyméthacrylate appartiennent à la classe des thermoplastiques, dont l'état physique et la viscosité peuvent être modifiés réversiblement par chauffage et refroidissement successif.

Développées dans les années 1930, elles sont largement utilisées en dentisterie, dans l'art graphique, dans les revêtements, les colles, les adhésifs et les plastiques.

La disposition de l'acide acrylique est le marché particulièrement intéressant que son polymère laisse entrevoir, qui amène la société Norsolor à développer la fabrication de dérivés de l'acide polyacryliques.

L'acide polyacrylique de basse masse molaire est soluble dans l'eau. Les produits de haute masse, surtout s'ils sont réticulés, ne sont plus solubles, mais conservent une très grande hydrophilie qui permet de mettre en valeur des polymères dits « super-absorbants », susceptibles de fixer jusqu'à mille fois leur poids d'eau. Ces produits ont pris un très grand essor dans les articles d'hygiène, à partir de 1982. Ces super-absorbants acryliques sont des copolymères d'acide acrylique et l'acrylate de sodium réticulés. Ils se présentent à l'usage, sous forme de particules solides [29].

I.9.2. Définition :

Les acrylates sont des polymères de la famille des vinyliques. Ils se transforment très facilement en un polymère incolore transparent, élastique sous l'action de la chaleur. Les monomères acrylates sont des esters qui contiennent des groupes vinyliques, c'est-à-dire deux atomes de carbone doublement liés, directement attachés au carbone du groupe carbonyle [30].

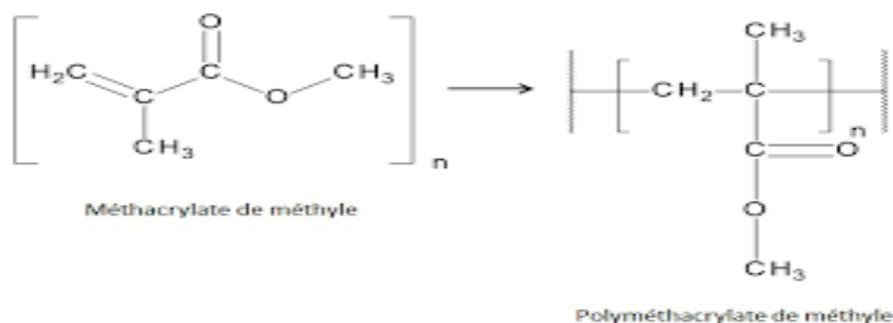


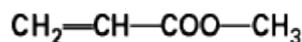
Figure I.12 : Le monomère méthacrylate de méthyle et son polymère polyméthacrylate de méthyle.

I.9.3. Acrylate et méthacrylate [31] :

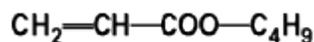
Il est difficile d'imaginer que ce petit groupe méthyle aurait beaucoup d'effet sur le comportement et les propriétés des polymères. Le polyacrylate de méthyle est un caoutchouc blanc à température ambiante, tandis que le polyméthacrylate de méthyle est un plastique solide, dur et transparent, déterminé par ce que l'on appelle la mobilité des chaînes, c'est-à-dire la façon de bouger sûre d'elle-même et les unes par rapport aux autres, et plus la flexibilité est élevée, donc le polymère est mou.

Les quatre esters acryliques les plus importants :

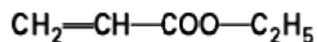
Acrylate de méthyle (AM)



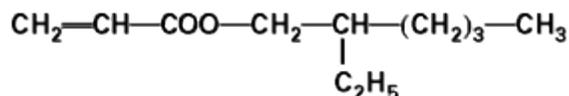
Acrylate de *n*-butyle (ABu)



Acrylate d'éthyle (AE)



Acrylate d'éthyl-2-hexyle (AE2H)



I.9.4. Composition d'une résine acrylique :

Le matériau se présente sous forme de poudre et de liquide [32] :

I.9.4.1. Liquide :

- **Le méthacrylate de méthyle (MMA) :** c'est un matériau instable, volatile, inflammable et toxique. Il se compose essentiellement du monomère.
- **Ethyle du glycol diméthacrylate :** c'est une des deux liaisons polymérisables autorisant la constitution d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel.

I.9.4.2. Poudre :

- **Poly (Méthacrylate de méthyl) PMMA :** Il se trouve sous forme de sphérules de volume variable, obtenue en agitant vigoureusement du monomère dans un milieu non polymérisable.
- **Acrylate d'éthyle :** Il est principalement utilisé dans la production de fibres acryliques et de copolymères qui servent dans le traitement de l'eau et du cuir, la fabrication de revêtement, d'adhésifs, d'encres et d'intermédiaires pharmaceutiques.

I.10. Propriétés physiques et chimiques des acrylates [33, 34] :

L'acrylate de méthyle se présente sous forme d'un liquide incolore, volatil, d'odeur âcre et piquante détectable à très basse concentration (de l'ordre de 0.1 ppm). Il est légèrement soluble dans l'eau (60 g/l) et est miscible à de nombreux solvants organiques (acétone, éthanol, oxyde de diéthyle, ...). En l'absence d'inhibiteur, l'acrylate de méthyle se polymérise facilement à température ambiante. La chaleur, la lumière ou le contact avec des produits oxydants (peroxydes et nitrates.) provoquent ou accélèrent la polymérisation. La réaction est fortement exothermique et peut présenter un risque d'explosion si le produit est contenu dans un récipient fermé.

L'éther monométhyle de l'hydroquinone (entre 10 et 20 ppm) est généralement utilisé comme inhibiteur de polymérisation de l'acrylate de méthyle. La présence d'oxygène dissous étant essentielle à l'efficacité de l'inhibiteur, il ne doit pas être entreposé sous atmosphère inerte.

I.11. Applications des acrylates [30] :

Les acrylates sont des composés chimiques dérivés de l'acide acrylique. Ils sont utilisés dans un large domaine d'applications industrielles, en raison de leurs propriétés de polymérisation, dont on peut citer quelques-unes des applications les plus courants :

Les fibres optiques, l'art dentaire, les lentilles de contact, les produits des sanitaires, le biomédical, les plastiques et dans plusieurs autres utilisations.

Références :

- [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] M. Tianti, *Mémoire de Master, Option Physique des polymères. Effets de la densité de réticulation et de la concentration de copolymères poly((HEMA-co-EHA) – Caractérisation par FTIR et par DSC*, Université de Tlemcen (2019).
- [3] <https://polymerexpert.fr/app/uploads/2021/12/Mn-Molaire.png>
- [4] Teraoka, Iwao. « Polymer solutions: an introduction to physical properties ». (2002).
- [5] P. Atkins et J. De Paula, *Chimie physique (4e éd. Française, de Boek 2013) p. 813-815*.
- [6] *Hist.gén.sc.t.3, Vol. 2, 1964, p.429*.
- [7] "polymères." Microsoft® Encarta® 2006 [CD]. Microsoft Corporation (2005).
- [8] P. Combette, I. Ernoult, « *Physique des polymères - structure, fabrication, emploi* ». CNRS Edition, 2001.
- [9] P. Wiess, « *la chimie des polymères* », Université Médicale Virtuelle Francophone, (2010).
- [10] U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux. *Polymer-dispersion liquid crystal science*, 1995, vol. 56, no 12, p. 1547-1555.
- [11] A. Ram, « *Fundamentals of polymer engineering* », Ed. Plenum Press (1997).
- [12] KAUSCH, Hans-Henning, HEYMANS, Nicole, PLUMMER, Christopher John, et al. *Matériaux polymères: propriétés mécaniques et physiques*. PPUR presses polytechniques, 2001.
- [13] P. Combette, I. Ernoult, « *Physique des polymères - structure, fabrication, emploi* ». CNRS Edition, 2001.
- [14] C. M. Dommagnet, *Thèse de l'Université de Lyon 1*, (2013).
- [15] Rebert O. Ebeuele, *Polymer science and Technology*, Departement of Chemical Engineering University of Benin (2000).
- [16] G. Odian; *Principle of polymerization*; Wiley Interscience (1991).
- [17] N. Mohammadi, *Mémoire fin d'étude ingénieur physicien ; Option : Physique des Matériaux, département de physique ; UABB Tlemcen ; (juin 2005)*.
- [18] C. Decker ; *Polymérisation sous rayonnement UV ; Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et composites ; A M 3 044*.

- [19] D. Urban, K. Tanaka, « Polymer dispersions and their industrial applications », Ed. Wiley-VCH (2002).
- [20] A. Guyot ; Polymérisation ; Techniques de l'ingénieur, traité Génie des procédés ; J 5 830.
- [21] S. Jouenne, Thèse doctorat ; Option Chimie et physicochimie des polymères ; Université Pierre et Marie Curie (2005).
- [22] H. Arcostanzo, F. Edard, D. Loeuillet, Collection Chimie PC/PC*, Ed. Vuibert Prépas (2015).
- [23] D. Merah, mémoire de Master, Option Systèmes macromoléculaires et leurs applications, Université de Tlemcen, Juin 2014.
- [24] A. Elouaer, Contribution à la compréhension et à la modélisation du comportement mécanique de matériaux à renfort en fibres végétales. Diss. Reims, 2011.
- [25] « Amorçage chimique » Wikipédia, [https://fr.wikipedia.org/wiki/Amor%C3%A7age\(chimie\)](https://fr.wikipedia.org/wiki/Amor%C3%A7age(chimie)).
- [26] J. Yu, et al. Characterization of micoplastics in environment by thermal gravimetric analysis coupled with Fourier transform infrared spectroscopy. Marine Pollution Bulletin, 2019, vol. 145, p. 153-160.
- [27] A. Tramaux, Synthèse de nouveaux superplastifiants phosphorés et évaluation de leur efficacité sur des suspensions de calcium. Diss. Université Montpellier, 2018.
- [28] P. Combette, I. Emoult (2005). Physique des polymères, press internationales polytechnique, Canada, p. 217.
- [29] M. N. Crepy, Service de pathologie professionnelle, Hôpitaux Paris centre, Hôtel-Dieu, et Service de dermatologie, Hôpitaux Universitaire Paris centre, Assistance publique-hôpitaux de Paris, Décembre 2018 – Référence en santé au travail N°156.
- [30] M. Carrega et al., Matériaux Industriels Matériaux Polymères, Dunod, Paris ISBN 2100046942 (2000).
- [31] PSLC. WS/french/Acrylate.htm.
- [32] www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC3917642/ Crown and bridge have life of many years but they fail for a number of Dept. Of Prosthodontics Bangalore Institute of Dental Sciences and Research, 25-05-3.2019.
- [33] Methyl acrylate. In: HSDB. NLM, (2005) (toxnet.nlm.nih.gov).
- [34] Acrylate de Méthyl. Fiche IPCS. ICSC 0625, 1999 (www.Cdc.gov/noish/ipcsnfrn/).

Chapitre 2 :

Elaboration des échantillons modèles

II.1 Introduction :

Dans ce chapitre, on s'intéresse à l'étude du comportement du gonflement des réseaux de copolymères réticulés. Pour cela, nous présentons les différents matériaux précurseurs (monomères, agent réticulant et photo amorceur) utilisés pour la préparation des réseaux de copolymères poly(MMA-co-EHA/HDDA) à caractériser. Ensuite, nous décrivons le mode opératoire adopté pour la synthèse de nos réseaux de copolymères, ainsi que la technique de photo-polymérisation par rayonnement ultraviolet. Finalement, nous déterminons le taux de conversion des fonctions acryliques (C=C) en simple liaison (C-C) à partir de la technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR).

II.2. Substances chimiques utilisées :

Dans ce travail de mémoire, nous avons choisi d'élaborer des réseaux de copolymères à base de deux monomères monofonctionnels :

Le monomère MéthAcrylate de Méthyle (MMA). Il se présente sous la forme d'un liquide inflammable, incolore et très volatil, à l'odeur caractéristique, peu soluble dans l'eau, dont les vapeurs forment des mélanges explosifs avec l'air [1].

Le monomère 2-Ethyl-Hexyle-Acrylate (2-EHA), qui se présente comme un liquide combustible, incolore, clair, peu volatil et peu inflammable, à l'odeur agréable, peu soluble dans l'eau et dont les vapeurs sont susceptibles de former des mélanges explosifs avec l'air. Il se copolymérise facilement avec une grande variété de monomères acryliques et vinyliques, pour obtenir des propriétés bien spécifiques de copolymère non rigides et de masse moléculaire élevée, pour une gamme variée d'applications [2].

Le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl-propane-1-one, appelé Darocur 1173, a été utilisé comme photo-amorceur. Ce dernier se présente comme un liquide incolore. Pour assurer la formation du réseau de copolymère, on utilise comme agent réticulant le monomère di-fonctionnel l'Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA) [3].

Les structures chimiques des matériaux précurseurs contenus dans une solution photo-réactive pour la synthèse des réseaux de polymères et copolymères sont représentées dans le tableau (II.1).

Nom	Structure chimique
MéthAcrylate de Méthyle (MMA)	
2-Ethyl-Héxyl-Acrylate (2-EHA)	
Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA)	
2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl- propane-1-one (Darocur 1173)	

Tableau II.1 : Structures chimiques des matériaux précurseurs.

II.2.1. Cristal liquide :

Le solvant utilisé dans cette étude est le 4-cyano-4'-n-pentyle-biphényle, appelé 5CB. C'est un cristal liquide nématique thermotrope, qui subit une transition de phase d'un état cristallin à un état nématique à 24°C, et il passe d'un état nématique à un état isotrope à 35.5°C. Il est fournis par Sigma Aldrich (Germany), dont la pureté est supérieure à 99% [4].

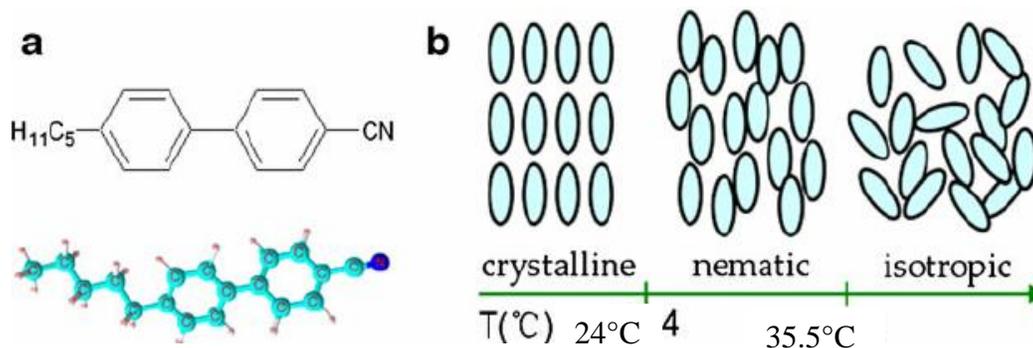


Figure II.1 : **a**) Structure moléculaire du 5CB, **b**) Différentes phases du 5CB en fonction de la température.

II.3. Matériel et méthodes :

II.3.1. Dispositif de photo polymérisation UV :

La figure (II.2) illustre la chambre réactionnelle que nous avons utilisée pour la préparation des réseaux de copolymère. Elle est constituée de deux éléments principaux :



Figure II.2 : Dispositif de photo polymérisation UV.

II.3.2. Boîtier de photo polymérisation :

Il est constitué d'un premier élément essentiel qui est le boîtier en verre (figure II.3.a). Sachant que la photo polymérisation radicalaire étant sensible à la présence de l'oxygène de l'air, ce dernier est fermé d'un couvercle étanche. Ce boîtier est percé de deux trous latéraux, reliés à deux différents tuyaux en téflon, permettant la circulation régulière du flux d'azote gazeux au sein de la chambre réactionnelle. A l'intérieur de la chambre de photo polymérisation, on trouve un porte échantillon en téflon (figure II.3.b), dans lequel on dépose la solution précurseur à polymériser. Ce moule démontable est composé de deux plaques en téflon, maintenu l'une contre l'autre par des pinces en acier. La plaque supérieure est percée d'un trou de diamètre de l'ordre de 27mm, alors que la plaque inférieure est pleine, permettant ainsi d'élaborer des échantillons sous forme de pastille. Le boîtier en bois contient une lampe UV qui permet l'irradiation des échantillons.



Figure II.3.a : Boîtier réactionnel



Figure II.3.b : Porte échantillon en téflon

Figure II.3 : Dispositif expérimental.

II.3.3. Lampe UV utilisée :

Le deuxième élément principal du dispositif de photo polymérisation est constitué d'un boîtier en bois où l'on trouve deux lampes UV de type Philips TL08. Cette dernière possède une longueur d'onde

caractéristique $\lambda=365\mu\text{m}$ et une intensité $I_0=1,5\text{Mw}/\text{cm}^2$ dans son état normal (figure II.4). Vu son état de vieillissement, la lampe que nous avons utilisée, lors de l'élaboration de nos échantillons, possède une intensité seulement de $0.5\text{Mw}/\text{cm}^2$. Afin de résoudre le problème de l'intensité lumineuse, l'échantillon est exposé devant la lampe UV à une distance plus réduite que celle de la normale.

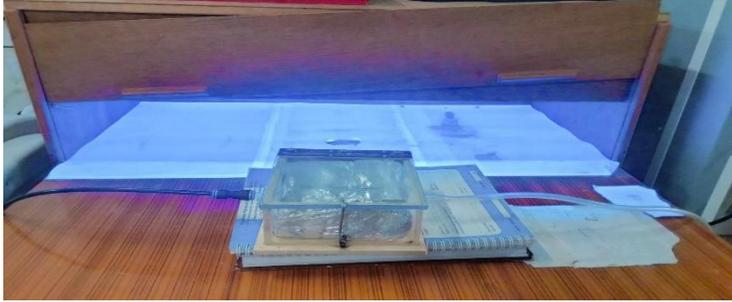


Figure II.4 : *Dispositif de photo polymérisation UV.*

II.4. Techniques de mises en œuvre des réseaux de poly(MMA-co-2-EHA/HDDA) :

II.4.1. Préparation des solutions monomériques (photo-réactives) :

II.4.1.1. Composition des mélanges :

La préparation des solutions photo réactives constitue la première étape de la synthèse de nos échantillons à caractériser. Ces dernières sont composées de trois éléments essentiels, qui sont les deux monomères monofonctionnels, le méthacrylate de méthyle acrylique (MMA) et le 2-éthyl-héxyl-acrylate (2-EHA), ainsi que le monomère di-fonctionnel, l'hexane-diol-di-acrylate (HDDA) comme agent de réticulation. Pour initier le phénomène de photo polymérisation, on utilise le 2-hydroxy-2-méthyl-1-phényl propane-1-one (Darocur 1173).

II.4.1.2. Mélanges précurseurs utilisés :

II.4.1.1.a .Cas du mélange (50%MMA-50%EHA) pour les trois concentrations différentes de HDDA (0.5, 1 et 1.5%) :

Afin d'étudier l'influence de la concentration de l'agent de réticulation, nous avons choisis dans un premier temps, les proportions suivantes 0.5, 1 et 1.5% HDDA (voir tableau II.2), alors que les quantités des deux monomères MMA et 2-EHA ont été fixés à 50% chacun. La quantité de photo amorceur Darocur 1173 a été maintenue constante à la valeur de 0.5% en masse. Les mélanges précurseurs sont sans ajout de solvants, car les monomères utilisés sont sous forme de liquide à la température ambiante.

Masse (%) MMA	Masse (%) EHA	Masse (%) HDDA	Masse (%) Darocur 1173
49.50	49.50	0.50	0.50
49.25	49.25	1.00	0.50
49.00	49.00	1.50	0.50

Tableau II.2 : Formulations pour l'élaboration des réseaux de poly(50%MMA-50%EHA/HDDA).

II.4.1.1.b. Cas du mélange (80%MMA-20%EHA) pour les trois concentrations différentes de HDDA (0.5, 1 et 1.5%) :

Dans un deuxième temps, on s'est intéressé à l'influence de la concentration des deux monomères monofonctionnels MMA et 2-EHA, tout en gardant la quantité du Darocur constante. Nous avons choisi le mélange (80%MMA/20%EHA).

Masse (%) MMA	Masse (%) EHA	Masse (%) HDDA	Masse (%) Darocur 1173
79.20	19.80	0.50	0.50
78.80	19.70	1.00	0.50
78.40	19.60	1.50	0.50

Tableau II.3 : Formulations pour l'élaboration des réseaux de poly(80MMA-20%EHA/HDDA).

II.4.1.1.c. Cas du mélange (20%MMA-80%EHA) pour les trois concentrations différentes de HDDA (0.5, 1 et 1.5%) :

Enfin, nous avons choisis le mélange 20%MMA/80%EHA pour étudier la différence entre les deux fonctions acrylates et méthacrylates.

Masse (%) MMA	Masse (%) EHA	Masse (%) HDDA	Masse (%) Darocur 1173
19.80	79.20	0.50	0.50
19.70	78.80	1.00	0.50
19.60	78.40	1.50	0.50

Tableau II.4 : Formulations pour l'élaboration des réseaux de poly(80MMA-20%EHA/HDDA).

II.4.1.3. Matériel et technique expérimental :

Le prélèvement de la quantité de la solution choisie, lors de la préparation des formulations, s'effectue à l'aide d'une pipette. Une balance de précision (OHAUS) est utilisée lors de la pesée des formulations photo réactives, dont la précision est de 10^{-5} g (figure II.5.a). Le contenu est versé dans un pilulier (figure II.5.b). Ce dernier est enrobé d'une couche de para-film pour empêcher une éventuelle évaporation et ensuite enveloppé d'une couche de papier aluminium pour le protéger de la lumière qui risque une dégradation du photo amorceur. Enfin, les solutions ainsi obtenues, sont placées sur un agitateur mécanique, pendant une période d'environ 17h à 24h permettant ainsi d'obtenir une solution parfaitement homogène avant la polymérisation (figure II.5.c).



Figure II.5.a : Balance de précision



Figure II.5.b : Pilulier



Figure II.5.c : Agitateur mécanique

Figure II.5 : Dispositifs utilisés pour la préparation des mélanges précurseurs.

Après homogénéisation des mélanges, on prélève environ 1,1g de chaque solution qui est versée dans un moule en téflon (porte échantillon). Ce dernier est placé ensuite dans la chambre réactionnelle, où circule un flux d'azote éliminant ainsi toute présence d'oxygène de l'air qui risque de déclencher une polymérisation précoce. Ce processus se déroule pendant 5 minutes.

La chambre est placée ensuite sous la lampe UV afin d'entamer le processus de photo polymérisation radicalaire. Le temps nécessaire pour effectuer cette polymérisation est de 1 heure, pour assurer une conversion totale de monomère. A la fin de ce procédé, on obtient des élastomères transparents sous forme de pastille.



Figure II.6 : Échantillon de copolymère obtenu par photo polymérisation.

II.4. Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR-ATR) :

II.4.1. Présentation du dispositif expérimental utilisé :

La technique de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier ou (FTIR) (Fourier Transforme Infrared Spectroscopy) est une technique couramment utilisée pour la caractérisation dans les laboratoires d'analyse physico-chimique des matériaux organiques [5]. Elle permet d'obtenir des spectres d'absorption, d'émission, la photoconductivité, ou la diffusion Raman dans l'infrarouge. Cette analyse permet d'identifier rapidement les fonctions chimiques des molécules présentes dans les matériaux analysés (solides, liquides, ou plus rarement gazeux) [6]. Le spectromètre FTIR est basé sur l'absorption du rayonnement infrarouge par la substance analysée. En détectant les vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, on peut identifier les fonctions chimiques présentes dans les matériaux [7]. Le spectromètre infrarouge Agilent Technologies-Cary 640 Series FTIR Spectrometer a été utilisé pour la caractérisation de nos échantillons (figure II.7).



Figure II.7 : Spectromètre infrarouge Agilent Technologies-Cary 640 (FTIR).

En laboratoire, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est utilisée pour effectuer des investigations ATR (Analyse de surface) ou en mode de transmission (informations globales) en quelques secondes. Il existe également des spectromètres infrarouges couplés à des microscopes optiques (c'est ce qu'on appelle micro spectroscopie infrarouge) pour analyser des surfaces de quelques microns carrés (fibres textiles, couches stratigraphiques de paillettes colorées, etc...) [8].

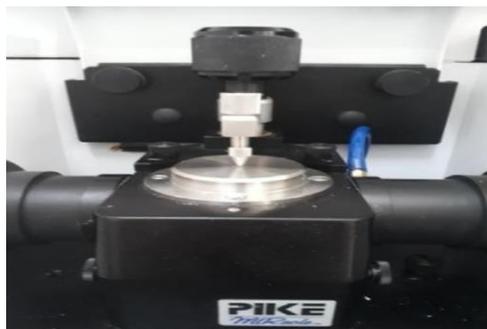


Figure II.8 : Dispositif de la réflectance totale atténuée (ATR).

II.5.2. Technique de mise en œuvre du spectromètre :

Cette technique est basée sur l'absorption du rayonnement infrarouge par la substance analysée et permet ainsi, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques dans le matériau.

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) fournie par le faisceau lumineux est proche de l'énergie vibratoire de la molécule, celle-ci absorbe le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchi ou transmise est enregistrée. Le domaine infrarouge de 400 à 4000 cm^{-1} (2.5 à 25 μm) correspond au domaine d'énergie vibratoire des molécules [7].

Les informations tirées des spectres sont de deux sortes : [9]

- **Informations qualitatives :** Les longueurs d'onde auxquelles un échantillon absorbe sont caractéristiques des groupements chimiques présents dans le matériau analysé. Il existe un tableau qui permet d'attribuer des absorbances aux différents groupements chimiques présents.
- **Informations quantitatives :** L'intensité de l'absorption à la longueur d'onde caractéristique est reliée à la conversion du groupe chimique responsable de l'absorption.

II.5.3. Absorbance de la réflectance totale atténuée (ATR) :

La réflectance totale atténuée nous a permis d'obtenir les deux spectres de l'état initial du mélange (solution) et de l'état final après polymérisation (réseau). Ces spectres, nous permettent de déterminer le taux de conversion de chaque mélange en suivant les variations de l'intensité, ou de l'absorbance des deux pics dans les bandes à 810 et 1637 cm^{-1} qui correspondent à la double liaison C=C.

En spectroscopie, on définit A comme étant le logarithme décimal du rapport entre l'intensité incident et l'intensité transmise par l'échantillon analysé. D'après la loi de Beer-Lambert [10] :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{II.1})$$

Tels que A désigne l'absorbance, I_0 est l'intensité incidente, I_t correspond à l'intensité transmise par l'échantillon, ε désigne le coefficient d'absorption ou d'extinction molaire ($\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), l est la longueur de trajet optique et C représente la concentration en espace absorbante.

Cette loi considère que l'absorbance d'une espèce à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à la concentration molaire. Donc, lorsqu'on applique une dose A , sa disparition peut être évaluée par le taux de conversion τ donnée par la relation suivante :

$$\tau_{\text{Gonflement}}(\%) = \left(1 - \frac{(A_\lambda)_D}{(A_\lambda)_{D=0}}\right) * 100 \quad (\text{II.2})$$

II.6. Analyse des spectres obtenus par spectroscopie ATR :

Dans notre étude, nous avons considéré seulement l'état initial (solution) et l'état final (réseau). Donc, nous ne considérons que les spectres de l'état initial et final.

II.6.1. Influence de la densité de réticulation :

Dans le cas du mélange (MMA/EHA), nous avons utilisé trois concentrations différentes de l'agent réticulant (HDDA) avant et après la polymérisation. Le but de cette étude est d'analyser l'influence de la concentration en HDDA sur le taux de conversion des monomères en un réseau solide.

II.6.1.1. Cas de 0.5%HDDA :

- Avant la polymérisation :

La figure (II.9) représente les spectres infrarouges des trois mélanges de (20%MMA-80%EHA/0.5%HDDA), (50%MMA-50%EHA/0.5%HDDA) et (80%MMA-20%EHA/0.5%HDDA), avant polymérisation. Ces spectres représentent la variation de l'absorbance (u.a) en fonction de nombre d'onde (cm^{-1}).

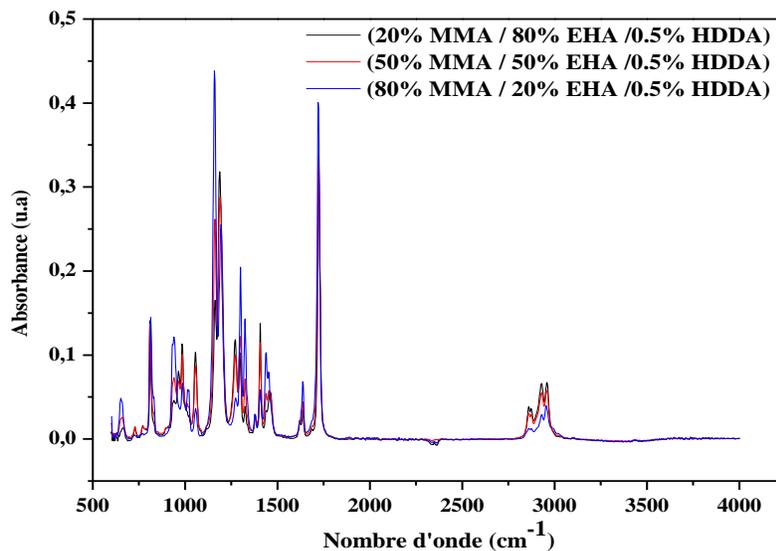


Figure II.9 : Spectres infrarouges des trois solutions de (MMA-co-EHA/0.5%HDDA) avant polymérisation.

La figure (II.10) illustre les mêmes spectres précédents avec un agrandissement dans la bande à 810 cm^{-1} , qui correspond à la double liaison C=C. Nous constatons qu'il existe un léger shift du pic correspondant à la solution (80%MMA-20%EHA/0.5%HDDA) vers 814 cm^{-1} . Par ailleurs, ce même pic possède une absorbance légèrement supérieure aux deux autres pics correspondant à ceux des solutions (20%MMA-80%EHA/0.5% HDDA) et (50%MMA-50%EHA/0.5% HDDA) vers 810 cm^{-1} .

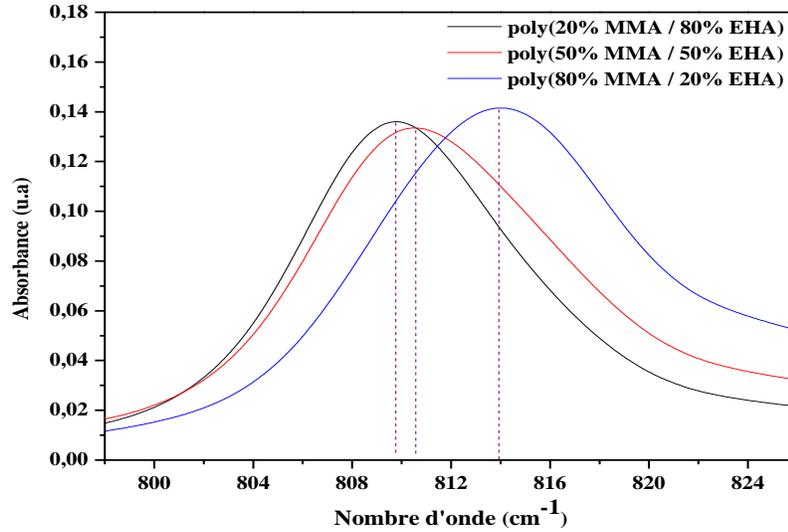


Figure II.10 : Bande d'absorption des spectres infrarouges de la double liaison acrylique des trois mélanges de (MMA-co-EHA/0.5%HDDA) à 810 cm^{-1} .

- Après la polymérisation :

La figure (II.11) illustre les spectres des trois mélanges précédents après polymérisation.

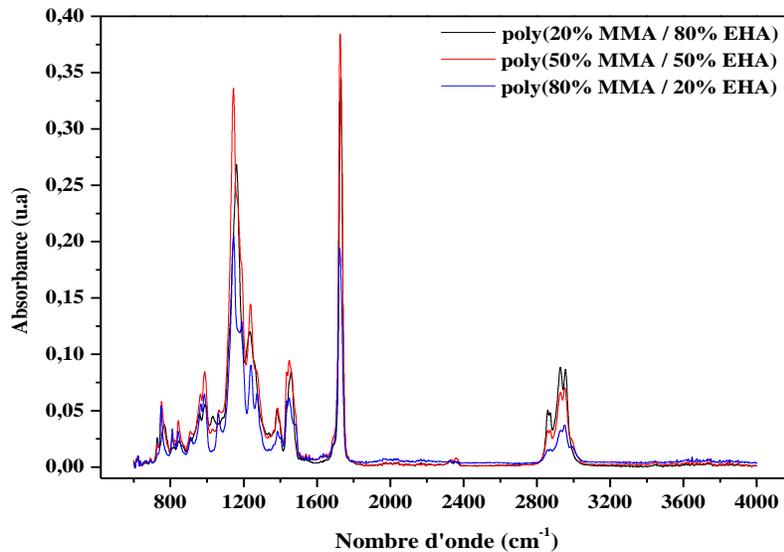


Figure II.11 : Spectres infrarouge après polymérisation des trois réseaux de poly(MMA-co-EHA/0.5%HDDA).

La figure (II.12) représente un agrandissement des spectres précédents dans les bandes 810 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} . Nous observons une nette différence du pic d'absorbance dans les deux bandes. Nous constatons que le réseau poly(20%MMA-80%EHA/0.5%HDDA) possède un taux de conversion plus important,

suivi de celui du réseau poly(50%MMA-50%EHA/0.5%HDDA) et enfin celui du réseau poly(80%MMA-20%EHA/0.5% HDDA). Nous pouvons déduire que le monomère EHA favorise la polymérisation.

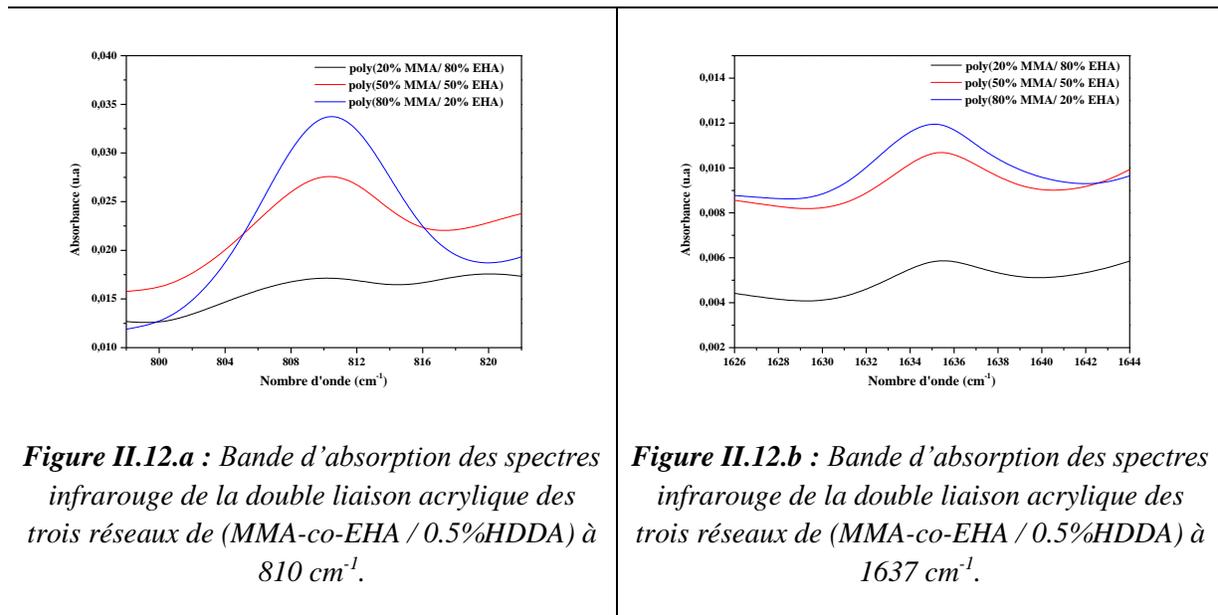


Figure II.12.a : Bande d'absorption des spectres infrarouge de la double liaison acrylique des trois réseaux de (MMA-co-EHA / 0.5%HDDA) à 810 cm^{-1} .

Figure II.12.b : Bande d'absorption des spectres infrarouge de la double liaison acrylique des trois réseaux de (MMA-co-EHA / 0.5%HDDA) à 1637 cm^{-1} .

II.6.1.1.1. Cas du mélange de poly(20%MMA-80%EHA/HDDA) :

La figure (II.13) illustre les spectre infrarouges, avant et après la polymérisation, du mélange de poly(20% MMA-co-80% EHA/0.5%HDDA), qui présente la variation de l'absorbance (u.a) en fonction de nombre d'onde (cm^{-1}) entre l'état initial et l'état final du réseau.

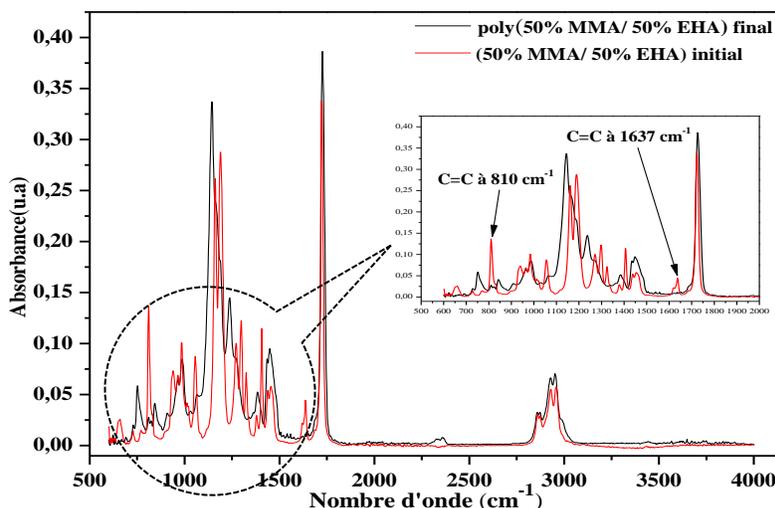


Figure II.13 : Spectres infrarouge avant et après polymérisation du mélange de poly(20%MMA-co-80%EHA / 0.5%HDDA).

Nous nous sommes intéressé à la bande [500 cm^{-1} - 1800 cm^{-1}] pour mieux représente les bandes d'absorption correspondantes à la double liaison acryliques (C=C). Dans le cas en général les acrylates à

chaîne carbonée, on observe deux bandes d'absorption de la double liaison acrylique qui correspondent à 810 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} .

On peut observer sur cette figure une forte bande d'élongation 1725 cm^{-1} correspond au groupement fonctionnel acrylique de C=O et la bande forte correspond à la liaison C-H de longueur d'onde 2960 cm^{-1} . Ensuite, on observe aussi une forte bande d'élongation à 1110 cm^{-1} attribuée au groupement fonctionnel C-O. En particulier, on distingue deux bandes d'absorptions attribuée à une déformation de la fonction C=C à 810 cm^{-1} et la bande moyenne d'élongation de cette liaison à 1637 cm^{-1} .

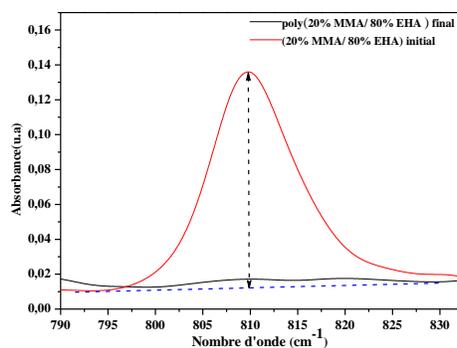


Figure II.14.a : Bande d'absorption à 810 cm^{-1} des spectres infrarouge de la double liaison acrylique avant et après polymérisation du mélange de poly(20%MMA-co-80%EHA / 0.5% HDDA).

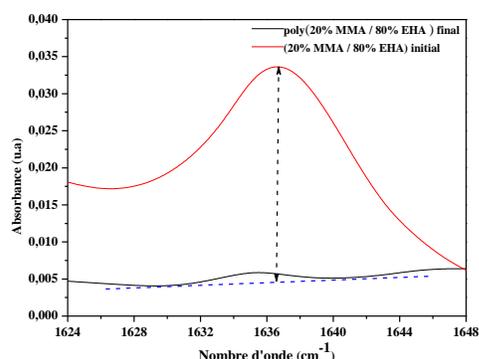


Figure II.14.b : Bande d'absorption à 1637 cm^{-1} des spectres infrarouge de la double liaison acrylique avant et après polymérisation du mélange de poly(20%MMA-co-80%EHA / 0.5% HDDA).

Un agrandissement dans les bandes à 810 cm^{-1} et 1637 cm^{-1} est illustré sur les figures (II.14.a) et (II.14.b) respectivement. Il apparaît que le pic correspondant à l'état initial a totalement disparu sur la courbe de l'état final, signifiant une conversion complète des fonctionnalités acryliques de la double liaison (C=C) en (C-C), lors de la réaction de la photo-polymérisation. Cet effet est observé dans les deux bandes 810 et 1637 cm^{-1} . Le taux de conversion obtenu est de 99%.

II.6.1.1.2. Cas du mélange de poly (50%MMA-50%EHA/HDDA) :

La même étude a été effectuée dans le cas du poly(50% MMA-50% EHA /0.5% HDDA). La figure (II.15) représente le spectre infrarouge, avant et après la polymérisation, du mélange de poly(50% MMA-50% EHA/0.5% HDDA).

Un agrandissement est effectué dans les deux bandes à 810 cm^{-1} (figure II.16.a) et 1637 cm^{-1} (figure II.16.b). Le même phénomène observé que celui du cas précédent, mais le pic de l'état final est légèrement prononcé par rapport au cas précédent. Donc la conversion des fonctions acryliques est quasi-totale, car il reste dans la matrice copolymère quelques oligomères qui n'ont pas réagi. Le taux de conversion obtenu est de 95%.

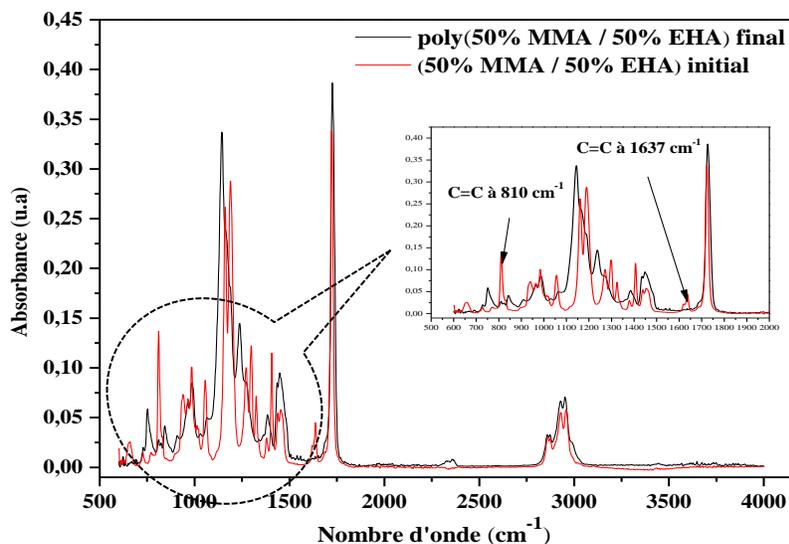


Figure II.15 : Spectres infrarouge avant et après polymérisation du mélange de poly(50%MMA-co-50%EHA / 0.5%HDDA).

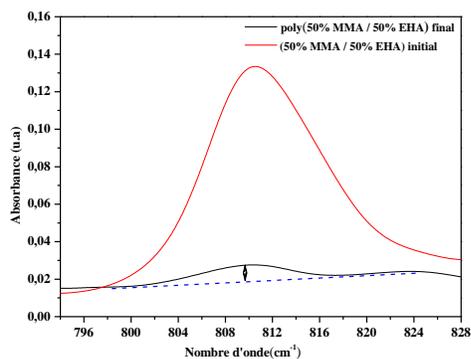


Figure II.16.a : Bande d'absorption à 810 cm^{-1} des spectres infrarouge de la double liaison acrylique avant et après polymérisation du mélange de poly(50%MMA-co-50%EHA / 0.5%HDDA).

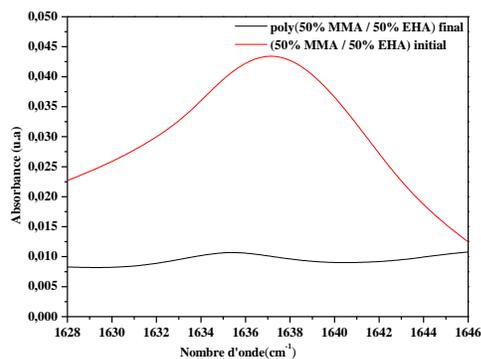


Figure II.16.b : Bande d'absorption à 1637 cm^{-1} des spectres infrarouge de la double liaison acrylique avant et après polymérisation du mélange de poly(50%MMA-co-50%EHA / 0.5%HDDA).

II.6.1.1.3. Cas du mélange de poly (80%MMA-20%EHA/HDDA) :

La même étude a été effectuée dans le cas du poly(80% MMA-20% EHA / 0.5% HDDA). La figure (II.17) illustre le spectre infrarouge, avant et après la polymérisation, du mélange de poly(80% MMA-20% EHA / 0.5% HDDA).

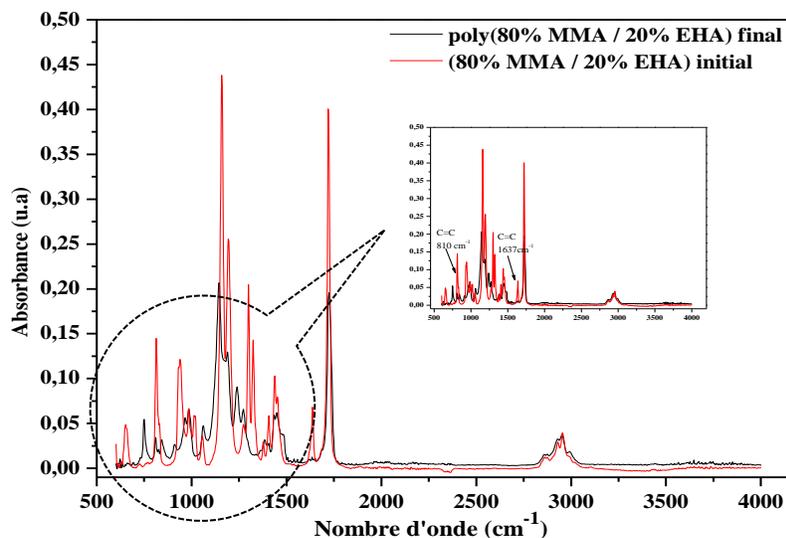


Figure II.17 : Spectres infrarouge avant et après polymérisation du mélange de poly(80% MMA-co-20% EHA / 0.5% HDDA).

Les figures (II.18.a) et (II.18.b) illustrent l'agrandissement du spectre infrarouge entre l'état initial et l'état final dans les deux bandes 810 et 1637 cm^{-1} , respectivement. Le même phénomène est constaté que celui des deux cas précédents, mais avec un pic encore plus marqué que celui du cas du poly(50% MMA-50EHA). La conversion des fonctions acryliques est quasi-totale avec un taux de conversion est de 86%, qui inférieur aux cas précédents. A titre comparatif, nous pouvons conclure que le taux de conversion dépend fortement de la composition du mélange. Le taux de conversion est proportionnel à la teneur en EHA.

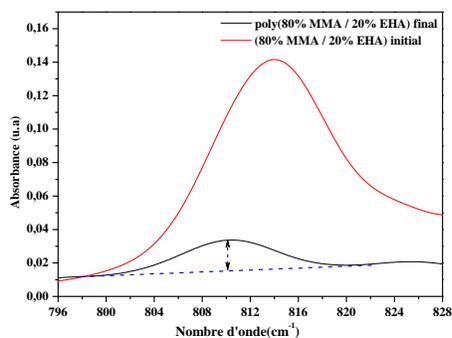


Figure II.18.a: Bande d'absorption à 810 cm^{-1} des spectres infrarouge de la double liaison acrylique avant et après polymérisation du mélange de poly(80% MMA-co-20% EHA / 0.5% HDDA).

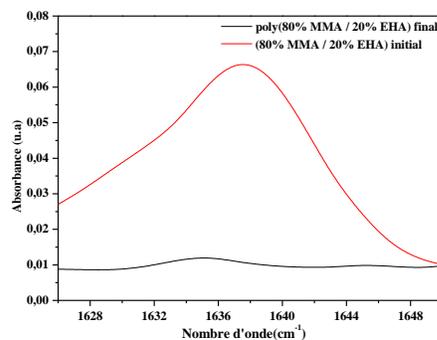


Figure II.18.b : Bande d'absorption à 1637 cm^{-1} des spectres infrarouge de la double liaison acrylique avant et après polymérisation du mélange de poly(80% MMA-co-20% EHA / 0.5% HDDA).

II.6.1.2 Cas de 1% HDDA :

- Après la polymérisation :

La figure (II.19) illustre les spectres des trois mélanges précédents après la polymérisation.

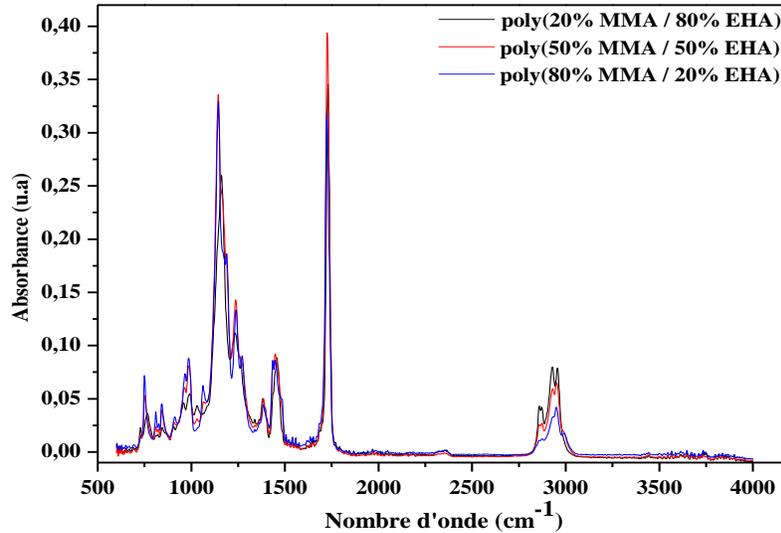


Figure II.19 : Spectres infrarouge après polymérisation des trois réseaux de poly(MMA-co-EHA / 1%HDDA).

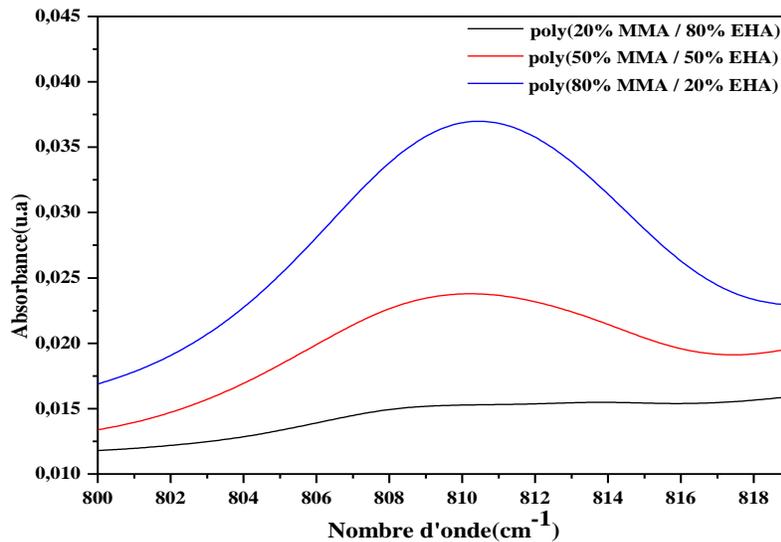


Figure II.20 : Bande d'absorption des spectres infrarouges de la double liaison acrylique des trois mélanges de (MMA-co-EHA / 1%HDDA) à 810 cm^{-1} .

D'après l'étude précédente, nous remarquons que les spectres des bandes 810 et 1637 cm^{-1} mènent aux mêmes résultats, donc nous considérons seulement à la bande 810 cm^{-1} . La figure (II.20) représente un zoom des spectres précédents des trois réseaux réticulés à 1%HDDA, dans cette bande. Nous observons

une nette différence entre les trois pics d'absorbance. Le réseau poly(20%MMA-80%EHA) possède un taux de conversion plus important, suivi de celui du réseau poly(50%MMA-50%EHA) et enfin celui du réseau poly(80%MMA-20%EHA). Nous pouvons déduire que le monomère EHA réagit mieux et favorise ainsi la polymérisation.

II.6.1.2.1. Cas du mélange de poly(20%MMA-80%EHA/HDDA) :

La figure (II.21) représente le spectre infrarouge avant et après la polymérisation du mélange de poly(20%MMA-80% EHA/1%HDDA).

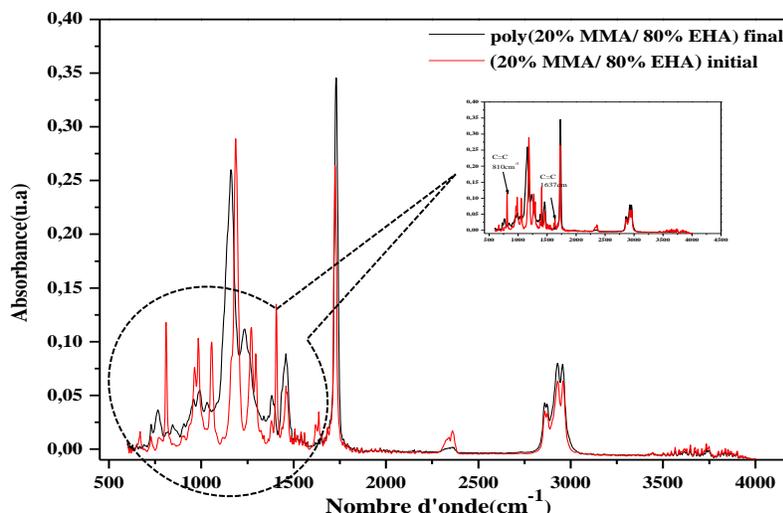


Figure II.21 : Spectres infrarouge avant et après polymérisation du mélange de poly(20%MMA-co-80%EHA / 1%HDDA).

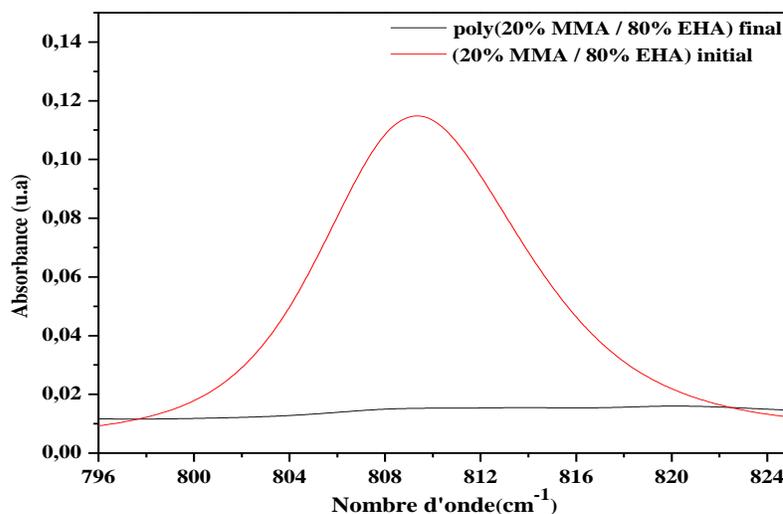


Figure II.22: Spectre FTIR pour le réseau de poly (MMA-EHA/1%HDDA) entre l'état initial et final de la bande d'absorption 810cm⁻¹.

La même analyse est réalisée dans le cas du poly(20%MMA-80%EHA/1%HDDA). Un agrandissement est effectué dans la bande 810 cm^{-1} pour mieux observer l'évolution du pic correspondante à la double liaison C=C. L'analyse de cette figure montre que la conversion est totale avec un taux de 99%.

II.6.1.2.2. Cas du mélange de poly(50%MMA-50%EHA/HDDA) :

Ensuite, le mélange (50%MMA-50%EHA/1%HDDA) est analysé dans les mêmes conditions que précédemment. La figure (II.23) illustre l'agrandissement du spectre infrarouge entre l'état initial et l'état final dans la bande 810 cm^{-1} . Le même phénomène est constaté que celui du cas précédent, avec une conversion quasi-totale donnant un taux de de 96%.

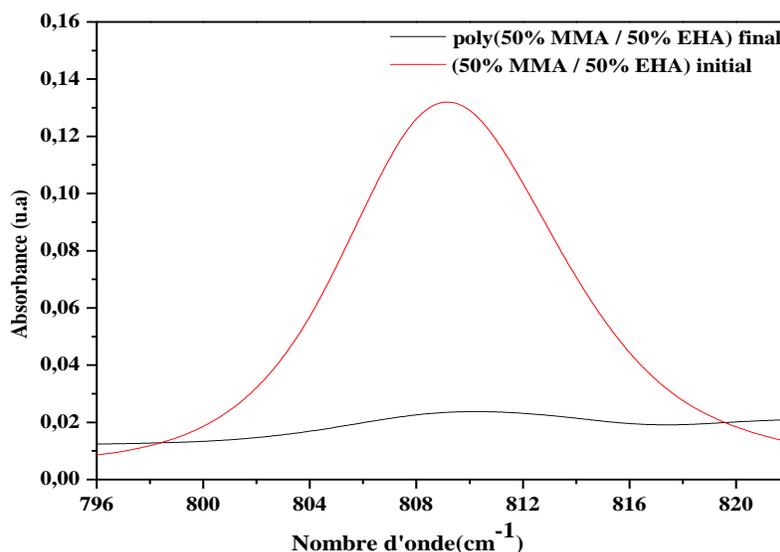


Figure II.23: spectre FTIR pour le réseau de poly (MMA/EHA 1%HDDA) entre l'état initiale et final de la bande d'absorption 810 cm^{-1} .

II.6.1.2.3. Cas du mélange de poly(80%MMA-20%EHA/HDDA) :

La figure (II.24) illustre le zoom du spectre du mélange du poly(80%MMA-20%EHA/1%HDDA) dans la bande 810 cm^{-1} . L'analyse montre une disparition quasi complète du pic représentatif de la double liaison C=C, indiquant un taux de conversion de 88%. En comparant le taux de conversion des trois réseaux, Nous pouvons déduire que le monomère EHA permet de faciliter la réaction de polymérisation.

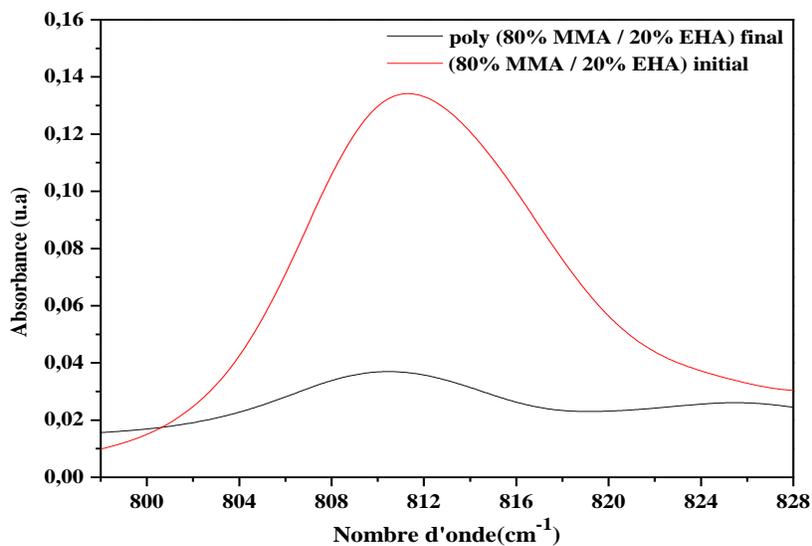


Figure II.24 : Spectre FTIR pour le réseau de poly (MMA/EHA /1% HDDDA) entre l'état initiale et final de la bande d'absorption 810cm^{-1} .

II.6.1.2. Cas de 1.5% HDDDA :

- Après la polymérisation :

La figure (II.25) illustre les spectres, après la polymérisation, des trois mélanges précédents en utilisant 1.5% HDDDA comme agent réticulant.

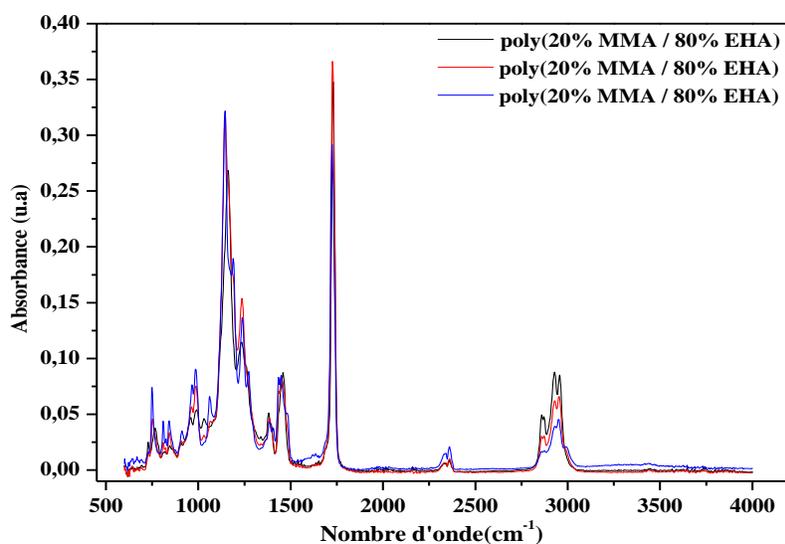


Figure II.25 : Spectres infrarouge après polymérisation des trois réseaux de poly(MMA-co-EHA / 1.5% HDDDA).

La figure (II.25) illustre un agrandissement des spectres précédents des trois réseaux réticulés à 1.5% HDDA, dans la bande 810 cm^{-1} . Nous observons un même phénomène que celui du cas précédent, c'est-à-dire une nette différence entre les pics d'absorbance. Le réseau poly(20%MMA-80%EHA) possède un taux de conversion plus important, suivi de celui du réseau poly(50%MMA-50%EHA) et enfin celui du réseau poly(80%MMA-20%EHA). Nous concluons que la composition du mélange influe fortement sur le phénomène de polymérisation.

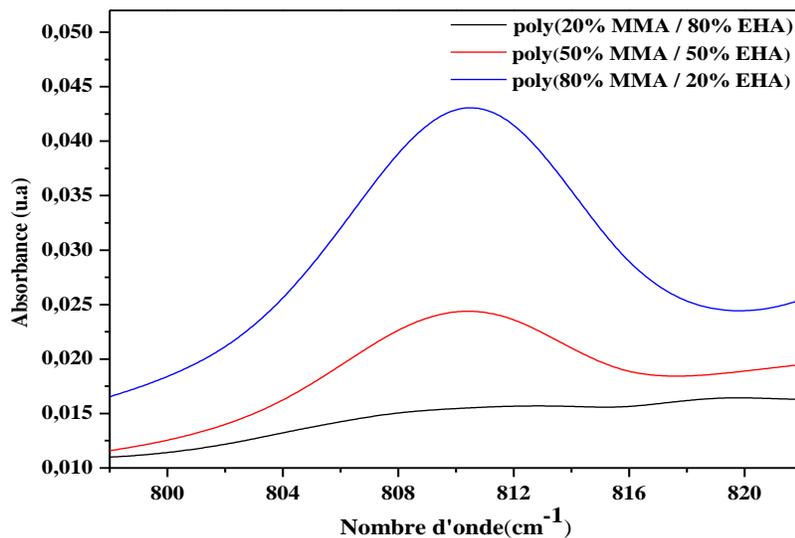


Figure II.26 : Bande d'absorption des spectres infrarouges de la double liaison acrylique des trois mélanges de (MMA-co-EHA / 1.5%HDDA) à 810 cm^{-1} .

II.6.1.1.1. Cas du mélange de poly(20%MMA-80%EHA/HDDA) :

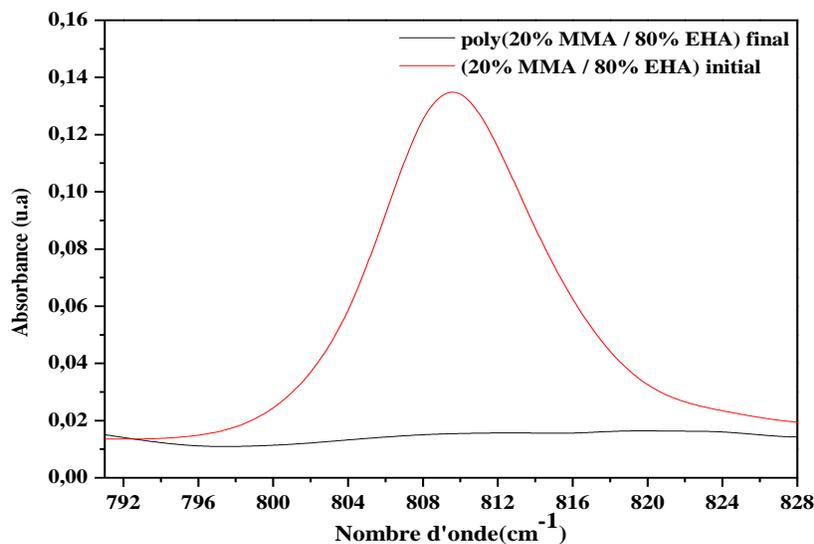


Figure II.27 : Spectre FTIR pour le réseau de poly(MMA-EHA/1.5%HDDA) entre l'état initial et final dans la bande d'absorption 810 cm^{-1} .

La même analyse est réalisée avec les poly(20% MMA-80% EHA/1.5% HDDA) et dans les mêmes conditions expérimentales. L'agrandissement du spectre, de la figure (II.27), dans la bande 810 cm^{-1} permet de mieux vérifier la disparition du pic correspondant à la double liaison C=C. Nous observons une conversion totale avec un taux de 99%.

II.6.1.1.2. Cas du mélange de poly(50%MMA-50%EHA/HDDA) :

Dans le cas du poly(50%MMA-50%EHA/.5%HDDA), la figure (II.28) représente l'agrandissement du spectre du mélange précédent. Le même phénomène est constaté que celui des cas précédents. L'analyse de cette figure montre une conversion quasi-total avec un taux de conversion de 94%.

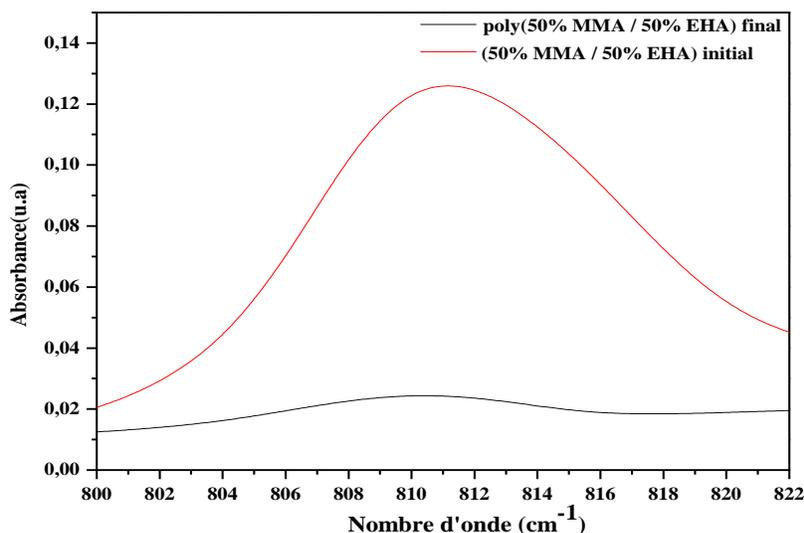


Figure II.28 : Spectre FTIR pour le réseau de poly(MMA-EHA/1.5%HDDA) entre l'état initial et final de la bande d'absorption 810 cm^{-1} .

II.6.1.1.3. Cas du mélange de poly(80%MMA-20%EHA/HDDA) :

Enfin, nous avons terminé notre étude par caractériser le mélange de poly(80% MMA-20%EHA/1.5% HDDA) dans les mêmes condition expérimentales que les autres mélanges. La figure (II.29) illustre un agrandissement du spectre infrarouge entre les deux états initial et final dans la bande 810 cm^{-1} . L'analyse de cette figure montre une conversion quasi-total avec un taux de conversion de 83%.

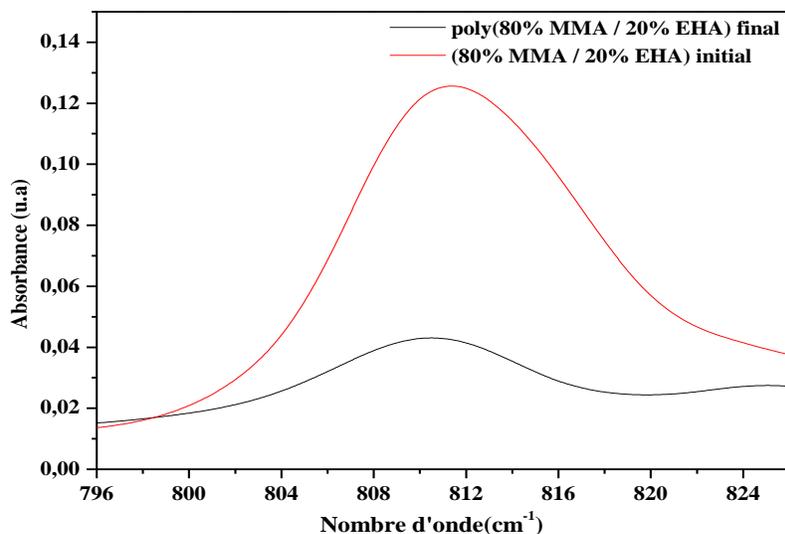


Figure II.29 : Spectre FTIR pour le réseau de poly(MMA-EHA/1.5%HDDA) entre l'état initial et final dans la bande d'absorption 810cm^{-1} .

II.6.1.3. Tableau récapitulatif des taux de conversion

Le tableau (II.5) résume les valeurs du taux de conversion obtenus pour les neuf mélanges (MMA-EHA/HDDA). L'analyse de ce tableau montre un taux de conversion de 99% pour les trois mélanges (20%MMA-80%EHA/HDDA), indiquant une conversion totale de toutes les fonctions acryliques de la double liaison C=C en simple liaison C-C. Pour les mélanges (50%MMA-50%EHA/HDDA), le taux de conversion est de 95% environ pour les trois densités de réticulations, permettant de dire que la conversion est quasi-totale. Enfin, dans le cas des mélanges de (80%MMA-20%EHA/HDDA), le taux de conversion est de 86%, d'où une conversion non complète. Nous constatons que la densité de réticulation n'influe pas sur le phénomène de photo polymérisation.

	20%MMA-80%/EHA			50%MMA-50%/EHA			80%MMA-20%/EHA		
HDDA (%)	0.5	1	1.5	0.5	1	1.5	0.5	1	1.5
$\tau_{810\text{cm}^{-1}}$ (%)	99	99	99	95	96	94	86	88	83

Tableau II.5: Taux de conversion des mélanges (MMA-EHA/HDDA) dans la bande 810cm^{-1} .

Nous pouvons conclure que le phénomène de photo polymérisation dépend de la nature du mélange précurseur. Lorsqu'il s'agit de la polymérisation d'un mélange de monomères, la nature et la quantité des monomères utilisés influe sur le copolymère formé. Différents monomères peuvent donner lieu à des copolymères ayant des propriétés différentes.

Dans le cas particulier du monomère EHA (éthylhexyl acrylate), la présence de la fonction acrylique dans sa structure a permis de favoriser la conversion des fonctions acryliques, lors de la photo polymérisation.

Les groupes fonctionnels acryliques (C=C double liaison) sont réactifs et peuvent participer à des réactions de polymérisation.

II.7. Conclusions :

La technique spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier FTIR-ATR a été utilisée pour étudier le comportement de la photo polymérisation, en analysant le taux de conversion des fonctions acryliques de la double liaison C=C, des mélanges (MMA-EH/HDDA). Elle permet d'obtenir des informations sur la composition chimique, la structure moléculaire et les liaisons chimiques d'un échantillon. Cette étude a été effectuée en fonction de la concentration du mélange (MMA-EHA) et de la variation de la densité de réticulation HDDA.

Les résultats obtenus à partir des spectres FTIR-ATR montrent que le phénomène dépend fortement de la composition du mélange précurseur. Lorsque la quantité du EHA est plus importante dans le mélange par rapport à celle du MMA, le taux de conversion est maximal. Par contre, si la teneur en EHA est moins importante que celle du MMA, la conversion des fonctions acryliques n'est pas complète.

Références :

- [1] M. Abokifa, M. A. Moustafa, Experimental behavior of polymethyl methacrylate polymer concrete for bridge deck bulb tee girders longitudinal field joints. *Construction and Building Materials*, 2021, vol. 270, p. 121840.
- [2] National d'information sur la biotechnologie (2020). Résumé des composés PubChem pour CID 7636, acrylate de 2-éthylhexyle.
- [3] M. Vijay, « SERDP Project WP-2620 ». (2021).
- [4] Bingham, E.; Cofrissen, B.; Powell, C.H.; Patty's Toxicology Volumes 1-9 5th ed. John Wiley & Sons. New York, N.Y. (2001), p. V6 599.
- [5] Bulletin des laboratoires des ponts et chaussées 230-Janvier 2001-REF-4350-PP.77-88.
- [6] N. D. Lourinco et al., Bioreactor monitoring with spectroscopy and chemometrics: a review. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2012, vol. 404, p. 1211-1237.
- [7] K. Benhadli, Mémoire de Master, Option Physique des polymères, Université de Tlemcen, Juin 2017.
- [8] S. Jürgen, H.C. Flemming, « FTIR-spectroscopie in microbial and material analysis ». *International biodeterioration & biodegradation* 41.1 (1998): 1-11.
- [9] J. M. Hollas, *Spectroscopie*, Dunod, Paris, 2003.
- [10] B. Vantorre-Defoort, (1999). *Polymerisation sous rayonnement ionisant d'une résine acrylique pour matériaux composites : Etude cinétique et modélisation* (Doctoral dissertation, Lille 1).

Chapitre 3 :

Etude des propriétés thermo-élastiques

III.1. Etude cinétique de gonflement des poly(MMA-co-EHA/HDDA) :

Le gonflement des réseaux de polymères réticulés en présence d'un solvant est un phénomène très important d'un point de vue théorique que pratique [1,2]. Dans cette étude, on utilise la technique de microscopie optique polarisée (MOP) pour déterminer la variation de la taille du réseau à l'état gonflé, à différente température, par rapport à l'état sec (initial).

Dans ce chapitre, on s'intéresse à l'étude du comportement du gonflement des réseaux de copolymères poly(MMA-co-EHA/HDDA) dans le cristal liquide nématique 5CB, en fonction de la température, de la concentration du mélange MMA-EHA et de la densité du réticulant HDDA. Ces réseaux sont élaborés à partir du mélange composé de deux monomères monofonctionnels, le MéthAcrylate de Méthyle (MMA) et le 2-Ethyl-Héxyl-Acrylate (2-EHA) et d'un monomère di-fonctionnel l'Hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA). Le but de ce travail concerne l'étude de l'influence de la concentration du mélange, la densité de l'agent réticulant et la température sur le taux de gonflement de ces copolymères, afin de mieux comprendre le rôle des interactions de type cristal liquide sur le processus de gonflement de ce type de réseaux.

III.2. Techniques d'analyse :

III.2.1. Le solvant (Le cristal liquide 5CB) :

III.2.1.1. Généralités sur les cristaux liquides :

La première étude sur les cristaux liquide (CLs) a commencée au début des années 1850, lorsque W. Heintz observa que la stéarine fondait en un liquide brumeux à 52°C et devenait claire à 62.5°C. Cette observation fût reprise en 1888 par Friedrich Reinitzer [3, 4].

Le premier à donner le nom « cristaux liquides » à ces matériaux est George Friedel, le célèbre cristallographe français du début du XX^{ème} siècle qui le premier définit clairement les différentes catégories de cristaux liquides, en expliquant l'effet du champ électrique sur l'orientation des molécules. Ils sont défini « d'états mésomorphes » [5].

III.2.1.2. Définition :

Un cristal liquide est un état de la matière caractérisé par plusieurs états intermédiaires entre l'état cristallin (où l'ordre est total) et l'état liquide (où nous avons un désordre d'orientation et de position total) est caractérisé par un ordre tridimensionnel d'orientation et de position dans l'état liquide [6].

III.2.1.3. Différentes phases d'un cristal liquide :

Les cristaux liquides se classent en trois principaux groupes, les phases nématique, cholestérique et smectique.

III.2.1.3.a. Phase nématique :

La phase nématique est la phase la plus proche de l'état liquide et la plus désordonnée, c'est-à-dire le centre de gravité des molécules est placé de manière aléatoire dans l'espace. Les molécules de cette phase sont tous alignées en moyenne dans la même direction \vec{n} , ou direction $-\vec{n}$. Elles ne possèdent pas d'ordre positionnel, seul l'ordre d'orientation $\langle S \rangle$ est présent. Cette phase est la plus connue et la plus simple, et aussi celle que l'on trouve le plus souvent dans les cristaux liquides [4].

III.2.1.3.b. Phase smectique :

Dans cette phase, nous avons un empilement régulier de couches liquides, avec un ordre de position de type solide dans une direction bien déterminée et un ordre de type liquide dans les deux autres. Nous avons plusieurs sortes de phases, les deux phases smectiques les plus connues sont la phase smectique A (S_A) et la phase smectique C (S_C). Dans la phase smectique A, le directeur \vec{n} est perpendiculaire au plan smectique et dans le cas de la phase mésophase smectique C, les molécules sont arrangées comme la phase S_A , mais le directeur est incliné d'un angle constant par rapport au plan smectique [7].

III.2.1.3.c. La phase cholestérique :

Cette phase est appelée aussi la phase « nématique chiral », les centres chiraux du CL cholestérique produit des forces intermoléculaires qui alignent les molécules avec un léger angle entre elles, ceci même à la création d'une structure hélicoïdale [4].

III.2.1.4. Applications des cristaux liquides :

Le renouveau et le développement de ce domaine, depuis 1960, ont été dus à l'émergence de nouveaux cristaux liquides synthétiques, à l'intérêt théorique suscité par leurs multiples propriétés structurales importantes, et surtout à leurs applications technologiques, parmi lesquelles les plus abouties sont dans l'affichage [8].

- ✓ Les cristaux liquides sont couramment utilisés par la fabrication des écrans d'affichage à cristaux liquides qui sont utilisés dans les ordinateurs, les montres électriques, les télévisions, ... [9].
- ✓ Les cristaux liquides cholestériques sont utilisés comme détecteurs de température, en l'emprisonnant entre deux feuilles de plastiques [10].

III.2.2. Microscope optique à balayage :

Le dispositif utilisé et l'appareil adéquat pour observer et déterminer les transitions de phases est le microscope optique à polariseur qui nous permet d'avoir des renseignements sur la morphologie des matériaux. Il est équipé d'une platine de chauffage et de refroidissement « Linkam THMS » où l'on dispose les échantillons à caractériser. Le microscope optique, appelé MOP, permet de distinguer les domaines mésophases par rapport aux structures isotropes. Pour les composites polymères/cristaux liquides, cette technique est très souvent utilisée dans la littérature pour étudier la morphologie et les transitions de phases pour les composites polymères et les cristaux liquides.

La figure (III.1) représente le microscope optique à la lumière polarisée, utilisé lors de la caractérisation de nos échantillons de copolymères. Il est équipé d'une platine de chauffage et de refroidissement « Linkam THMS » où l'échantillon est disposé pour être analysé, dont la température est contrôlée par un programmeur de température « TMS92 ». Les échantillons sont observés à l'aide d'un système équipé d'une vidéo qui permet de prendre aussi des photos de ces derniers, à différentes températures.



Figure III.1 : Microscope optique à balayage utilisé lors de l'étude du taux de gonflement des échantillons modèles.

III.2.3. Méthode expérimentale utilisée :

L'objectif de cette étude est de caractériser les réseaux de poly(MMA-co-EHA/HDDA) par la microscopie optique à polariseur en mesurant le rapport des diamètres des échantillons gonflés et initialement à secs. Pour cela, nous avons procédé au protocole de mesure suivant. Premièrement, nous avons découpé chaque pastille obtenue, par polymérisation radicalaire, en un petit échantillon de forme carrée, de l'ordre 1mm de côté et d'une épaisseur de l'ordre de 150 μ m, puis la déposée sur une lamelle en verre. Deuxièmement, une gouttelette de cristal liquide 5CB est versée sur l'échantillon à l'aide d'une micropipette. Ensuite, la lamelle est placée sur la platine de chauffage et de refroidissement, dont la température est contrôlée par le programmeur de température en escalier (en montée) à une vitesse de chauffage de 3°C/mn. Enfin, les dimensions de l'échantillon gonflé sont mesurées, en prenant des prises de photos à différentes températures choisies. Cette analyse est basée sur l'analyse des dimensions de l'échantillon en fonction de la température, qui permet de calculer le taux de gonflement unidirectionnel λ .

III.2.4. Résultats et discussions :

III.2.4.1. Protocole expérimental :

Les mesures des dimensions des échantillons gonflés en fonction de la température se font suivant une rampe de température de 3°C par minute, où chaque niveau de température correspond à un état d'équilibre thermodynamique. A chaque température choisie, l'échantillon est pris en photo. A la fin de cette analyse, chaque photo est traitée à partir du logiciel « Image-Pro Express 6 » afin de déterminer les dimensions de l'échantillon. La moyenne de tous les côtés de chaque échantillon est mesurée afin de calculer le taux de gonflement unidirectionnel λ .

III.2.4.2. Mesure du taux de gonflement :

Le taux de gonflement unidirectionnel λ est défini par la moyenne des six rapports des dimensions des échantillons dans l'état gonflé (figure III.2.b) sur celle dans l'état initial à sec (figure III.2.a). Les quatre dimensions correspondent aux quatre côtés de forme carrée, par ailleurs les deux autres correspondant aux deux diagonales. L'étude montre que l'échantillon gonfle de la même façon dans toutes les directions du fait de l'isotropie du réseau de copolymère, ainsi le taux de gonflement est identique suivant les trois directions de l'espace $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_z$.

La valeur λ que l'on mesure, représente le taux de gonflement unidirectionnel, qui est en fait la racine cubique du taux de gonflement volumique Q_V .

$$\lambda = Q^{1/3} = \frac{1}{6}(\lambda_a + \lambda_b + \lambda_c + \lambda_d + \lambda_e + \lambda_f) \quad (\text{III.1})$$

$$\lambda = Q^{1/3} = \frac{1}{6}\left(\frac{a_1}{a_0} + \frac{b_1}{b_0} + \frac{c_1}{c_0} + \frac{d_1}{d_0} + \frac{e_1}{e_0} + \frac{f_1}{f_0}\right) \quad (\text{III.2})$$

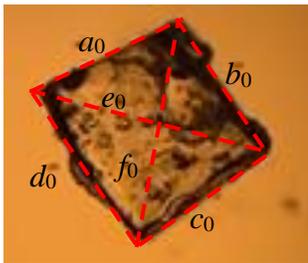


Figure III.2.a : Etat sec

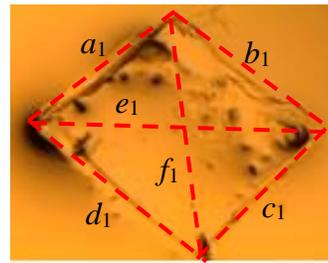


Figure III.2.b : Etat gonflé

Figure III.2 : Photos d'un échantillon de MMA-co-EHA/HDDA à l'état sec(a) (l'état initial) et l'état gonflé (b) (l'état d'équilibre thermodynamique).

Q_V représente le degré de gonflement du volume et a_1, b_1, c_1, c_1, e_1 et f_1 les dimensions de l'échantillon à l'état gonflé (voir figure (III.2.b)) sur a_0, b_0, c_0, d_0, e_0 et f_0 à l'état sec (voir figure III.2.a), correspondent à la moyenne des dimensions du réseau.

Pour chaque système, nous avons utilisé trois échantillons. Ensuite, nous avons considéré la moyenne des trois essais pour l'analyse des résultats. Les réseaux étudiés ont été préparés et analysés dans les mêmes conditions expérimentales. Les résultats obtenus nous ont permis de tracer les courbes de la cinétique de gonflement.

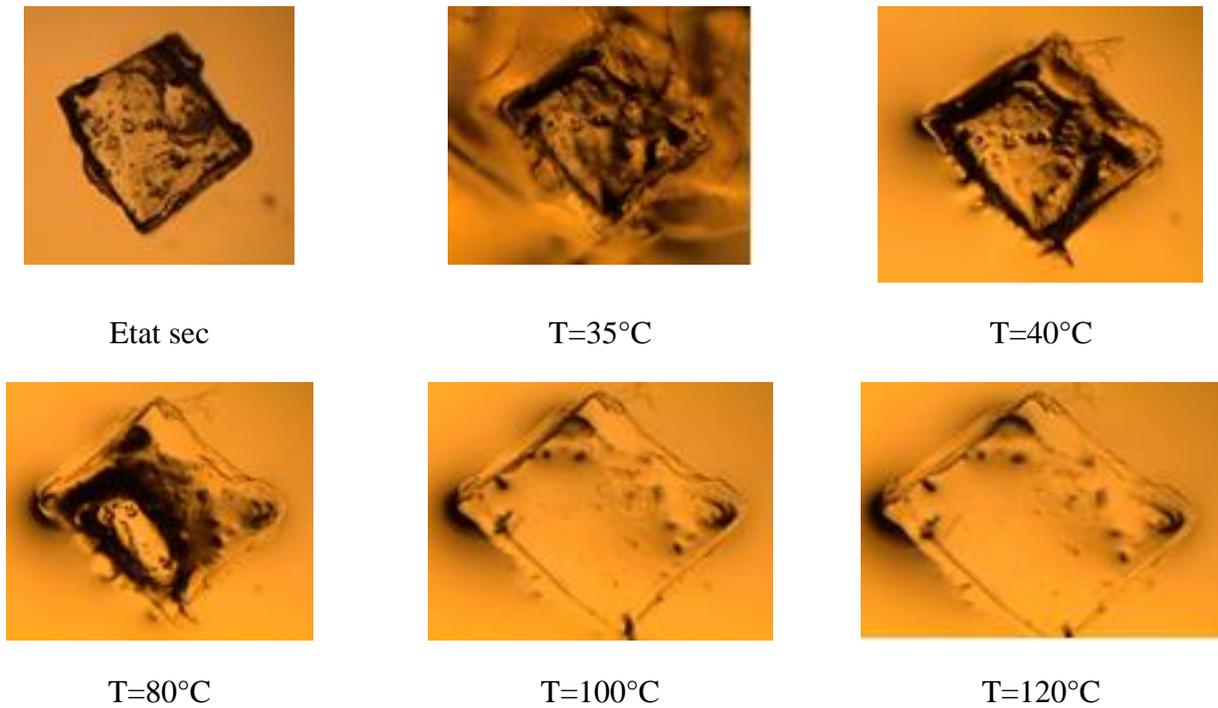


Figure III.3 : Photos de l'échantillon du suivi cinétique de gonflement à l'équilibre du système poly(MMA-co-EHA/HDDA)5CB en fonction de la température.

III.3. Caractérisation des échantillons par gonflement :

III.3.1. Influence de la composition du mélange :

III.3.1.1. Etude des systèmes poly(MMA-co-EHA/0.5%HDDA)/5CB :

Nous commençons notre étude par analyser l'influence de la composition du mélange, en faisant varier la densité des deux monomères principaux MMA et EHA, tout en gardant la concentration de l'agent réticulant HDDA constante. La figure (III.4) illustre le comportement de la cinétique de gonflement des réseaux de poly(20%MMA-80%EHA), poly(50%MMA-50%EHA) et poly(80%MMA-20%EHA) réticulés à 0.5%HDDA, dans le cristal liquide 5CB, en fonction de la température.

L'analyse de ces trois graphes montre une cinétique de gonflement lente entre les températures initiale et la température de transition de phase nématique isotrope du cristal liquide 5CB $T_{NI}^{5CB} = 35.5^{\circ}C$. Autour de la T_{NI}^{5CB} , on constate une cinétique rapide du réseau poly(20%MMA-80%EHA), moins rapide pour le poly(50%MMA-50%EHA) et lente pour le poly(80%MMA-20%EHA). En outre, autour de cette même température, on constate une inflexion des trois courbes, indiquant ainsi le changement de phase du CL, c'est-à-dire la transition de phase de l'état nématique vers l'état isotrope.

Au-delà de la T_{NI}^{5CB} , les trois réseaux montrent une cinétique rapide, dont l'allure des trois courbes est presque similaire, mais superposée, montrant ainsi que le poly(20%MMA-80%EHA/0.5%HDDA) possède un taux de gonflement plus important, suivi de celui du poly(50%MMA-50%EHA/0.5%HDDA) et enfin celui du poly(80%MMA-20%EHA/0.5%HDDA). A 120°C, les réseaux poly(20%MMA-

80%EHA) et poly(50%MMA-50%EHA) n'ont toujours pas atteint leur maximum de gonflement (un plateau, indiquant l'équilibre thermodynamique), alors que le réseau poly(80%MMA-20%EHA) montre un début d'un équilibre thermodynamique. Le taux de gonflement des trois réseaux est respectivement 2.111, 1.878 et 1.591%.

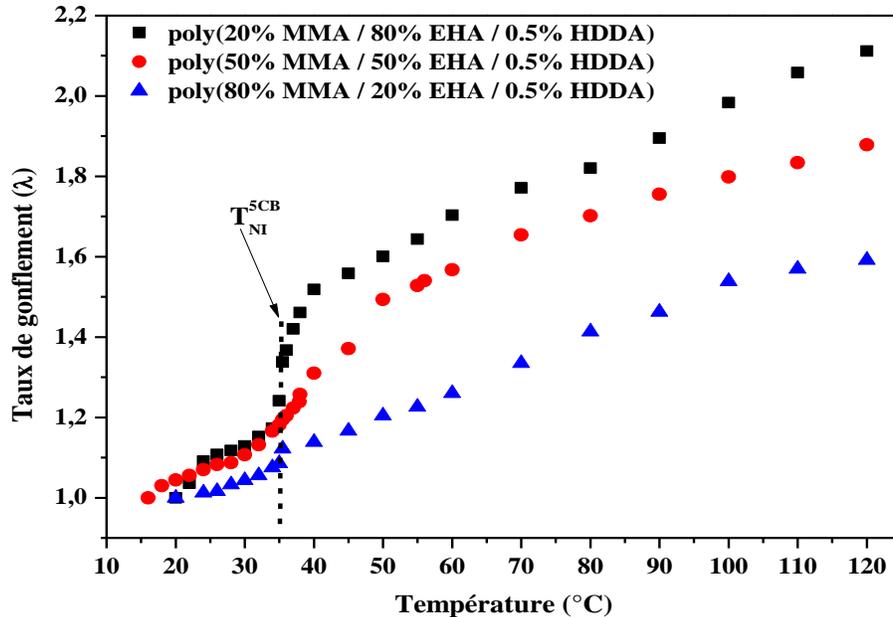


Figure III.4 : Cinétique de gonflement des systèmes poly(MMA-co-EHA/0.5% HDDA)/5CB en fonction de la concentration du mélange et de la température.

Les résultats obtenus montrent que le taux de gonflement est proportionnel, d'une part à la température et d'autre part, à la densité du monomère EHA et inversement proportionnel à la concentration en MMA. Nous pouvons conclure que le monomère EHA favorise le gonflement de ce type de copolymère, alors que le MMA le défavorise.

III.3.1.2. Etude des systèmes poly(MMA-co-EHA/1%HDDA)/5CB :

La même étude a été faite en variant la teneur en agent réticulant HDDA de 0.5 à 1%. La figure (III.5) illustre le comportement de la cinétique de gonflement des réseaux précédents, mais réticulés à 1%HDDA, dans le cristal liquide 5CB, en fonction de la température. Le même phénomène est observé entre 20°C et la T_{NI}^{5CB} , c'est-à-dire une cinétique lente pour les trois réseaux. Autour de cette température, la cinétique est moins rapide que celle du système précédent. Au-delà de cette température, on constate une cinétique nettement plus rapide pour le poly(20%MMA-80%EHA/1%HDDA) que celle des deux autres réseaux. Le réseau poly(50%MMA-8500%EHA/1%HDDA) possède une cinétique légèrement plus importante que celle du poly(80%MMA-20%EHA/1%HDDA). A 120°C, aucun équilibre thermodynamique n'est observé. Ces résultats montrent que les trois réseaux de copolymères possèdent des propriétés thermoélastiques permettant de dire que ces trois derniers sont flexibles dans les proportions des mélanges utilisés. Le taux de gonflement des trois réseaux est respectivement 1.734, 1.523 et 1.396%.

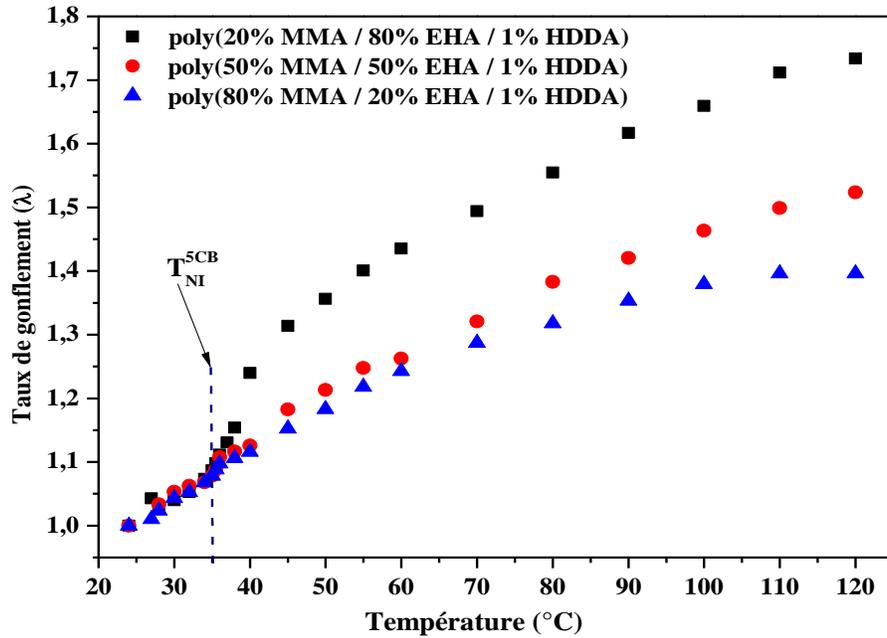


Figure III. 5 : Cinétique de gonflement des systèmes poly(MMA-co-EHA/1%HDDDA)/5CB en fonction de la concentration du mélange et de la température.

III.3.1.3. Etude des systèmes poly(MMA-co-EHA/1.5%HDDDA)/5CB :

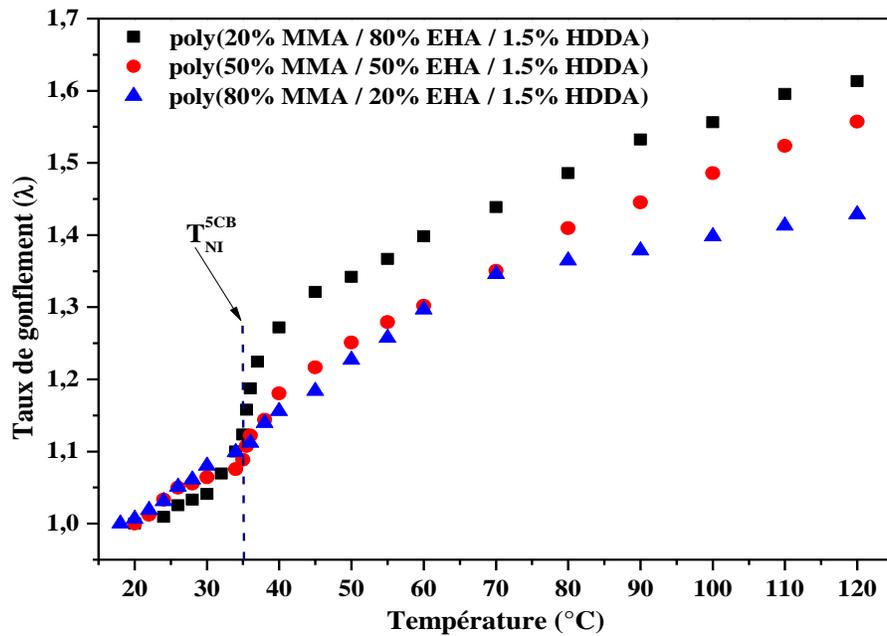


Figure III. 6 : Cinétique de gonflement des systèmes poly(MMA-co-EHA/1.5% HDDDA)/5CB en fonction de la concentration du mélange et de la température.

Enfin, une autre analyse a été faite en étudiant les mêmes systèmes, mais réticulés à 1.5% HDDA. La figure (III.6) illustre le comportement de la cinétique de gonflement des réseaux précédents, mais réticulés à 1.5% HDDA, dans le cristal liquide 5CB, en fonction de la température. On observe une cinétique de gonflement similaire aux autres systèmes pour les réseaux poly(20%MMA-80%EHA) et poly(50%MMA-50%EHA), mais différente pour le réseau poly(80%MMA-20%EHA). Ce dernier présente une courbe qui tend vers un plateau pour une température au-delà de la 120°C. Le taux de gonflement des trois réseaux est moins important que celui des précédents, qui est respectivement de 1.613, 1.557 et 1.428%.

III.3.2. Influence de la concentration du réticulant :

III.3.2.1. Cas du réseau poly(20% MMA-80% EHA / HDDA) :

Dans cette étude, nous avons choisi le réseau le plus flexible, c'est-à-dire le poly(20%MMA-80%EHA/HDDA). La figure (III.7) illustre l'influence du taux de réticulation du monomère HDDA sur le comportement de ce type de réseau de copolymère. Nous remarquons que la densité de réticulation influe sur le comportement du gonflement dans les trois régions de la T_{NI}^{5CB} . Entre la température initiale et la T_{NI}^{5CB} , la cinétique de gonflement du poly(20%MMA-80%EHA/0.5% HDDA) est plus rapide que celle des deux autres. Le même phénomène est observé autour de la T_{NI}^{5CB} . Au-delà de la T_{NI}^{5CB} , le taux de gonflement est beaucoup plus important que celui des deux autres réseaux.

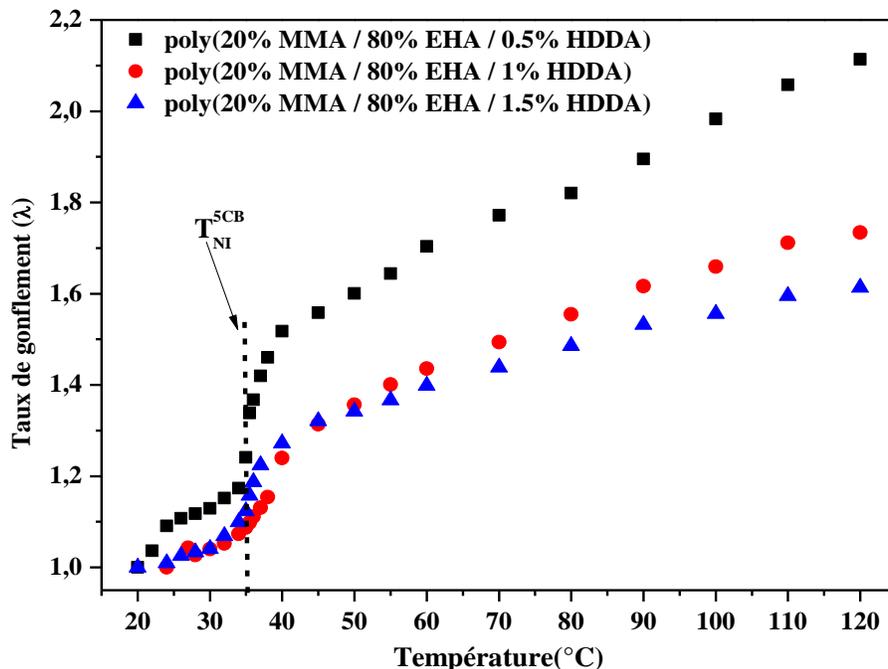


Figure III. 7 : Cinétique de gonflement des systèmes poly(20%MMA-co-80%EHA/HDDA)/5CB en fonction du réticulant et de la température.

III.3.2.2. Cas du réseau poly(80% MMA-20% EHA / HDDA) :

Une deuxième analyse a été faite en étudiant le réseau poly(80%MMA-20%EHA/HDDA). Nous remarquons que le comportement du gonflement est différent des réseaux précédents. Avant et autour de la T_{NI}^{5CB} , les trois réseaux se comportent de la même façon. Au-delà de la T_{NI}^{5CB} , la cinétique des réseaux poly(80%MMA-20%EHA/1%HDDA) et poly(80%MMA-20%EHA/1.5%HDDA) est identique, par contre, le taux de gonflement du réseau poly(80%MMA-20%EHA/0.5%HDDA) devient plus important que celui des autres, à partir de 80°C.

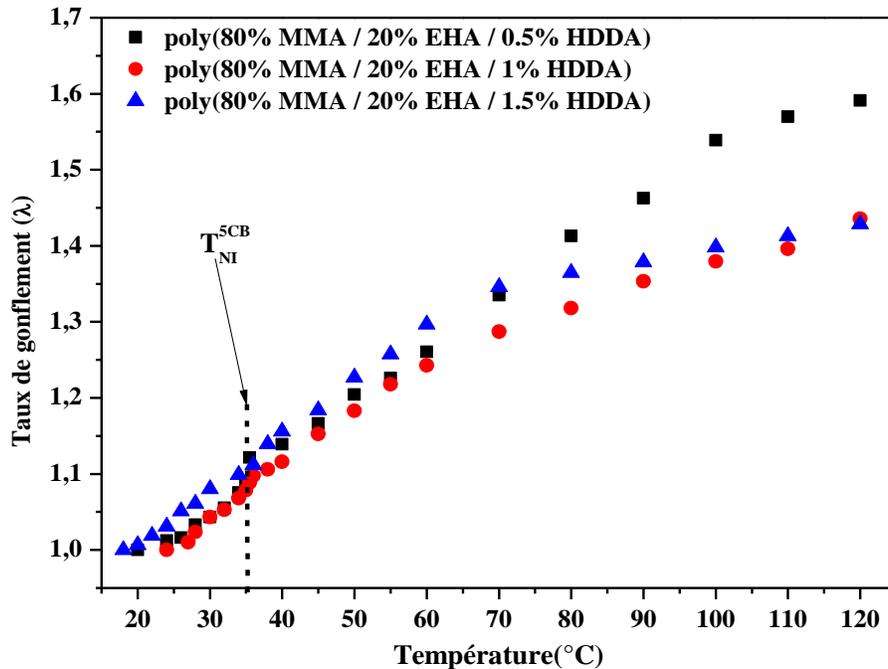


Figure III. 8 : Cinétique de gonflement des systèmes poly(80%MMA-co-20%EHA/HDDA)/5CB en fonction du réticulant et de la température.

On peut conclure, que le comportement du gonflement de ces systèmes copolymères/5CB, dépend étroitement de la composition des deux monomères principaux MMA et HDDA, ainsi que la densité de réticulation, malgré que la proportion du HDDA est beaucoup moins importante que celle du MMA et EHA.

III.3.2. Tableau récapitulatif des taux de gonflement :

Afin de mieux comparer et analyser nos résultats expérimentaux, nous regroupons dans le tableau (III.1), tous les résultats expérimentaux du taux de gonflement des neuf réseaux, à T=120°C (maximum de gonflement).

	20%MMA-80%2-EHA			50%MMA-50%2-EHA			80%MMA-20%2-EHA		
HDDA (%)	0.5	1	1.5	0.5	1	1.5	0.5	1	1.5
Le taux de gonflement à T = 120°C	2.111	1.734	1.613	1.878	1.523	1.557	1.591	1.396	1.428

Tableau III.1 : Résultats expérimentaux du taux de gonflement à T=120°C pour les trois réseaux de poly(MMA-EHA/0.5%, 1% et 1.5% HDDA).

Nous pouvons conclure de cette étude, que le taux de gonflement est lié étroitement à la composition du mélange initiale et de la température. Lorsque la densité de réticulation augmente, le taux de gonflement diminue, ce qui s’explique du fait que l’espace inter-réticulaire qui diminue, d’où une matrice polymère plus dense. Par ailleurs, lorsque la concentration en EHA est plus importante que celle du MMA, le taux de gonflement augmente. Ce résultat s’explique du fait de la différence de l’architecture de deux monomères. La molécule du EHA possède une longue chaîne, comparée à celle du MMA, d’où la matrice formée par un excès de EHA possède des propriétés thermo-élastiques plus importante, donc un gonflement plus important.

L’analyse minutieuse de ces neuf réseaux montre que ces derniers sont tous flexibles, car à 120°C (limite du dispositif de chauffage), il n’existe aucun équilibre thermodynamique (plateau), indiquant le gonflement maximum, c’est-à-dire la limite élastique de ces réseaux de copolymères. Ces réseaux possèdent des propriétés semi-cristallines.

III.4. Diagrammes de phases des systèmes poly(MMA-co-EHA/HDDA) :

III.4.1. Définition d’un diagramme de phases :

Pour mieux appréhender un phénomène étudié, on utilise un diagramme de phases qui correspond à une représentation graphique illustrant les différents domaines de l’état physique d’un système (corps pur ou mélange de corps purs) en fonction de variables choisies. Le cristal liquide 5CB comprend deux phases différentes dépendantes chacune de la température. La température de transition de phases nématique-isotrope est égal à T=35.5°C. En dessous de cette température, le 5CB est dans sa phase nématique, alors qu’en dessus de celle-ci, il est dans sa phase isotrope.

Les diagrammes de phases expérimentaux concentration-température de nos réseaux de copolymères étudiés dépendent du calcul de la fraction volumique du cristal liquide dans le gel en fonction de la température. Pour cela, on doit se baser sur deux hypothèses simplificatrices, à savoir que d’une part, le réseau est un système incompressible et que d’autre part, il y’a additivité des volumes dans le réseau [11], ce qui permet d’écrire la relation suivante :

$$\varphi_{\text{solvant}} = 1 - \varphi_{\text{réseau}} = 1 - Q_V = 1 - \left(\frac{1}{\lambda^3}\right) = 1 - \left(\frac{1}{Q_V}\right) \quad \text{(III.4)}$$

avec φ_{solvant} qui désigne la fraction volumique du solvant, $\varphi_{\text{réseau}}$ représente la fraction volumique de réseau du polymère, λ est le taux de gonflement unidirectionnel du réseau et Q_V correspond au taux de gonflement en volume.

III.4.2. Cas du système poly(MMA-co-EHA/0.5%HDDA)/5CB :

La figure (III.9) illustre les diagrammes de phases expérimentaux des réseaux de poly(MMA-co-EHA/0.5%HDDA) gonflés dans le cristal liquide 5CB. L'analyse de ces trois courbes montre, d'une part que la fraction volumique du cristal liquide augmente avec l'augmentation de la température, et d'autre part, qu'elle est proportionnelle avec la concentration du EHA. Par ailleurs, on constate une augmentation de la fraction volumique du CL quand la densité de réticulation diminue, ceci s'explique du fait que la miscibilité entre ces réseaux de copolymères et le 5CB diminue lorsque le solvant se trouve dans sa phase nématique.

Dans l'analyse de ces trois courbes, il apparaît que lorsque la fraction volumique du CL augmente, la température augmente également. De plus, lorsque la fraction volumique de 5CB augmente, la concentration de l'agent réticulation diminue, ce qui entraîne un gonflement plus important. C'est la raison pour laquelle la miscibilité entre les réseaux de copolymères et le 5CB diminue pendant la phase nématique du solvant.

Au-dessous de la T_{NI}^{5CB} l'incompatibilité entre les phases isotrope et nématique sont d'origine entropique, ce qui conduit à un système composé d'une phase isotrope (le gel) et d'une phase nématique (excès de CL). Donc, les molécules du CL qui gonfle le réseau ont tendance à quitter ce dernier pour diffuser vers la phase liquide et établir des interactions de type CL dans l'excès de solvant environnant, en dehors de la matrice. Par contre, au-dessus de la T_{NI}^{5CB} , ce phénomène entropique n'existe pas, car les deux phases (gel et solvant) sont isotropes, ainsi la miscibilité entre les deux phases est favorisée et devient plus importante. Cette zone correspond à la phase isotrope du gel, car les chaînes de polymères isotropes sont considérées comme des impuretés empêchant la formation d'une phase liquide cristalline stable dans le réseau, ainsi que la phase isotrope du CL qui se trouve en excès (I+i). Ce résultat nous indique que le 5CB est un bon solvant dans sa phase isotrope que dans sa phase nématique.

On peut conclure dans cette étude que :

- ✓ La fraction volumique du CL ne dépend pas seulement de la température et de la concentration du réticulant, mais aussi de la composition du mélange précurseur du copolymère.
- ✓ L'augmentation de la quantité du EHA, par rapport à celle du MMA, favorise l'augmentation de la fraction volumique dans la phase isotrope du 5CB que dans sa phase nématique.
- ✓ Le cristal liquide 5CB est un bon solvant dans sa phase isotrope que dans sa phase nématique.

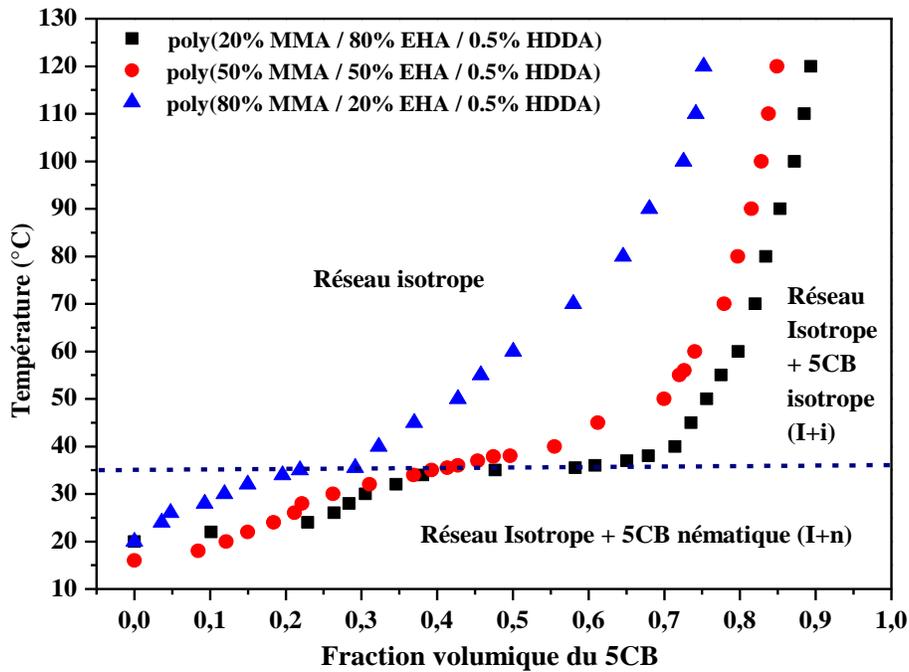


Figure III.9 : Diagrammes de phases expérimentaux des systèmes poly(MMA-co-EHA/0.5%HDDDA) /5CB.

III.4.3 Cas du système poly(MMA-co-EHA/1%HDDDA) /5CB :

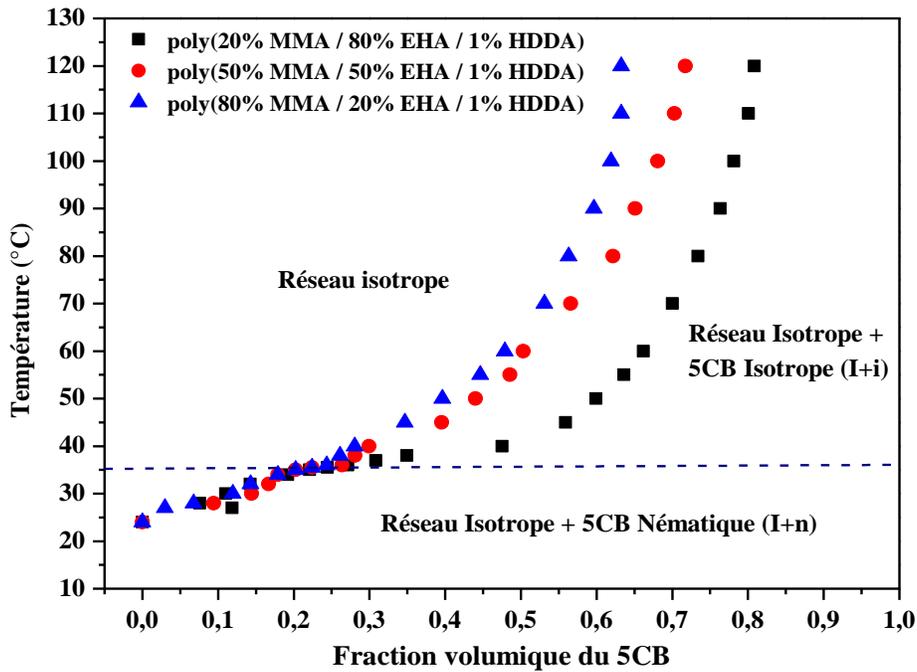


Figure III.10 : Diagrammes de phases expérimentaux des systèmes poly(MMA-co-EHA/1% HDDDA) /5CB.

La figure (II.10) illustre les diagrammes de phases des systèmes poly(MMA-EHA/1% HDDA)/5CB. L'analyse de ces derniers montre un phénomène identique à celui du premier système. On constate que la fraction volumique du poly(20%MMA-80%EHA) est nettement supérieure à celles des deux autres réseaux, mais inférieure à celle du même réseau réticulé à 0.5% HDDA.

III.4.4. Cas du système poly(MMA-co-EHA/1.5% HDDA)/5CB :

Les diagrammes de phases des systèmes poly(MMA-EHA/1.5% HDDA)/5CB sont illustrés sur la figure (II.11). L'analyse de ces derniers montre un phénomène identique à celui des deux systèmes précédents. On remarque que la zone de droite des diagrammes de phases est plus large que celle des deux autres systèmes. Ce résultat montre que la fraction volumique de ce système inférieure à celle des autres systèmes, ce qui indique que ces réseaux sont moins flexible que les précédents.

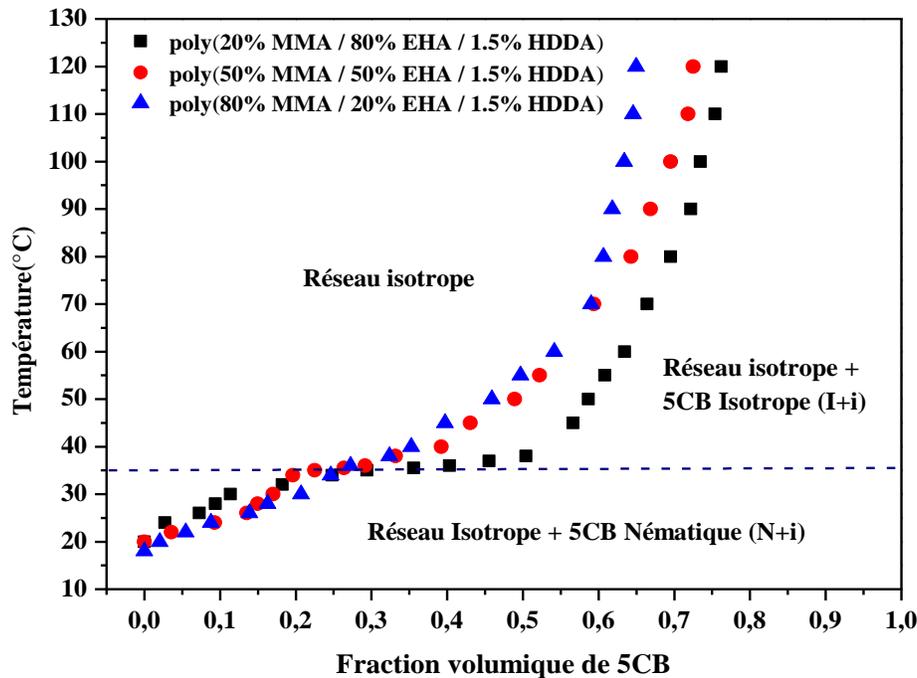


Figure III.11 : Diagrammes de phases expérimentaux des systèmes poly(MMA-co-EHA/1.5% HDDA)/5CB.

III.4.5. Cas du système poly(20% MMA / 80% EHA / HDDA) / 5CB :

Nous étudions maintenant l'influence de la densité de réticulation, en maintenant la concentration constante à 20%MMA et 80%EH. La figure (II.12) représente les diagrammes de phases des systèmes poly(20%MMA-80%EHA/HDDA)/5CB). L'analyse de ces courbes montre un phénomène identique à celui des deux systèmes précédents, avec une fraction volumique du CL plus marquée dans le cas du réseau réticulé à 0.5% HDDA.

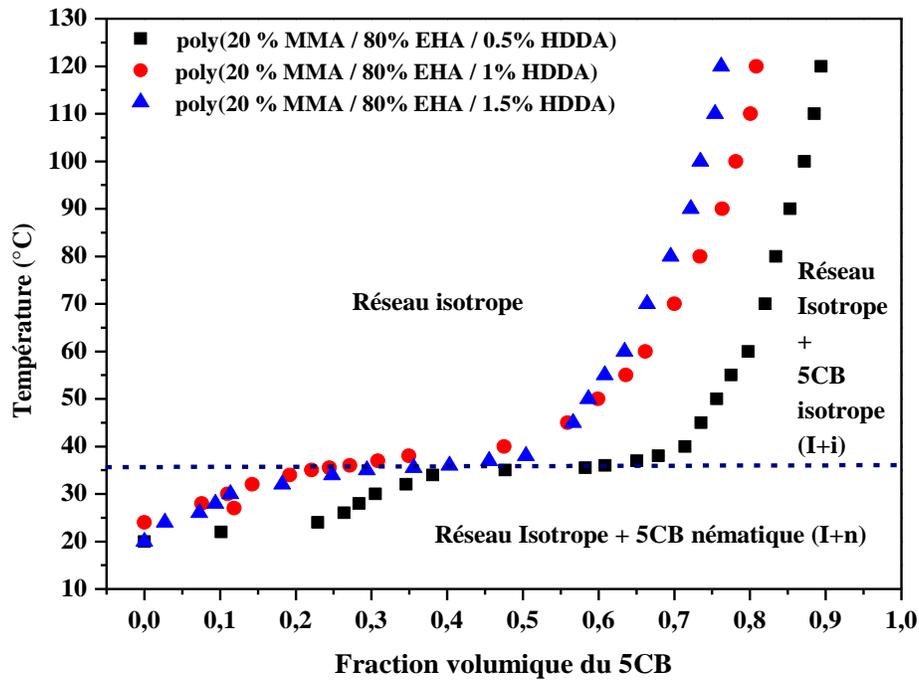


Figure III. 12 : Diagramme de phases expérimentaux des système poly(20%MMA-co-80%EHA/HDDA) /5CB.

III.6. Caractérisation thermo-élastique de nos réseaux de copolymères par analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

III.6.1. Introduction :



Figure III.13 : Dispositif expérimental de la DSC TA Instruments Q2000.

La DSC ou (Différentiel Scanning Calorimetry) est une technique de caractérisation du comportement des polymères pour les propriétés thermophysiques des composites polymères/cristal liquide, où la différence d'énergie entre un creuset contenant l'échantillon et un creuset vide de référence est mesurée en fonction de la température ou du temps. La DSC est généralement contrôlée par un ordinateur et équipée d'un

système de refroidissement assuré par l'azote liquide (Figure III.13). Les programmes de température pour l'analyse DSC sont généralement conçus pour que la température du porte-échantillon augmente de manière linéaire avec le temps [12]. La DSC permet de suivre la conversion des doubles liaisons, en particulier en fonction du temps d'irradiation sous rayonnement UV en utilisant un dispositif photo-UV adapté à l'appareillage DSC.

III.6.2. Principe de la DSC :

Le principe de la calorimétrie différentielle à balayage DSC est utilisé pour caractériser la stabilité des polymères sous leur forme native. Il est basé sur la mesure de l'évolution de l'énergie thermique fournie à l'échantillon à analyser, par rapport à l'énergie thermique fournie à un corps inerte de référence appelé témoin, en mettant en œuvre un programme de température contrôlée. La DSC permet des mesures de transition, telles que les transitions vitreuses, la fusion et la cristallisation. Elle permet aussi de mesurer les réactions chimiques, telles que le durcissement thermique, l'historique thermique spécifique et l'analyse de la pureté. La technique est particulièrement applicable aux polymères, puisque tout changement de phase entraîne un changement d'énergie. Un calorimètre classique se compose d'un four avec deux cellules à l'intérieur qui transmettent et mesurent le flux de chaleur nécessaire pour maintenir l'échantillon et la référence à la même température. Dans notre étude, des mesures d'enthalpie différentielle ont été réalisées à l'aide d'un calorimètre « TA Instruments DSC Q2000 », équipé d'un générateur de refroidissement à l'azote de type FDGSi « Alliance » [13].

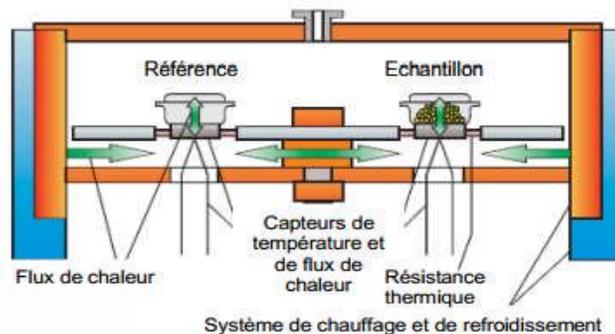


Figure III.14 : Dispositif de mesure pour l'analyse DSC.

III.6.3. Méthodologie expérimentale :

Le programme utilisé pour cette analyse consiste à commencer par un refroidissement de la température ambiante jusqu'à -80°C , suivi d'une isotherme de 2 minutes à cette même température. Ensuite un enchaînement a lieu :

- Augmentation de la température de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de $(-80^{\circ}\text{C}$ à $180^{\circ}\text{C})$,
- Une isotherme de 1min à 180°C ,
- Diminution de la température $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ de 180°C à -80°C ,
- Une isotherme de 1 min à -80°C .

Ce cycle est répété une deuxième fois.

Un évènement de transition vitreuse se produit lorsqu'un matériau ou un composant dure, solide ou amorphe se transforme en une phase liquide molle et caoutchouteuse.

III.6.4. Etude de l'influence de la concentration du copolymère sur la température de transition vitreuse :

Le but de cette étude nous permet de vérifier si le mélange de ces deux monomères est miscible ou non. Dans le cas général des copolymères, la transition vitreuse dépend du type des monomères polymérisés. Si les monomères sont miscibles ou répartis statiquement, on trouve une seule transition vitreuse qui est mesurée. Par contre, dans le cas de copolymères en blocs ou greffés, il existe deux transitions vitreuses, c'est-à-dire, il se produit souvent une séparation de phases.

La figure (III.15) représente les diagrammes obtenus par analyse DSC pour les trois réseaux poly(20%MMA-co-80%EHA), poly(50%MMA-co-50%EHA) et poly(80%MMA-co-20%EHA) réticulés à 0.5% HDDA, pour une vitesse de chauffage de 10°C / min.

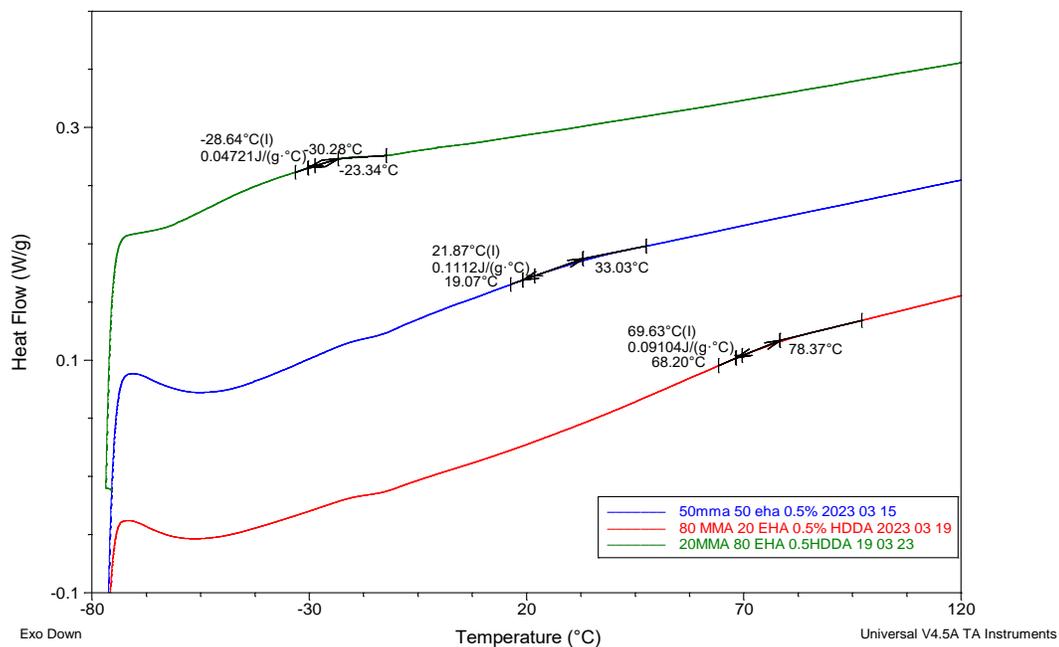


Figure III.15 : Thermogrammes (DSC) des copolymères poly(MMA-co-EHA /0.5%HDDA) obtenus directement par le logiciel DSC.

Les trois thermogrammes montrent l'existence d'une seule température de transition vitreuse pour les trois réseaux, indiquant une bonne miscibilité du copolymère formé. On observe que la température de transition vitreuse T_g est située vers une valeur négative à -28.64°C pour le réseau poly(20%MMA-co-80%EHA/0.5%HDDA). Ensuite on obtient une valeur positive à 21.87°C pour le réseau poly(50%MMA-co-50%EHA/0.5%HDDA), et à 69.63°C pour le réseau poly(80%MMA-co-/20%EHA/0.5%HDDA).

Ces résultats montrent que le réseau poly(20%MMA-80%EHA/0.5%HDDA) présente une température de transition vitreuse négative indiquant une bonne flexibilité de ce réseau. Ce qui explique que ce réseau cristallise après les deux et autres réseaux. Ensuite, le réseau de poly(50%MMA-50%EHA/0.5%HDDA) possède une T_g positive inférieure à celle du poly(50%MMA/50%EHA/ 0.5%HDDA), indiquant que ce dernier réseau possède des propriétés thermo-élastiques plus rigide que le premier réseau.

Ces résultats montrent bien que le monomère EHA possède des propriétés élastiques permettant au réseau de mieux gonflé en fonction de la température. Les résultats de cette analyse est en bon accord avec ceux obtenus par l'étude du gonflement de ces réseaux dans le 5CB.

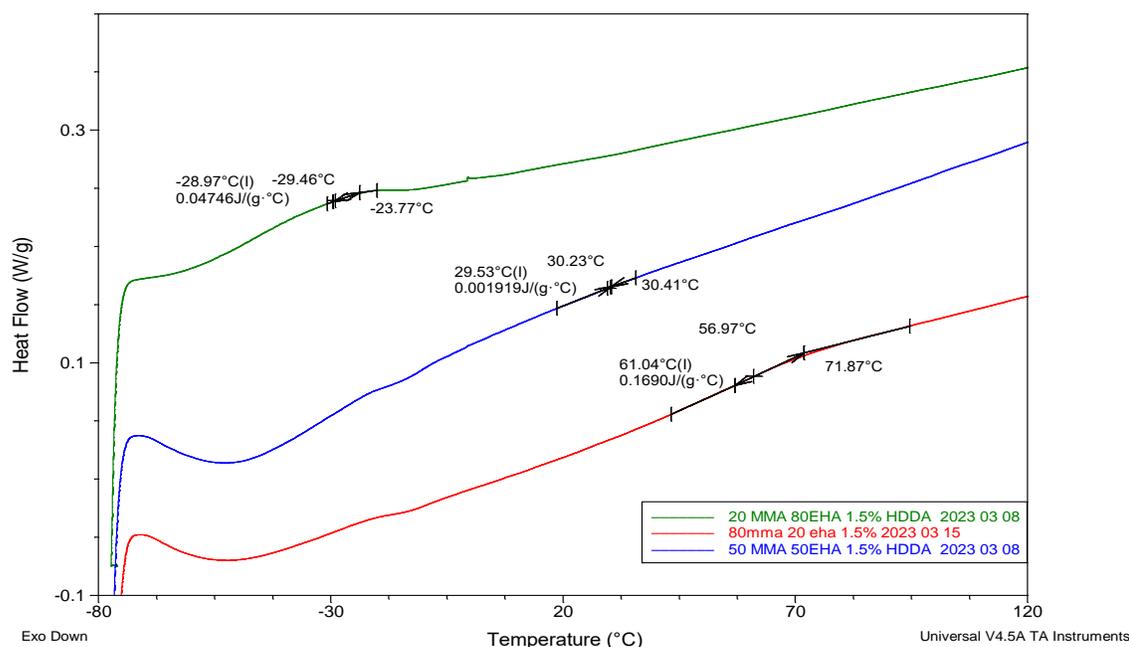


Figure III.16 : Thermogrammes (DSC) des copolymères poly(MMA-co-EHA/1%HDDA) obtenus directement par logiciel DSC.

La figure (III.16) illustre les diagrammes obtenus par l'analyse DSC pour les réseaux poly(20%MMA-80%EHA), poly(50%MMA-50%EHA) et poly(80%MMA-20%EHA) réticulés à 1.5%HDDA. On distingue une température de transition vitreuse négative de -28.97°C pour le réseau poly(20%MMA-80%EHA) et une valeur positive de 29.53°C pour le réseau poly(50%MMA-50%EHA) et de 61.04°C pour le poly(80% MMA-20%EHA). Ces résultats montrent le phénomène que celui de la figure précédente (figure III.14).

Nous remarquons, dans les deux cas d'analyses, que la température de transition vitreuse T_g diminue avec l'augmentation de la quantité de monomère EHA dans le mélange, ce qui rend le réseau plus flexible et gonfle mieux. Nous pouvons dire que l'ajout de cette quantité de EHA permet à ce copolymère des propriétés de plastifiant.

III.6.5. Tableau récapitulatif des températures de transitions vitreuses :

Le tableau (III.2) résume les valeurs de la température de transition vitreuses T_g pour les six réseaux poly(MMA-EHA/HDDA).

	20% MMA-80% EHA		50% MMA-50% EHA		80% MMA-20% EHA	
HDDA(%)	0.5	1.5	0.5	1.5	0.5	1.5
La T_g (°C)	-28.64	-28.97	21.67	29.53	69.63	61.04

Tableau III.2 : Valeurs de la température de transitions vitreuse T_g pour les six réseaux de poly(MMA-EHA/HDDA).

L'analyse des résultats obtenus par la DSC, lors de l'étude des six réseaux de poly(MMA-EHA/HDDA) nous amène à dire que la variation de la densité de réticulation n'a pas d'effet sur la T_g , puisque cette dernière est presque la même, lorsque la concentration MMA/EHA ne change pas. En d'autre terme, dans le cas du poly(20%MMA-80%EHA), la T_g est la même pour les deux réseaux réticulés à 05 et 1.5%HDDA. D'autre part, lorsque la quantité de EHA est plus importante que celle du MMA, la T_g est négative, ce qui explique que le réseau est très flexible, d'où un gonflement plus important. Par contre, lorsque la quantité du MMA est plus importante que celle du EHA, la T_g est positive et rend le réseau moins flexible, mais non rigide, puisque lors de l'étude de la cinétique de gonflement, l'équilibre thermodynamique n'a pas été atteint.

III.6.5. Conclusions :

Nous pouvons conclure de l'étude de ce chapitre, que le taux de gonflement dépend fortement de la composition du mélange initiale et de la température. D'une part, le taux de gonflement diminue lorsque la densité de réticulation augmente, ce qui s'explique du fait que l'espace inter-réticulaire diminue, et par suite une matrice polymère plus dense. D'autre part, le taux de gonflement augmente lorsque la concentration en EHA augmente et celle du MMA diminue, car la molécule du EHA possède une longue chaîne comparée à celle du MMA, ce qui conduit à un réseau plus flexible, donc un gonflement plus important.

Par ailleurs, l'analyse minutieuse des neuf réseaux de copolymères montre que ces derniers sont tous flexibles, car à 120°C (limite du dispositif de chauffage), l'équilibre thermodynamique (plateau) n'est toujours pas atteint c'est-à-dire la limite élastique de ces réseaux de copolymères. Nous pouvons donc dire que tous ces réseaux possèdent des propriétés semi-cristallines.

En outre, l'analyse des diagrammes de phases nous permet de dire que la fraction volumique du CL dépend non seulement de la température, mais aussi de la concentration du réticulant HDDA et de la composition du mélange précurseur du copolymère. D'autre part, l'augmentation de la quantité du EHA, par rapport à celle du MMA, favorise l'augmentation de la fraction volumique dans la phase isotrope du 5CB que dans sa phase nématique. Nous pouvons donc affirmer que le 5CB est un bon solvant dans sa phase isotrope que dans sa phase nématique.

Enfin, la caractérisation de nos réseaux de copolymères par la technique de la DSC nous permet de conclure que la variation de la densité de réticulation n'influe pas sur la T_g , puisque cette dernière reste presque la même en faisant varier la teneur du HDDA de 0.5 à 1.5%, pour la même concentration MMA/EHA. D'autre part, nous avons obtenu une T_g est négative lorsque la quantité de EHA est plus importante que celle du MMA, ce qui explique que le réseau est très flexible, d'où un gonflement plus important. Par contre, lorsque la quantité du MMA est plus importante que celle du EHA, la T_g est positive et rend le réseau moins flexible, mais non rigide, puisque l'équilibre thermodynamique n'a pas été atteint pour la température de 120°C.

Références :

- [1] H.M. Boots, Kloosterboer J., Serbutoviez J. G., Touwslager C. F., *J. Macromolecules*, 29, 7683, (1996).
- [2] S. Adkins, M. Burmeister, "AnalyticalBiochemistry", 240, 17-234, (1996).
- [3] L. Benkhales, Correlation entre morphologie et comportement electro-optique des matériaux composites cristaux liquides/polymères. 2004. Thèse de doctorat Lille 1.
- [4] Z. Hadjou Belaid, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2013).
- [5] T. Tanaka, D. J. Fillmore, *J. Chem. Phys.*, 7003 (1979).
- [6] J. Prost. *The Smectic State Advances on Physics*. A 33. NO.1.146 (1984).
- [7] F. Ailas née Semdani, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2014).
- [8] S. Riber, M. Ferrand, « Les cristaux liquides et leurs applications » ; « <http://étudiant.univ-mlv.fr/~mferra02/index-htm> ».
- [9] S. Javadien, N. Gilani, A. G. J. Kemam, A. Yousefi, « A new approach to study interaction parameters in cyanobiphenyl liquid crystal binary systems », *J. Chem.*
- [10] N. Berriah. Contribution à l'étude thermodynamique des diagrammes de phases de type PDLC. Thèse de magister, Université de Tlemcen (2009).
- [11] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York (1965).
- [12] C. Bories, L. Aouba, E. Vedrenne, G. Vilarem (2015). Fired Clay bricks using agricultural biomass wastes: Study and characterization. *Construction and Building Materials*, 91, 158-163.
- [13] By this applications not was adapted from Guziewicz et al. (2008), *Proceedings of the 2007-current trends in Macrocalorimetry conference*. (E. Reese and S. Spotts, eds.), pp. 127-153. /17 November 2014.
- [14] T. A. Tip. *Interprétation des courbes DSC Partie 1 : Mesures dynamiques* (2020).

Chapitre 4 :

**Optimisation du taux de gonflement du
système poly(MMA-co-EHA) / 5CB**

IV.1. Introduction :

La méthodologie utilisée pour déterminer le meilleur ensemble de données à prélever s'appelle plan d'expériences ou planification d'expériences [1, 2].

La méthode des plans d'expériences (PE) est un ensemble homogène, qui consiste à démontrer et quantifier l'influence existante entre les grandeurs étudiées qui sont soit observées ou mesurées (les grandeurs d'intérêt ou réponse), et leurs sources de variation qui se présentent soit comme un paramètre ou comme un état du système influant sur le fonctionnement de ce dernier (les facteurs) [3]. La maîtrise de la planification statistique d'expériences apporte une contribution essentielle et absolument nécessaire pour celui qui entreprend un programme d'essais, en laboratoire, sur des procédés industriels, ou sur ordinateur. On peut citer quelques avantages qui sont :

- L'utilisation des stratégies efficaces pour concevoir des plans avec un minimum d'essais et le maximum de facteurs (variables de contrôle, paramètres d'entrée).
- Utilisation d'une méthode systématique pour l'analyse statistique des données d'essais
- Interprétation claire des résultats [4].

La technique des PE est employée dans divers domaines, tels que les sciences physiques ou chimiques, les sciences médicales, la recherche et le développement, la conception de produits, les sciences humaines et l'optimisation des procédés industriels, etc... [5, 6]. Parmi les industries pouvant utiliser cette méthodologie, on peut notamment citer les industries chimiques, pharmaceutiques, pétrochimiques, mécaniques et automobiles. La méthode des PE permet d'obtenir un maximum d'informations à un coût minimal. En résumé, les avantages les plus connus des PE sont [6, 7] :

- Leur *efficacité*, car seules les expériences utiles sont réalisées.
- Leur *exactitude*, car pour un effort expérimental employé, la plus grande exactitude possible doit être atteinte.
- Les interactions, car en utilisant cette méthodologie, on peut identifier et mieux comprendre les liens existant entre les différents paramètres du système étudié.

D'après les résultats obtenus dans le chapitre précédent, les paramètres qui influent sur le taux de gonflement de nos réseaux de copolymère sont la nature de l'agent réticulant, la densité de réticulant et la température. Dans ce chapitre, les paramètres influents sur la réponse sont étudiés à l'aide de la méthode des plans d'expérience et plus particulièrement la technique de surface de réponse (MSR).

D'une manière générale, le principe des (PE) consiste à faire varier les niveaux d'un ou plusieurs facteurs en même temps pour avoir une estimation assez précise de l'effet de ces facteurs sur la variable de la réponse et de détecter les interactions qui existent entre les facteurs, tout en faisant un nombre relativement limité d'expériences. La difficulté dans l'utilisation de cette méthodologie porte sur le choix des points qui permettent de réduire le nombre d'expériences à effectuer, sans modifier la précision sur les résultats [6, 8]. Les principales méthodes des plans d'expériences sont :

- La technique de criblage : Elle permet d'étudier un domaine expérimental inexploré. Les plans sont alors conçus de façon à isoler les facteurs dont leur influence est non négligeable statiquement sur les variations de la réponse en examinant les effets principaux de chaque facteur [9].

- La méthode des surfaces de réponse (MRS) : Elle permet de concevoir des modèles mathématiques prévisionnels des phénomènes étudiés. Cependant, cette dernière a l'avantage d'être facile à estimer, grâce à l'idée que l'on peut se faire de la forme de la surface de réponse [7, 9].

IV.2. Terminologie utilisée dans les plans d'expériences [10] :

Pour mieux comprendre et bien exploiter les résultats des PE, il est intéressant de connaître les principaux termes utilisés dans la méthodologie de ces derniers.

IV.2.1. Variable : La variable est un paramètre qui peut prendre plusieurs valeurs dans un ensemble auquel une mesure numérique peut être appliquée (par exemple : vitesse, densité, masse, pH, ...). Dans la méthodologie des plans d'expériences, on associe des variables mathématiques avec des grandeurs physiques (électriques, chimiques, thermiques, ...) supposées intervenir dans le phénomène. Les facteurs ainsi que les réponses sont les variables utilisées dans la méthode des PE.

IV.2.1.1. Facteurs quantitatifs et qualitatifs :

Les facteurs sont les variations qui perturbent le phénomène étudié. Tous les facteurs supposés avoir de l'influence sur le phénomène doivent être considérés, sinon les résultats obtenus peuvent être erronés et donc conduisent à de mauvais résultats. Selon le cas, chaque facteur peut être :

- **Un facteur quantitatif :** c'est une grandeur expérimentale qui s'exprime par un nombre (vitesse, masse, volume, ...). Les niveaux bas et haut du facteur correspondent aux différentes valeurs que l'expérimentateur décide de choisir dans son étude.
- **Facteur qualitatif (modalité) :** Les facteurs qualitatifs ne peuvent prendre que des valeurs particulières qui ne sont pas forcément numériques, qui se caractérisent par un ensemble discontinu d'états (couleur, type de matériau, etc...). Les niveaux choisis dans l'expérimentation sont appelés modalités, qu'on appelle aussi les niveaux du facteur étudié.

Nous pouvons étudier simultanément des facteurs quantitatifs et qualitatifs dans un même plan expérimental, sachant que le facteur étudié varie entre deux bornes :

- ❖ Borne inférieure (niveau bas que l'on note -1 (variable sans dimension)).
- ❖ Borne supérieure (niveau haut que l'on représente généralement par $+1$).

Un facteur peut prendre plusieurs niveaux à l'intérieur de son domaine de variation. Les différents éléments individuels qui constituent un même facteur sont appelés modalités. On peut étudier à la fois des facteurs quantitatifs et qualitatifs dans le même plan expérimental.

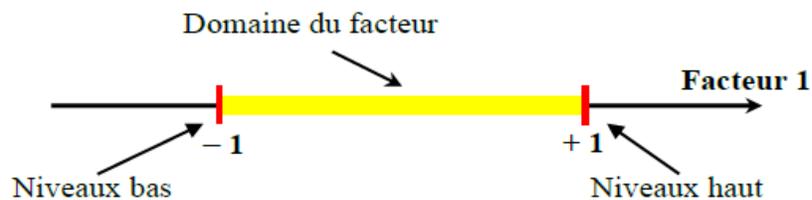


Figure IV.1 : Espace de variation d'un facteur [11].

IV.2.1.2. Les réponses [12] :

La réponse expérimentale, appelée aussi variable dépendante (VD), est une grandeur mesurable d'un produit ou d'un processus, dont sa variation est analysée en fonction des variations des facteurs étudiés. La réponse doit être la plus représentative possible du phénomène observé.

IV.2.2. Espace expérimental réel ou domaine d'étude :

Le domaine expérimental ou domaine d'étude (DE) est un intervalle défini par les variations des facteurs. Le domaine expérimental peut être défini comme l'ensemble de tous les points de la surface délimitée par les niveaux bas et haut de chaque facteur, un espace k-dimensionnel, dans lequel chaque point exprime une combinaison des valeurs possibles pour les k facteurs.

Pour $k = 2$, le domaine d'étude est représenté par un carré, où les sommets de ce dernier correspondent aux points expérimentaux (Figure IV.2.a).

Dans le cas où $k = 3$, le domaine d'étude est un cube dont chaque sommet correspond à un essai parmi les huit du plan d'expériences (Figure IV.2.b).

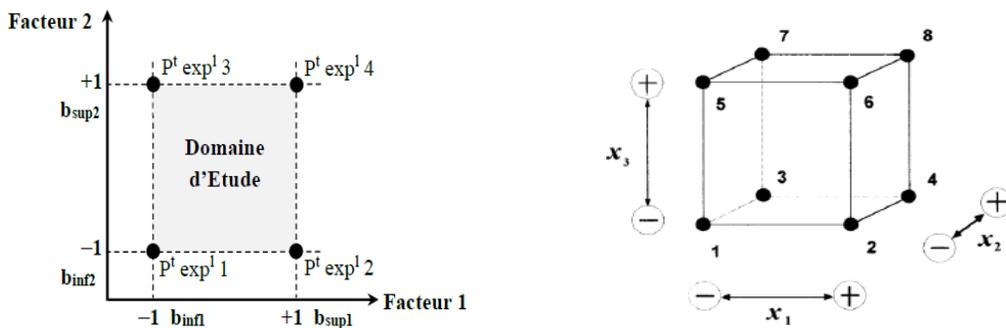


Figure VI.2.a : Domaine d'étude d'un plan 2^2 Figure VI.2.b : Domaine d'étude d'un plan 2^3

Figure VI.2 : Domaine d'étude à deux et trois facteurs [11].

IV.2. Modélisation du procédé utilisé [14] :

La méthode des plans d'expériences permet de relier un modèle expérimental à un modèle mathématique qui rend compte des expériences réalisées, mais qui possède également des qualités dites prévisionnelles. L'objectif est de modéliser le comportement des procédés ou des produits afin de mieux prévoir et améliorer leurs performances. La modélisation expérimentale doit permettre de définir les conditions d'utilisation optimales pour la mise au point d'un procédé de fabrication, l'optimisation du fonctionnement. La modélisation expérimentale est une technique qui permet de définir les conditions d'utilisation optimale et ainsi de déterminer les facteurs à contrôler afin de maîtriser le procédé [13, 14].

IV.2.1. Objectifs :

L'objectif de cette étude est d'établir un modèle mathématique, permettant de décrire les variations de la réponse y (résultat attendu) en fonction des variations des facteurs. Ce modèle est en général de type polynomial. Soient y_1, y_2, \dots, y_N des valeurs dépendantes de celles des k facteurs x_1, x_2, \dots, x_k susceptibles d'agir sur la réponse.

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k) \quad (IV.1)$$

où y est le vecteur colonne des réponses expérimentales y_i , k correspond au nombre de facteurs (variables du modèle étudié) et N désigne le nombre d'essais (expériences)

L'outil statistique le plus utilisé dans cette étude est la régression multilinéaire, où une variable quantitative y est mise en équation avec k variables quantitatives x_1, x_2, \dots, x_k

IV.4. Modèle utilisé :

Pour trouver l'optimum d'un procédé, la forme générale utilisée, est un polynôme du second degré dont les coefficients sont des inconnues à déterminer, exprimé par la relation suivante :

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i \cdot x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} \cdot x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \varepsilon \quad (IV.2)$$

avec y le vecteur des réponses, x_i correspond aux variables, β désigne le vecteur des coefficients et ε représente le vecteur des écarts.

Chaque point expérimental permet d'obtenir une valeur de la réponse. Après la réalisation du plan d'expériences, on obtient un système de n équations (s'il y a n essais) à p inconnues (s'il y a p coefficients dans le modèle choisi). Ce système s'exprime (sous forme matricielle), par l'équation suivante :

$$y = X\beta + \varepsilon \quad (IV.3)$$

où X est la matrice du modèle, qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan postulé.

Le système étudié possède un nombre d'équations inférieur au nombre d'inconnues. Il possède n équations pour $n + p$ inconnues. Pour résoudre ce système, on utilise une méthode de régression basée sur le critère des moindres carrés. On obtient ainsi les estimations des coefficients notées $\hat{\beta}$.

$$\hat{\beta} = (X^t X)^{-1} X^t y \quad (IV.4)$$

IV.5. Plans pour surfaces de réponse [14, 15] :

Les plans pour surfaces de réponse sont les plans les plus employés. Il existe de nombreux cas où il est nécessaire d'avoir une bonne modélisation des phénomènes étudiés. Ils permettent le criblage des facteurs et ainsi conduisent parfois à des modélisations simples mais suffisantes. Pourtant, il faut passer aux modèles mathématiques du second degré, en faisant appel aux plans pour surfaces de réponse.

Le modèle mathématique utilisé avec les plans pour surfaces de réponse est un polynôme du second degré avec interactions d'ordre 2, avec des variables continues :

✓ Pour deux facteurs :

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \varepsilon \quad (\text{IV.5})$$

✓ Pour trois facteurs :

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \beta_3 x_3 + \beta_{12} x_1 x_2 + \beta_{13} x_1 x_3 + \beta_{23} x_2 x_3 + \beta_{11} x_1^2 + \beta_{22} x_2^2 + \beta_{33} x_3^2 + \varepsilon \quad (\text{IV.6})$$

IV.6. Les plans composites centrés [15, 16] :

La première partie de l'étude est un plan factoriel fractionnaire ou complet, avec des points au centre pour vérifier la validité du modèle (termes du premier degré et termes d'interactions). Si les tests de validation sont positifs, la réponse mesurée au centre du domaine est statistiquement égale à la réponse calculée au même point, l'étude s'achève le plus souvent. Cependant, s'ils sont négatifs, on doit effectuer des essais supplémentaires pour établir un modèle du second degré. Les essais supplémentaires sont représentés par des points d'expériences situés sur les axes de coordonnées et par de nouveaux points centraux.

Il existe plusieurs types de plans du second degré, mais on s'intéresse au plan composite cubique à faces centrées, où les points sont situés sur les axes de coordonnées qui sont appelés les points en étoile.

Un plan composite est constitué de trois parties (Figure IV.3) :

Le plan factoriel : c'est un plan fractionnaire à deux niveaux par facteurs ou un plan factoriel complet. Les points expérimentaux sont localisés aux sommets du domaine d'étude.

Le plan en étoile : les points du plan en étoile sont situés sur les axes de chacun des facteurs formant ainsi des plans axiaux et ils sont, en général, tous situés à la même distance du centre du domaine d'étude.

Les points au centre du domaine d'étude.

Le nombre total N d'essais à réaliser est la somme des essais du plan factoriel (N_f), des essais du plan en étoile (N_α) et des essais au centre du domaine (N_0). Le nombre n des essais d'un plan composite est donné par la relation :

$$N = N_\alpha + N_f + N_0$$

La figure (IV.3) représente un plan composite à deux facteurs. Les points noirs représentent les points factoriels (les points expérimentaux) d'un plan 2^2 , les points en étoile sont en gris clair, les points en blanc se trouvent au centre du carré (voir figure IV.3). Les niveaux d'un plan composite centré sont : $-\alpha, -1, 0, +1, +\alpha$, alors le nombre totale de niveaux est 5 pour chacun des facteurs et seulement 3 lorsque l'on a un plan composite à faces centrées $\alpha = \pm 1$.

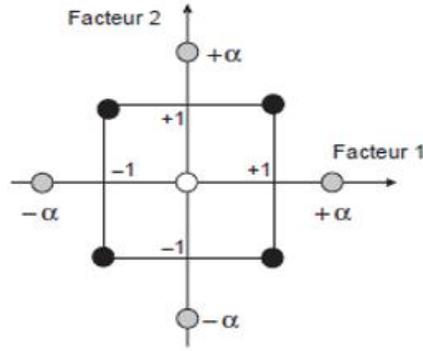


Figure IV.3 : Plan composite pour l'étude de deux facteurs [11].

Au total, on réalise 11 essais (voir tableau IV.1) pour déterminer l'équation du modèle dont nous avons vu qu'il comporte au maximum 6 paramètres qui doivent être déterminés ($\beta_0, \beta_1, \beta_2, \beta_{11}, \beta_{22}, \beta_{12}$). Pour améliorer la confiance des résultats prédits par ce plan, on peut augmenter le nombre d'essais au centre du domaine pour assurer la reproductibilité des expériences.

N° de l'essai	Facteurs		Réponse
	Facteur 1	Facteur 2	
1	- 1 (niveau bas)	- 1	y_1
2	+1(niveau haut)	- 1	y_2
3	- 1	+1	y_3
4	+1	+1	y_4
5	$-\alpha$	0	y_5
6	$+\alpha$	0	y_6
7	0	$-\alpha$	y_7
8	0	$+\alpha$	y_8
9	0	0	y_9
10	0	0	y_{10}
11	0	0	y_{11}

Tableau IV.1 : Plan d'expériences composite centré à deux facteurs.

IV.7. Plan composite à faces centrées (CCF) du système de poly(MMA-co-EHA / HDDA) / 5CB :

Nous avons utilisé le plan factoriel composite à faces centrées (CCF), à trois facteurs et à deux niveaux (2^3), pour optimiser les résultats du chapitre précédent. Les facteurs étudiés sont la température, la concentration du monomère EHA et la densité de réticulation HDDA. Les niveaux bas et haut du facteur température sont fixés à 20 et 120°C, respectivement, tandis que le niveau zéro (centre du domaine) correspond à 70°C. De même, nous avons choisi les niveaux bas et haut du facteur concentration du EHA

Optimisation du taux de gonflement du système poly(MMA-co-EHA/HDDA) / 5CB

à 20 et 80%, respectivement, et avons déduit le niveau zéro égal à 50%. Enfin, les niveaux bas et haut du facteur réticulant HDDA à 0.5 et 1.5%, respectivement, tandis que le niveau zéro correspond à 1%. Le logiciel MODDE 9.1 a été utilisé pour planifier les expériences.

IV.7.1. Matrice d'expériences :

Le tableau (IV.2) représente le plan d'expériences ou matrice d'expériences résultant des expériences réalisées dans le chapitre III, où la réponse est le taux de gonflement, tandis que les facteurs (variables) sont la température de chauffage du MOP, la concentration en EHA et la densité du réticulant HDDA.

Exp No	Exp Name	Run Order	Incl/Excl	Température	Concentration	Réticulant	Taux de gonflement
1	N1	2	Incl	20	20	0,5	1
2	N2	14	Incl	120	20	0,5	1,591
3	N3	12	Incl	20	80	0,5	1
4	N4	5	Incl	120	80	0,5	2,111
5	N5	1	Incl	20	20	1,5	1,006
6	N6	17	Incl	120	20	1,5	1,428
7	N7	8	Incl	20	80	1,5	1
8	N8	10	Incl	120	80	1,5	1,613
9	N9	9	Incl	20	50	1	1
10	N10	16	Incl	120	50	1	1,523
11	N11	3	Incl	70	20	1	1,287
12	N12	11	Incl	70	80	1	1,494
13	N13	7	Incl	70	50	0,5	1,654
14	N14	4	Incl	70	50	1,5	1,35
15	N15	6	Incl	70	50	1	1,32
16	N16	15	Incl	70	50	1	1,319
17	N17	13	Incl	70	50	1	1,321

Tableau IV.2 : Plan d'expériences en valeurs réelles fournie par le logiciel MODDE 9.1 du système poly(MMA-co-EHA/HDDA) / 5CB.

La première colonne représente les numéros des expériences réalisées, tandis que la troisième colonne indique l'ordre des expériences généré par le logiciel. La cinquième colonne représente les variations des niveaux du premier facteur (Température), tandis que la sixième colonne concerne les variations des niveaux du deuxième facteur (concentration en EHA). Enfin, la septième colonne représente les variations des niveaux du troisième facteur (Teneur en HDDA). La huitième colonne est dédiée à la réponse (Taux de gonflement).

IV.7.1.1. Analyse des résultats du modèle postulé :

Afin de garantir la compatibilité du modèle avec les résultats expérimentaux, nous présentons sous forme d’histogrammes (figure (IV.4)), la validité du modèle, la reproductibilité des expériences pour le système poly(MMA-co-EHA/HDDA)/5CB, ainsi que la qualité prédictive Q2 et descriptive R2 du modèle.

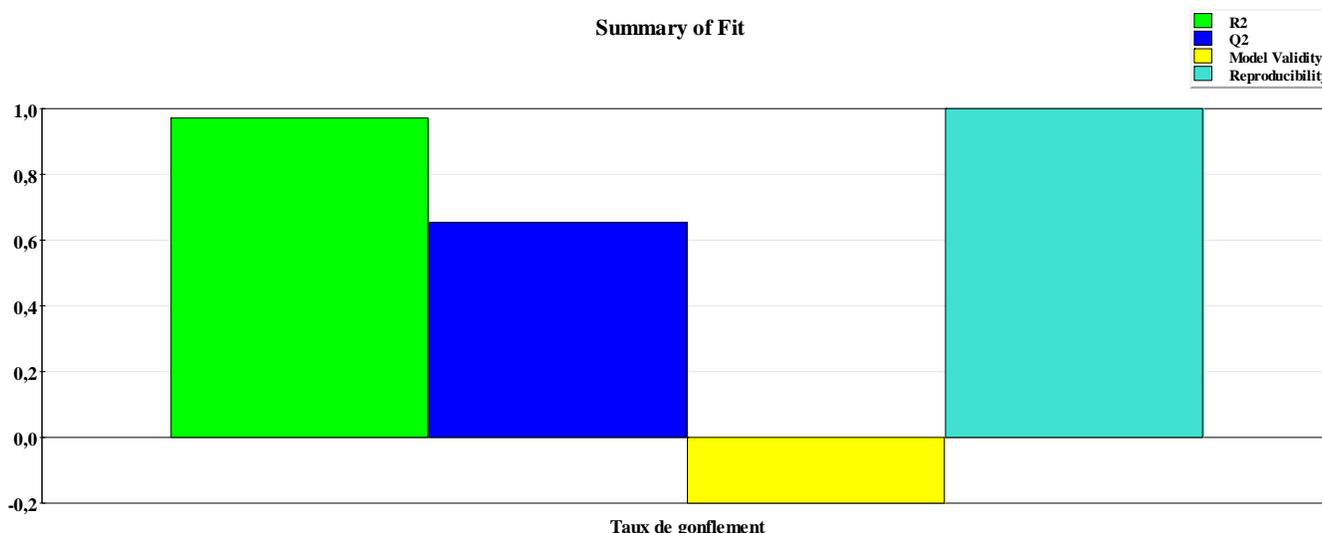


Figure IV.4 : Diagrammes R2, Q2, Validité du model et Reproductibilité des systèmes poly(MMA-co-EHA/HDDA)/5CB.

La mesure de la qualité du modèle mathématique utilisé est représentée par la valeur descriptive R2. Plus sa valeur est proche de 1et plus le modèle est bon. La valeur prédictive Q2 indique si les expériences sont en bon accord avec le modèle mathématique, c’est-à-dire si les valeurs expérimentales correspondent bien aux valeurs prédites par le modèle. Le coefficient Q2 devrait être supérieur à 0.5 pour considérer qu’un modèle soit significatif, c’est à dire un bon modèle. Le diagramme « Model Validity » est utilisé pour détecter divers problèmes liés au modèle. Le diagramme « Reproducibility » vérifie la variation des expériences au centre du domaine. Le tableau (IV.3) regroupe les résultats obtenus par le modèle.

	R2	R2 Adj.	Q2	SDY	RSD	N	Model Validity	Reproducibility
Taux de gonflement	0,971414	0,934661	0,652388	0,303138	0,0774864	17	-0,2	0,999989
		N = 17		DF = 7				

Tableau IV.3: Valeurs de R2, Q2, Validité du model et Reproductibilité du modèle.

avec DF = N-P le degré de liberté de résiduelle, N correspond au nombre d’essais expérimentaux et P désigne le nombre des termes dans le modèle, y compris la constante.

Les résultats obtenus sont R2= 0,971 et Q2 = 0,652> 0,5, tandis que la valeur de la validité du modèle est égale à -0,2, ce qui correspond à un bon modèle (D’après MODDE 9.1) et enfin la reproductibilité est égale à 0.999. ce dernier résultat montre une bonne réplique par rapport à la variabilité globale.

Optimisation du taux de gonflement du système poly(MMA-co-EHA/HDDA) / 5CB

Pour effectuer une analyse statistique appropriée, il est souhaitable que les valeurs de R2 et de Q2 soient proches de 1. Cependant, dans notre cas, Q2 s'éloigne considérablement de 1. Afin de déterminer la cause de cette différence, nous avons procédé à une analyse statistique des résidus.

VI.7.1.2. Analyse statistique des résidus :

La normalité des résidus pour le système poly(MMA-co-EHA/HDDA)/5CB est illustrée sur la figure (IV.8) . Les valeurs -4 et 4 du logiciel MODDE 9.1 représente les limites qui montrent qu'une expérience est mal conçue, que l'on appelle expérience atypique. Les lignes rouges indiquent l'écart-type. L'axe des ordonnées est gradué de manière à ce que la fonction de répartition d'une variable aléatoire qui suit une loi normale, soit représentée par une droite.

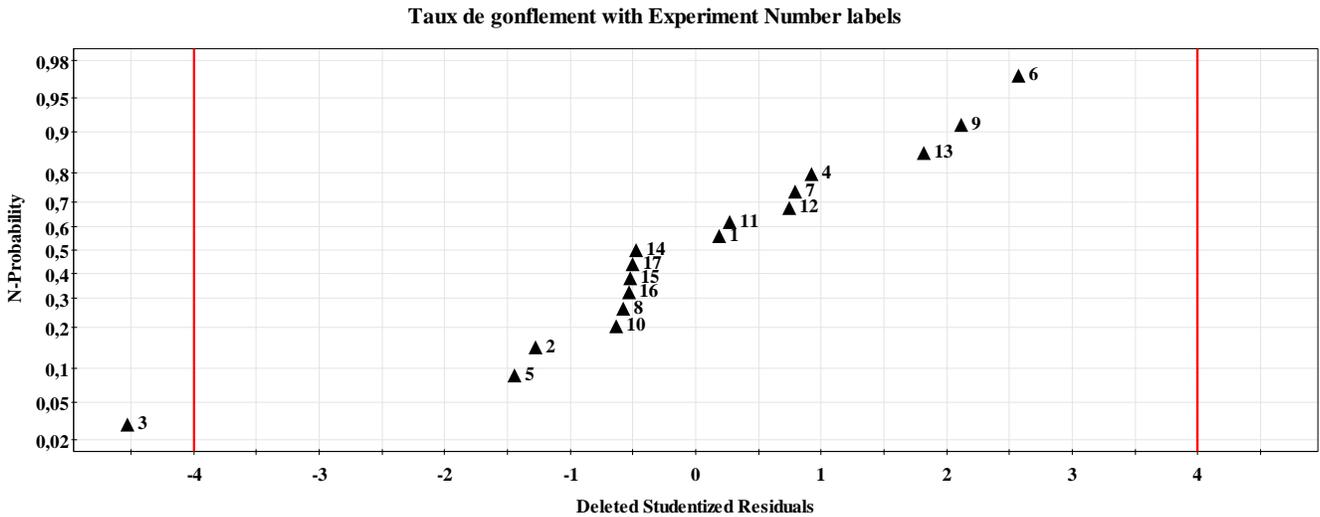


Figure IV.5 : Normalité des résidus du taux de gonflement des systèmes poly(MMA-co-EHA/HDDA)/5CB.

La figure (IV.5) indique que l'expérience numéro 3 est atypique dans le cas du système poly(20%MMA-80%EHA/0.5%HDDA) à la température 20°C. Cette expérience a été vérifiée et aucune erreur de saisie n'a été constatée dans ce cas. Pour obtenir des essais suivant une distribution normale, cette expérience a été désactivée dans le plan d'expériences (case marquée en jaune dans le tableau (IV.4)). Ensuite, le logiciel a été relancé et les résultats obtenus sont répertoriés dans le tableau suivant :

Optimisation du taux de gonflement du système poly(MMA-co-EHA/HDDA) / 5CB

Exp No	Exp Name	Run Order	Incl/Excl	Température	EHA	HDDA	Taux de gonflement
1	N1	13	Incl	20	0,5	0,5	1
2	N2	5	Incl	120	0,5	0,5	1,591
3	N3	17	Incl	20	1,5	0,5	
4	N4	6	Incl	120	1,5	0,5	2,111
5	N5	11	Incl	20	0,5	1,5	1,006
6	N6	1	Incl	120	0,5	1,5	1,428
7	N7	2	Incl	20	1,5	1,5	1
8	N8	12	Incl	120	1,5	1,5	1,613
9	N9	8	Incl	20	1	1	1
10	N10	7	Incl	120	1	1	1,523
11	N11	3	Incl	70	0,5	1	1,287
12	N12	4	Incl	70	1,5	1	1,494
13	N13	16	Incl	70	1	0,5	1,654
14	N14	15	Incl	70	1	1,5	1,35
15	N15	14	Incl	70	1	1	1,32
16	N16	10	Incl	70	1	1	1,319
17	N17	9	Incl	70	1	1	1,321

Tableau IV.4 : Matrice d'expériences du système poly(MMA-co-EHA/HDDA)/5CB après désactivation de l'expérience 3.

IV.7.1.3. Analyse statistique des résultats après désactivation de l'expérience 3 :

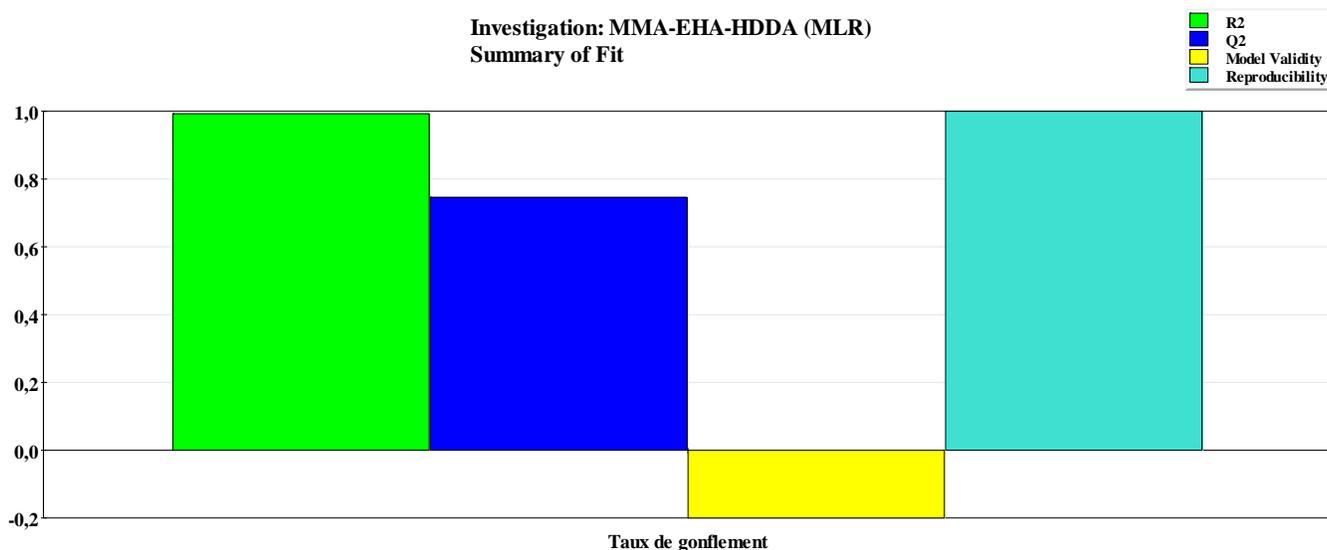


Figure IV.6 : Diagrammes R2, Q2, Validité du model et Reproductibilité après désactivation de l'expérience 3.

Optimisation du taux de gonflement du système poly(MMA-co-EHA/HDDA) / 5CB

Pour évaluer la qualité du modèle avec les résultats expérimentaux, nous avons d'abord examiné les diagrammes R2 et Q2 illustré sur la figure (IV.6). L'analyse du diagramme et du tableau (IV.5) révèlent clairement qu'après la désactivation de l'expérience atypique numéro 3, nous observons une nette amélioration des valeurs de R2 et Q2. Malgré cela, la valeur de Q2 du modèle ne confirme toujours pas sa compatibilité avec les résultats expérimentaux ($Q2 < 1$).

	R2	R2 Adj.	Q2	SDY	RSD	N	Model Validity	Reproducibility
Taux de gonflement	0,992885	0,982212	0,746124	0,298572	0,0398205	16	-0,2	0,999989
		N = 16		DF = 6				

Tableau IV.5 : Valeurs de R2, Q2, Validité du model et Reproductibilité du modèle après désactivation de l'expérience 3.

Afin de mieux cerner le problème, nous vérifions la différence entre les valeurs expérimentales et celles prédites, pour cela nous illustrons le tableau représentatif de ces valeurs (tableau IV.6). Nous constatons que les expériences 9 et 11 présentent une différence légèrement élevée par rapport aux autres (cases en jaune du tableau (IV.6)).

Taux de gonflement	Observed	Predicted	Obs - Pred	Conf. int(±)
1	1	1,0307	-0,0306954	0,0892193
2	1,591	1,5921	-0,00109863	0,0897652
4	2,111	2,1159	-0,00489545	0,0892193
5	1,006	1,0113	-0,00529861	0,0897652
6	1,428	1,43819	-0,0101935	0,0964298
7	1	1,0091	-0,00909531	0,0892193
8	1,613	1,5925	0,0205015	0,0897652
9	1	0,954911	0,045089	0,0746506
10	1,523	1,52731	-0,00431383	0,0719852
11	1,287	1,23971	0,047286	0,0719852
12	1,494	1,50051	-0,00651085	0,0746505
13	1,654	1,61731	0,0366888	0,0746506
14	1,35	1,34591	0,00408578	0,0719852
15	1,32	1,34718	-0,0271835	0,0421314
16	1,319	1,34718	-0,0281836	0,0421314
17	1,321	1,34718	-0,0261836	0,0421314

Tableau IV.6: Tableau des résidus.

Afin de remédier à ce problème, nous désactivons ces deux expériences, puis relançons le programme. Les diagrammes R2 et Q2 (figure IV.7) et la qualité descriptive et prédictive du modèle (tableau IV. 6)

Optimisation du taux de gonflement du système poly(MMA-co-EHA/HDDA) / 5CB

montrent bien que ces deux valeurs ont été bien améliorées, avec $R^2 = 0.998 \approx 1$ et $Q^2 = 0.850$ proches de 1. Ces résultats montrent bien que maintenant le modèle est en bon accord avec nos résultats.

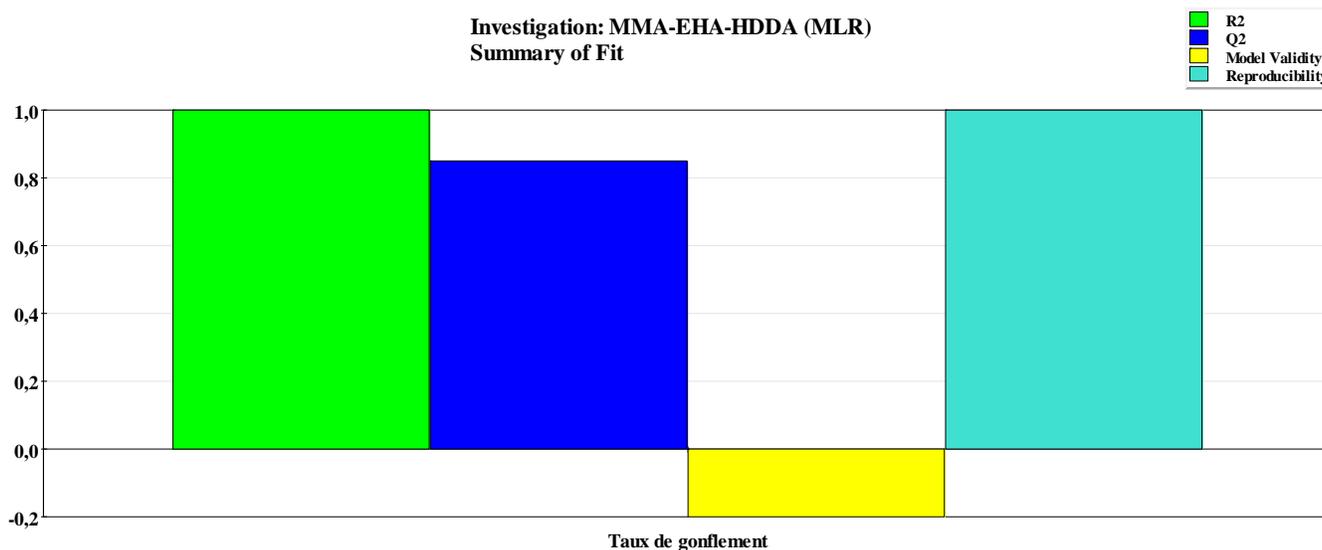


Figure IV.7 : Diagrammes R2, Q2, Validité du modèle et Reproductibilité après désactivation des expériences 9 et 11.

	R2	R2 Adj.	Q2	SDY	RSD	N	Model Validity	Reproducibility
Taux de gonflement	0,998332	0,994578	0,850362	0,300303	0,0221123	16	-0,2	0,999989
		N = 14		DF = 4				

Tableau IV.7 : Qualité descriptive et prédictive du modèle après désactivation des expériences 9 et 11.

IV.7.1.4. Analyse statistique des résidus après désactivation des expériences 9 et 11 :

Pour mieux confirmer nos résultats précédents, nous traçons le graphe d'adéquation du modèle afin de vérifier la validité du modèle.

La figure (IV.8) illustre la courbe représentative des valeurs expérimentales en fonction des valeurs prédites par le modèle. On peut constater que les points correspondant aux expériences sont parfaitement alignés sur la droite de la forme $y = a.X$, ce qui montre une qualité parfaite du modèle mathématique.

Investigation: MMA-EHA-HDDA (MLR)

Taux de gonflement with Experiment Number labels

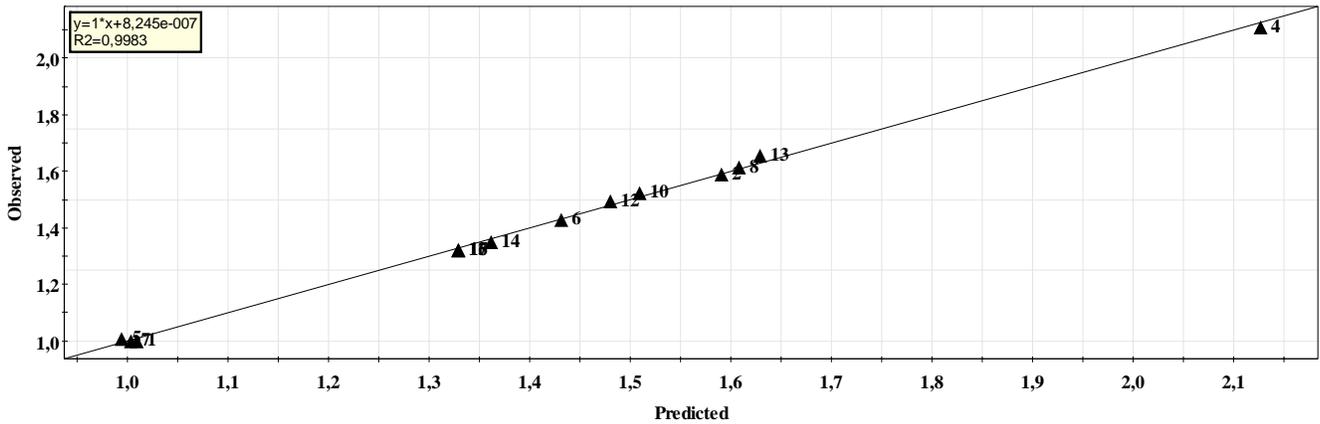


Figure IV.8 : Courbe d'adéquation du modèle dans le cas du système poly(MMA-EHA HDDA)/5CB.

VI.7.1.5. Analyse statistique des effets :

Le modèle mathématique étant vérifié, nous procédons à la vérification du test statistique afin d'analyser les effets du modèle sur la réponse (taux de gonflement), pour savoir quel est l'effet le plus important sur la réponse et s'il existe des coefficients non influents.

Les diagrammes des coefficients des trois facteurs mis en jeu sur le comportement du gonflement du système poly(MMA-co-EHA/HDDA)/5CB sont illustrés sur la figure (IV.9) sous forme d'histogrammes. Ces diagrammes ont pour but de déterminer les effets (facteurs et interactions) les plus influents sur la réponse (taux de gonflement) et quel est l'effet le plus important.

Investigation: MMA-EHA-HDDA (MLR)

Scaled & Centered Coefficients for Taux de gonflement

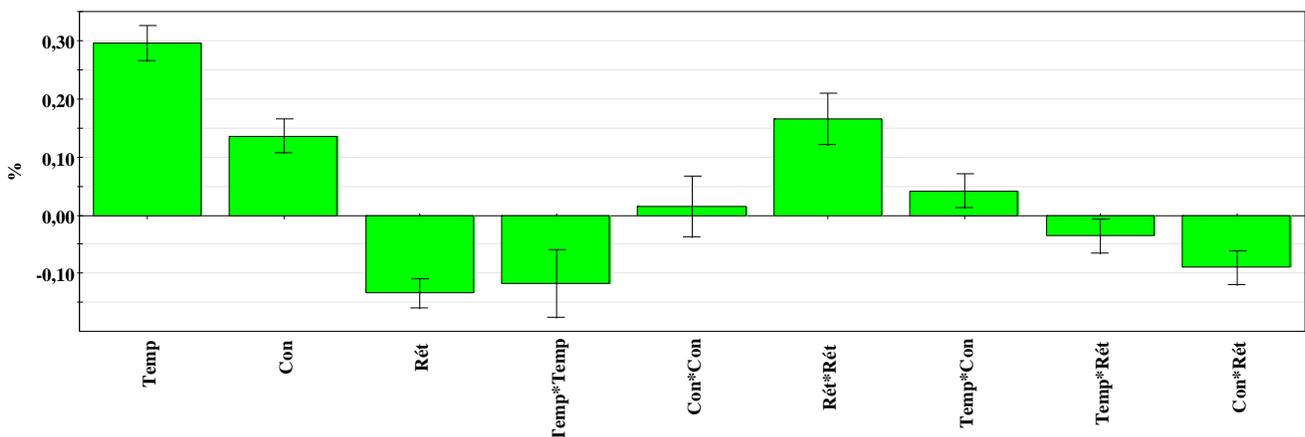


Figure IV.9 : Histogrammes des effets des facteurs et leurs interactions misent en jeu sur la réponse.

On peut aussi représenter les valeurs des effets des trois variables et leurs interactions, ainsi que l'intervalle de confiance du modèle sur le tableau (IV.5). Les résultats montrent que le facteur le plus influent correspond à la température (0.296), suivi de celui la concentration en EHA (0.136), ensuite celui

Optimisation du taux de gonflement du système poly(MMA-co-EHA/HDDA) / 5CB

du réticulant HDDA (-0.133). Il est important de noter qu'un facteur est considéré comme influent lorsque son intervalle de confiance ne croise pas l'axe des abscisses (voir figure V.9). Par ailleurs, l'interaction du second ordre EHA*EHA est négligeable (valeur inscrite en rouge dans le tableau (IV.5)).

En outre, l'interaction du second ordre HDDA*HDDA possède un effet plus important que les deux effets du premier ordre EHA et HDDA. Ce résultat montre bien l'importance des plans d'expériences par rapport aux méthodes traditionnelles, où l'on fait varier un facteur et l'on fixe les deux autres. Dans ce cas, on montre bien qu'il existe une interaction entre les facteurs.

De plus, les effets de la température et de la concentration en EHA sont positifs, alors que celui du réticulant HDDA est négatif. Cette analyse montre que le taux de gonflement est proportionnel à la température et à la concentration en EHA, et inversement proportionnel au réticulant HDDA. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus dans le chapitre III.

Taux de gonflement	Coeff. SC	Std. Err.	P	Conf. int(±)
Constant	1,32926	0,010611	2,43527e-008	0,029461
Temp	0,296456	0,0105831	9,6624e-006	0,0293836
EHA	0,136517	0,0103004	0,000187286	0,0285985
HDD	-0,133824	0,00898359	0,00011827	0,0249426
Temp*Temp	-0,116613	0,0210029	0,00514932	0,0583136
EHA*EHA	0,0143264	0,0188807	0,490233	0,0524214
HDD*HDD	0,165791	0,0159103	0,000479093	0,0441743
Temp*EHA	0,0414694	0,0105272	0,0169702	0,0292283
Temp*HDD	-0,0359695	0,0105272	0,0268585	0,0292283
EHA*HDD	-0,0900306	0,0105272	0,00102625	0,0292283
N = 14	Q2 = 0,850		R2 = 0,998	
DF = 4	R2 Adj. = 0,995		Conf. lev. = 0,95	

Tableau IV.8 : Coefficient des effets et écart-type du système poly(MMA-co-EHA/HDDA)/5CB.

Le modèle mathématique qui décrit ce plan d'expérience est de la forme suivante :

$$y = 1,32926 + 0,296456 \cdot x_1 + 0,136517 \cdot x_2 - 0,133824 \cdot x_3 - 0,0414696x_1 \cdot x_2 - 0,0359695x_1 \cdot x_3 - 0,900306x_2 \cdot x_3 - 0,116613 \cdot x_1^2 + 0,0143264x_2^2 + 0,165791 \cdot x_3^2 + \varepsilon$$

Avec x_1 , x_2 et x_3 les variables « Température », « EHA » et « HDDA », respectivement, tandis que $x_1 \cdot x_2$, $x_1 \cdot x_3$ et $x_2 \cdot x_3$ les l'interactions « Temp*EHA », « Temp*HDDA » et « EHA*HDDA », respectivement, alors que x_1^2 , x_2^2 et x_3^2 sont les interactions d'ordre 2 « Temp*Temp », « EHA*EHA » et « HDDA*HDDA », respectivement. ε représente l'erreur.

La figure (IV.10) représente les courbes des réponses en fonction de chaque facteur. Le premier graphe montre un effet important de la température sur le taux de gonflement. Dans le premier intervalle, compris entre le niveau bas (20°C) et le centre du domaine (70°C), le taux de gonflement augmente rapidement. Dans le second intervalle, entre le centre du domaine et le niveau haut (120°C), la cinétique

Optimisation du taux de gonflement du système poly(MMA-co-EHA/HDDA) / 5CB

de gonflement est moins rapide, sans atteindre le plateau. Par ailleurs, le second graphe montre un comportement identique de la réponse dans les deux intervalles de la concentration du EHA, mais moins important que celui de la température. Enfin, dans le troisième graphe nous constatons que la réponse diminue rapidement entre 0.5 et 1% HDDA, puis ralenti entre 1 et 1.5% HDDA, du fait que le réseau devient de plus en plus rigide. Toutes ces observations sont en bon accord avec les résultats obtenus dans le chapitre III.

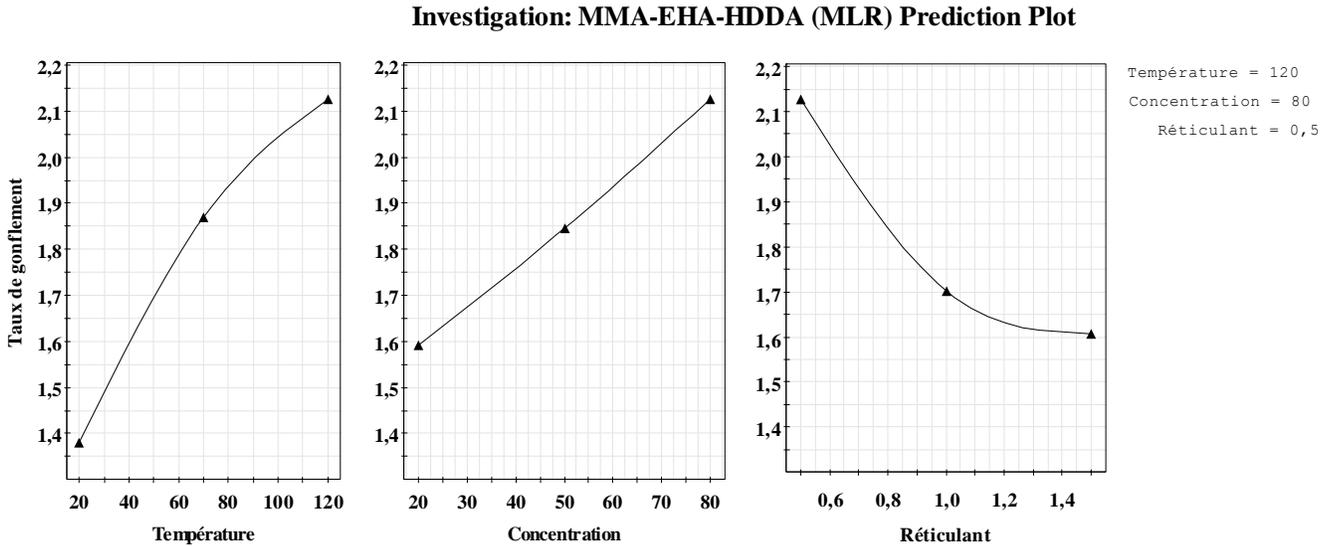
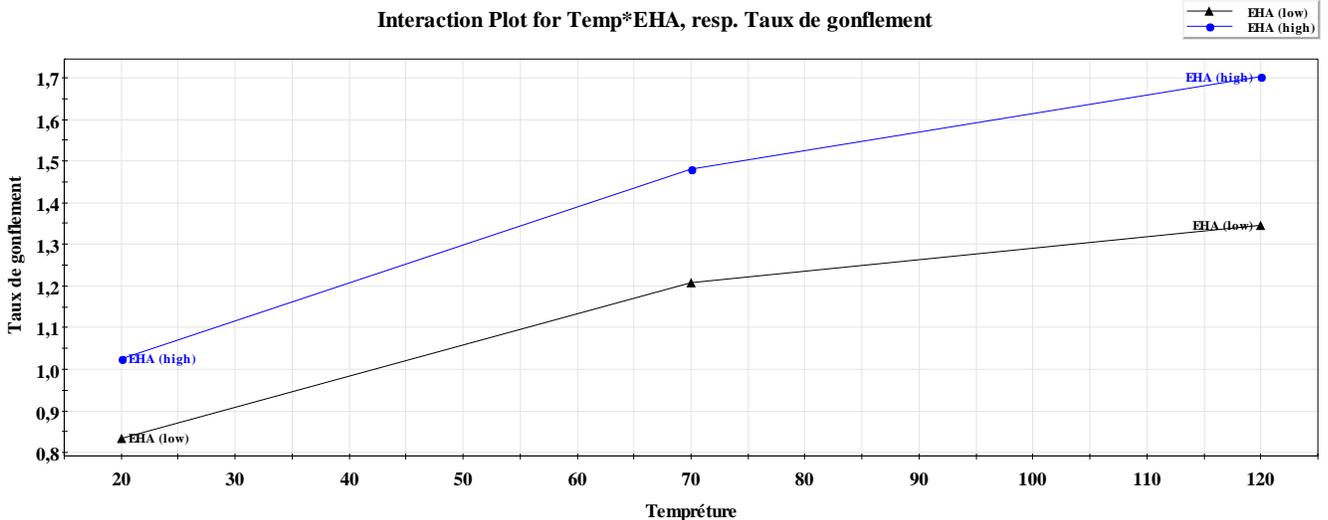


Figure IV.10 : Courbes de variations du taux de gonflement en fonction des trois variables.

Les courbes d’interactions Température*Concentration (EHA) sont illustré sur la figure (IV.11).



*Figure IV.11 : Courbes d’interactions Température*EHA.*

Ce graphe présente deux régions de la température, du niveau bas (20°C) jusqu’au centre du domaine (70°C) et de 70°C au niveau haut (120°C). Dans la première zone, les droites sont presque parallèles

indiquant une très faible interaction entre ces deux variables. Dans la deuxième région, les pentes des deux droites deviennent plus importantes, montrant une interaction plus forte. Par ailleurs, l'interaction EHA*HDDA (voir figure IV.10) est très forte, puisque les deux droites ayant des pentes de signes contraires se croisent.

IV.7.1.6. Surfaces de réponse :

Pour mieux localiser l'optimum recherché, on représente graphiquement les surfaces de réponse du taux de gonflement du système poly(MMA-co-EHA/HDDA)/5CB. La figure (IV.13) montre que les surfaces de réponse représentent un pic correspondant à un taux de gonflement optimal de 2.11% pour une température de 118.125 °C, une concentration en EHA de 78.875 et une densité de 0.5%HDDA. Ce résultat est proche de celui obtenu expérimentalement, ce qui montre que cette méthode d'optimisation est très efficace. La zone rouge de l'optimum se présente sous forme d'un pic indiquant qu'il existe un seul optimum, correspondant au minimum de concentration et au maximum de température.

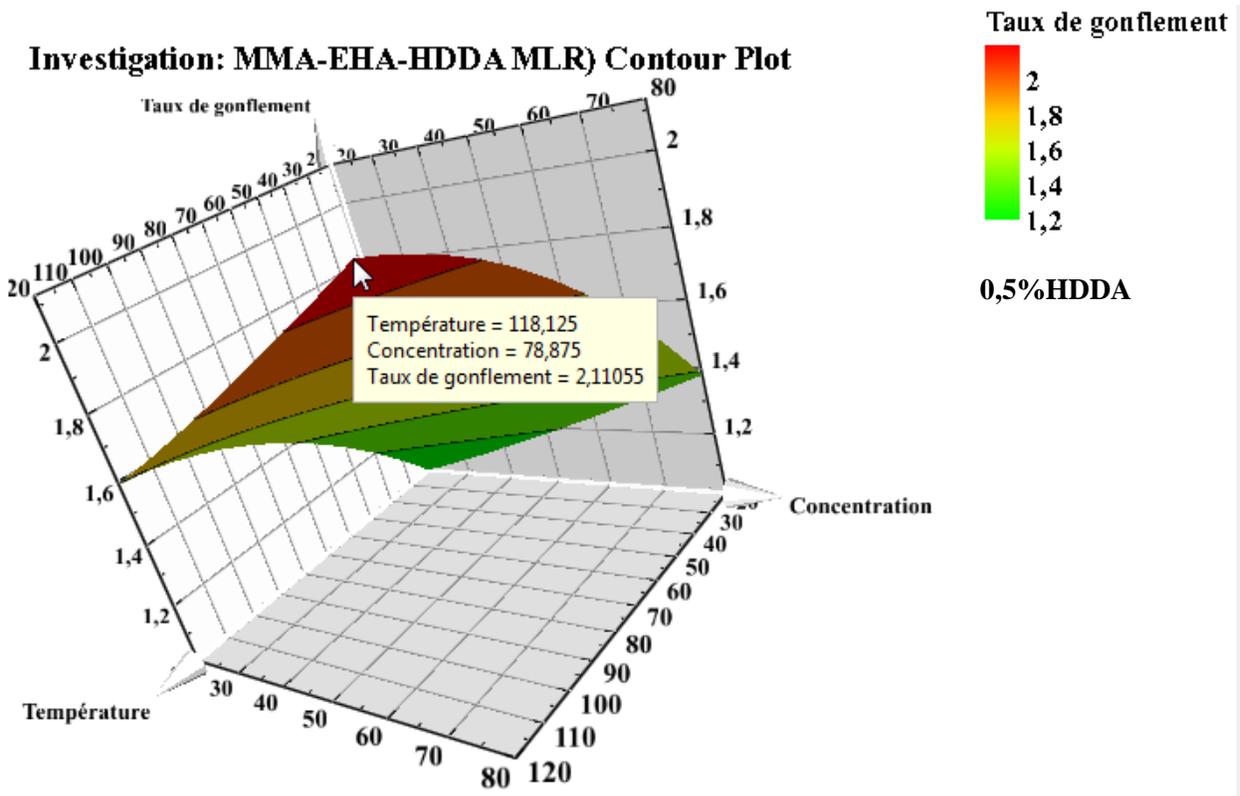


Figure IV.12 : Surfaces de réponse du système poly(MMA-co-EHA/HDDA)/5CB.

IV.7.1.7. Tracé du contour du système poly(MMA-co-EHA/HDDA) / 5CB :

Le tracé du contour est une projection des surfaces de réponse dans le plan horizontal, afin de mieux observer et localiser les différentes régions qui correspondent aux différents taux de gonflement (voir figure (IV.13)). Ces zones peuvent être interprétées comme des courbes de niveau sur lesquelles la valeur de la réponse est projetée. Cette représentation graphique met en évidence la zone optimale, où l'on peut clairement constater que la zone rouge correspond à cet optimum qui est de 2.12 pour $T = 119.928^{\circ}\text{C}$,

Optimisation du taux de gonflement du système poly(MMA-co-EHA/HDDA) / 5CB

EHA = 79.212% et HDDA = 0.5%. La région la plus éloignée (zone verte) représente le taux de gonflement le plus faible.

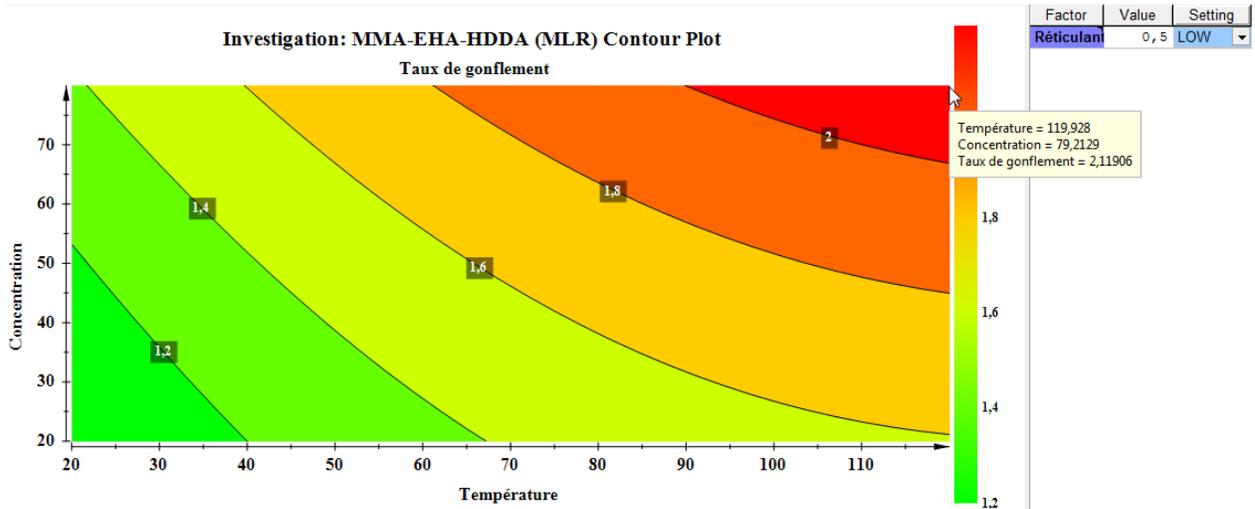


Figure IV.13 : Tracé du contour du système poly(BMA-co-EHA/PPGDA)/5CB .

La figure (IV.14) représente le même graphe que le précédent, mais pour les trois densités de réticulation. On observe clairement que la zone de l'optimum (rouge) a disparue pour les densités 1 et 1.5% HDDA, indiquant que le réseau est dense pour ces deux concentrations et par suite, le taux de gonflement est inférieur à celui de 0.5% HDDA. Nous pouvons aussi observer que la zone orange a disparue pour 1.5% HDDA, montrant ainsi que ce réseau est encore plus dense que le deuxième (1% HDDA). Ces résultats sont en bon accord avec ceux trouvés dans le chapitre III.

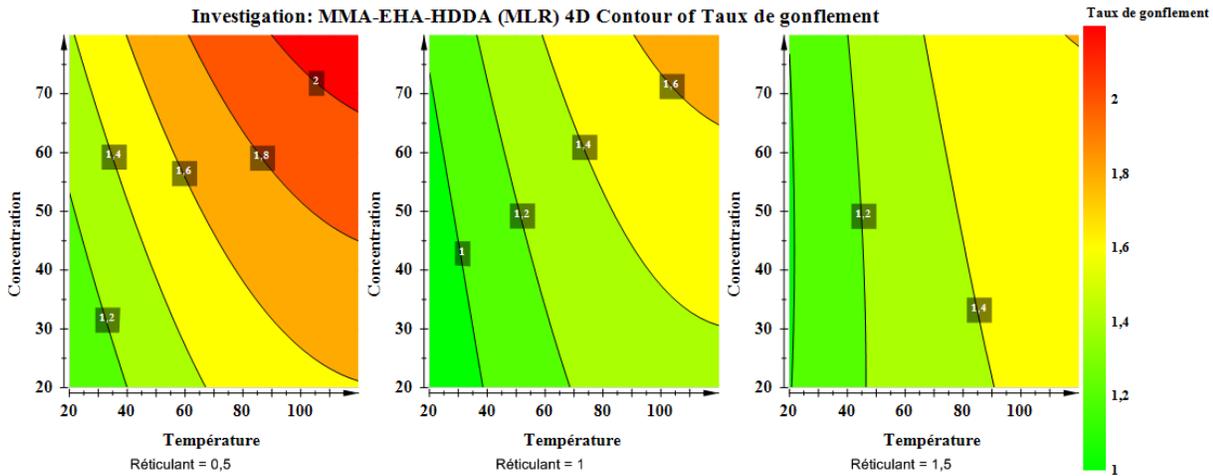


Figure IV.14: Tracé des contours des effets de la concentration en fonction de la température du taux de gonflement des systèmes poly(MMA-co-EHA/HDDA)/5CB pour les trois densités du réticulant.

VI.8. Conclusions :

Le taux de gonflement des réseaux de copolymères poly(MMA-co-EHA/HDDA) dans le cristal liquide 5CB est optimisé dans ce chapitre, par la technique des plans d'expériences. Le choix est porté sur le plan factoriel composite à faces centrées pour localiser l'optimum cherché en fonction des variables étudiées, en mettant en valeur les effets de chaque facteur, ainsi que leurs interactions.

Cette étude permet de conclure, d'une part, que le taux de gonflement est proportionnel à la température et à la concentration en EHA et inversement proportionnel à la densité de réticulation HDDA et d'autre part, que l'effet le plus important est celui de la température, suivi de l'agent réticulant HDDA, puis celui de la concentration EHA pour tous les réseaux.

Par ailleurs, l'effet de l'interaction du second ordre EHA*EHA est négligeable, alors que toutes les autres interactions sont influentes.

En outre, le choix du plan factoriel composite à faces centrées nous a permis de bien localiser l'expérience atypique (expérience 3), ainsi que les expériences mal élaborées (expériences 9 et 11) et ainsi de permettre d'améliorer les qualités descriptive et prédictive du modèle postulé

Enfin, nous pouvons dire que le modèle mathématique choisi est en bon accord avec les expériences réalisées au chapitre III.

Le point important de cette étude est de dire que les surfaces de réponse nous permettent de trouver n'importe quelle réponse sans même faire d'expériences.

Références:

- [1] K. E. Taylor, R. J. Stouffer, G. A. Meehl, An overview of CMIP5 and the experiment design. Bulletin of the American Meteorological Society, 2012, vol. 93, no 4, p. 485-498.
- [2] H.M. Boots, Kloosterboer J., Serbutoviez J. G., Touwslager C. F., J. Macromolecules, 29, 7683, (1996).
- [3] T. K. Trinh, L. S Kang, 2011, 89, 1126-1135.
- [4] B. Wahdame, Analyse et optimization du fonctionnement de piles à combustible par la method des plans d'expériences. Diss. Université de Franche-Comté ; Université de Technologie de Belfort-Montbéliard, (2006).
- [5] G. E. Box, W. G. Hunter, J. S. Hunter, « Response Surface methods Statistics for Experimenter », Wiley: New York (1978).
- [6] J. Goupy, « La méthode des plans d'expériences. Optimisation de choix des essais et de l'interprétation des résultats », Dunod, Bordas : Paris (1988).
- [7] H. D. Setiabudi et al., J. Taiw. Inst. Chem. Eng., 63, 363-373, (2016).
- [8] Martin, J. Rozenberg, F. Tubach, et al. P112-Utilisation du score de propension à haute dimension en pharmaco-épidémiologie : une revue systématique methodology. Revue d'Epidémiologie et de Santé Publique, 2023, vol. 71, p. 101758.
- [9] F. de Assi Santos c Silva, C. A. Vicira de Azevedo, Acad. J., 137, 3733-3740, (2015).
- [10] G. Bertrand, J. Tricart, Paysage et géographie physique globale. Esquisse méthodologique. Revue géographique des Pyrénées et du Sud-Ouest, (1968), vol. 39, no 3, p. 249-272.
- [11] J. S. Meisel et al., J. Inves. Derm., 136, 947-956, (2016).
- [12] B. Dali Youcef, T. Bouchaour, Z. Boubarka, M. Bigan, U. Maschke, J. Appl. Polym. Sci., 134, 45230-45235, (2017).
- [13] E. S. Hecht, A. L. berg, D. Mudiman, HHS Pub. Acc., 27, 767-785, (2016).
- [14] Tinsson Walter, Plans d'expéerinces : constructions et analyses statistiques. Vol. 67. Springer Science & Business Media, (2010).
- [15] R. Gomaz-Bomberelli, et al., Nat. Mat., 15, 1120-1127, (2016).
- [16] W. Silarbi, M. A. Ferroukhi, M. Krea, "L'optimisation de l'extraction des polysaccharides par chauffage conventionnel". (2017).

Conclusion générale

Conclusion générale :

Le travail de ce mémoire se compose de quatre parties. La synthèse et la caractérisation des réseaux de copolymères poly(MMA-co-EHA/HDDA) concerne la première partie de ce mémoire. La deuxième partie décrit la caractérisation de ces copolymères par gonflement dans le cristal liquide nématique 5CB afin d'étudier leurs propriétés thermo-physiques. La troisième partie de notre étude est consacrée à la caractérisation des ces réseaux de copolymères par la technique de la calorimétrie différentielle à balayage (DSC) pour déterminer leur température de transition vitreuse (T_g) afin de vérifier leur état de cristallinité. Enfin, la quatrième partie permet de confronter nos résultats expérimentaux à un modèle mathématique d'optimisation, en utilisant la méthode des plans d'expériences, dans le but de trouver l'optimum cherché, ainsi que les variables les plus influentes sur la réponse.

Pour élaborer nos réseaux de copolymères, nous avons utilisé la technique de photo-polymérisation radicalaire en utilisant un rayonnement UV. Cette étude a été effectuée en fonction de la concentration des deux monomères principaux MMA/EHA et de la densité de réticulation du monomère HDDA

La conversion de la double liaison acrylique C=C en simple liaison C-C a été analysée en utilisant la technique spectroscopique à transformée de Fourier FTIR-ATR. Les résultats obtenus à partir des spectres FTIR-ATR montrent que le phénomène est lié étroitement à la composition du mélange précurseur. Lorsque la quantité du EHA est plus importante dans le mélange par rapport à celle du MMA, le taux de conversion est maximal. Par contre, si la teneur en EHA est moins importante que celle du MMA, la conversion des fonctions acryliques n'est pas complète.

Les réseaux ainsi formé ont été caractérisé par une étude du comportement du gonflement de ces derniers dans le cristal liquide 5CB. Les résultats obtenus montrent que le taux de gonflement dépend fortement de la composition du mélange initiale et de la température. D'une part, le taux de gonflement diminue lorsque la densité de réticulation augmente, ce qui s'explique du fait que l'espace inter-réticulaire diminue, et par suite nous obtenons une matrice polymère plus dense. D'autre part, le taux de gonflement augmente avec l'augmentation de la concentration en EHA et la diminution de la densité du MMA, car la molécule du EHA possède une longue chaîne comparée à celle du MMA, ce qui conduit à un réseau plus flexible, d'où un gonflement plus important.

Par ailleurs, l'analyse minutieuse des ces réseaux de copolymères montre que ces derniers sont tous flexibles, car à 120°C (limite du dispositif de chauffage), l'équilibre thermodynamique (plateau) n'est toujours pas atteint, c'est-à-dire la limite élastique de ces réseaux de copolymères. Ces réseaux possèdent donc des propriétés semi-cristallines.

En outre, l'analyse des diagrammes de phases permet de dire que la fraction volumique du CL dépend non seulement de la température, mais aussi de la concentration du réticulant HDDA et de la composition du mélange précurseur du copolymère. D'autre part, l'augmentation de la quantité du EHA, par rapport à celle du MMA, favorise l'augmentation de la fraction volumique dans la phase isotrope du 5CB que dans sa phase nématique. Nous pouvons donc conclure que le 5CB est un bon solvant dans sa phase isotrope que dans sa phase nématique.

Enfin, la caractérisation de nos réseaux de copolymères par la technique de la DSC permet de conclure que la variation de la densité de réticulation n'a aucun effet sur la T_g , puisque cette dernière ne change pas en faisant varier la teneur du HDDA de 0.5 à 1.5%, en fixant la concentration MMA/EHA. D'autre part, nous constatons que la T_g est négative lorsque la quantité de EHA est plus importante que celle du MMA, ce qui explique que le réseau est très flexible, d'où un gonflement plus important. Par contre, lorsque la quantité du MMA est plus importante que celle du EHA, la T_g est positive et rend le réseau moins flexible, mais non rigide, puisque l'équilibre thermodynamique n'a pas été atteint pour la température de 120°C.

Dans le dernier chapitre, le taux de gonflement des réseaux de copolymères poly(MMA-co-EHA/HDDA) dans le cristal liquide 5CB est optimisé par la technique des plans d'expériences. Le choix est porté sur le plan factoriel composite à faces centrées pour localiser l'optimum cherché en fonction des variables étudiées, en mettant en valeur les effets de chaque facteur, ainsi que leurs interactions.

Les résultats obtenus montrent que le taux de gonflement est proportionnel à la température et la concentration en EHA et inversement proportionnel à la densité de réticulation HDDA. De plus, l'effet le plus important est celui de la température, suivi de l'agent réticulant HDDA, puis celui de la concentration EHA pour tous réseaux. L'effet de l'interaction du second ordre EHA*EHA est négligeable, alors que toutes les autres interactions sont influentes.

Le choix du plan CCF nous a permis de bien localiser l'expérience atypique (expérience 3), ainsi que les expériences mal élaborées (expériences 9 et 11). Les surfaces de réponse permettent de trouver n'importe quelle réponse sans même faire d'expériences. Enfin, nous pouvons dire que le modèle mathématique choisi est en bon accord avec les expériences réalisées au chapitre III.

يتكون هذا العمل من ثلاثة أجزاء رئيسية، أولها مخصص لتركيبة شبكات البوليمر المشترك، بينما يتعلق الجزء الثاني بتوصيف هذه الشبكات بواسطة دراسة سلوك الانتفاخ في الكريستال السائل 5CB. أخيرًا، الثالث جزء مخصص لتحسين معدل الانتفاخ باستخدام طريقة خطط التجارب. أثناء تحضير عينات البوليمر المشترك، كان معدل تحويل وظائف الأكريليك تم تحليله بواسطة التحليل الطيفي FTIR-ATR، كشفت دراسة حركية التورم أن معدل الانتفاخ يتناسب مع درجة الحرارة وتركيز مونومر EHA والعكس صحيح يتناسب مع كثافة الارتباط المتشابك HDDA. النتائج التي تم الحصول عليها من خلال توصيف الشبكات في استخدام DSC يتوافق تمامًا مع تلك التي تم الحصول عليها عن طريق التورم. أخيرًا، أتاح تطبيق منهجية تصميم التجارب تحسين الاستجابة المطلوبة، مع تحديد العوامل الأكثر تأثيرًا عليها.

الكلمات المفتاحية: البوليمرات المشتركة، البلمرة الضوئية، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، الفحص المجهرى للمستقطب البصري، المسعر التفاضلي، التصاميم التجريبية

Résumé : Ce travail est structuré en trois parties principales, dont la première est dédiée à la synthèse des réseaux de copolymères, alors que la deuxième partie concerne la caractérisation de ces réseaux en étudiant le comportement du gonflement de ces derniers dans le cristal liquide 5CB. Enfin, la troisième partie est dévolue à l'optimisation du taux de gonflement en utilisant la méthode des plans d'expériences. Lors de l'élaboration des échantillons de copolymères, le taux de conversion des fonctions acryliques a été analysé par la spectroscopie FTIR-ATR. L'étude de la cinétique de gonflement a révélé que le taux de gonflement est proportionnel à la température et la concentration du monomère EHA et inversement proportionnel à la densité de réticulation HDDA. Les résultats obtenus par la caractérisation des réseaux à l'aide de la DSC correspondent parfaitement avec ceux obtenus par gonflement. Enfin, l'application de la méthodologie des plans d'expériences a permis d'optimiser la réponse recherchée, tout en identifiant les facteurs les plus influents sur celle-ci.

Mots Clés : copolymères, photo-polymérisation, spectroscopie infrarouge, microscopie optique à polariseur, calorimétrie différentielle à balayage, plans d'expériences.

Abstract: This work is structured in three main parts, the first of which is dedicated to the synthesis of copolymer networks, while the second part concerns the characterization of these networks by studying their swelling behavior in the 5CB liquid crystal. Finally, the third part is dedicated to the optimization of the swelling ratio using the design of experiments method. During the development of the copolymer samples, the conversion ratio of the acrylic functions was analyzed by FTIR-ATR spectroscopy. The study of the swelling kinetics revealed that the swelling ratio is proportional to the temperature and the concentration of the EHA monomer and inversely proportional to the HDDA crosslinking density. The results obtained by the characterization of the networks using the DSC correspond perfectly with those obtained by swelling. Finally, the application of the design of experiments methodology made it possible to optimize the response sought, while identifying the most influential factors on it.

Keywords: copolymers, photo-polymerization, infrared spectroscopy, polarizer optical microscopy, differential scanning calorimetry, experimental designs.