

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



UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAÏD DE TLEMEN
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE



LABORATOIRE DE RECHERCHE
SUR LES MACROMOLECULES (LRM)

MEMOIRE

Pour obtenir le diplôme de

MASTER

Option : Systèmes macromoléculaires et leurs applications

Par

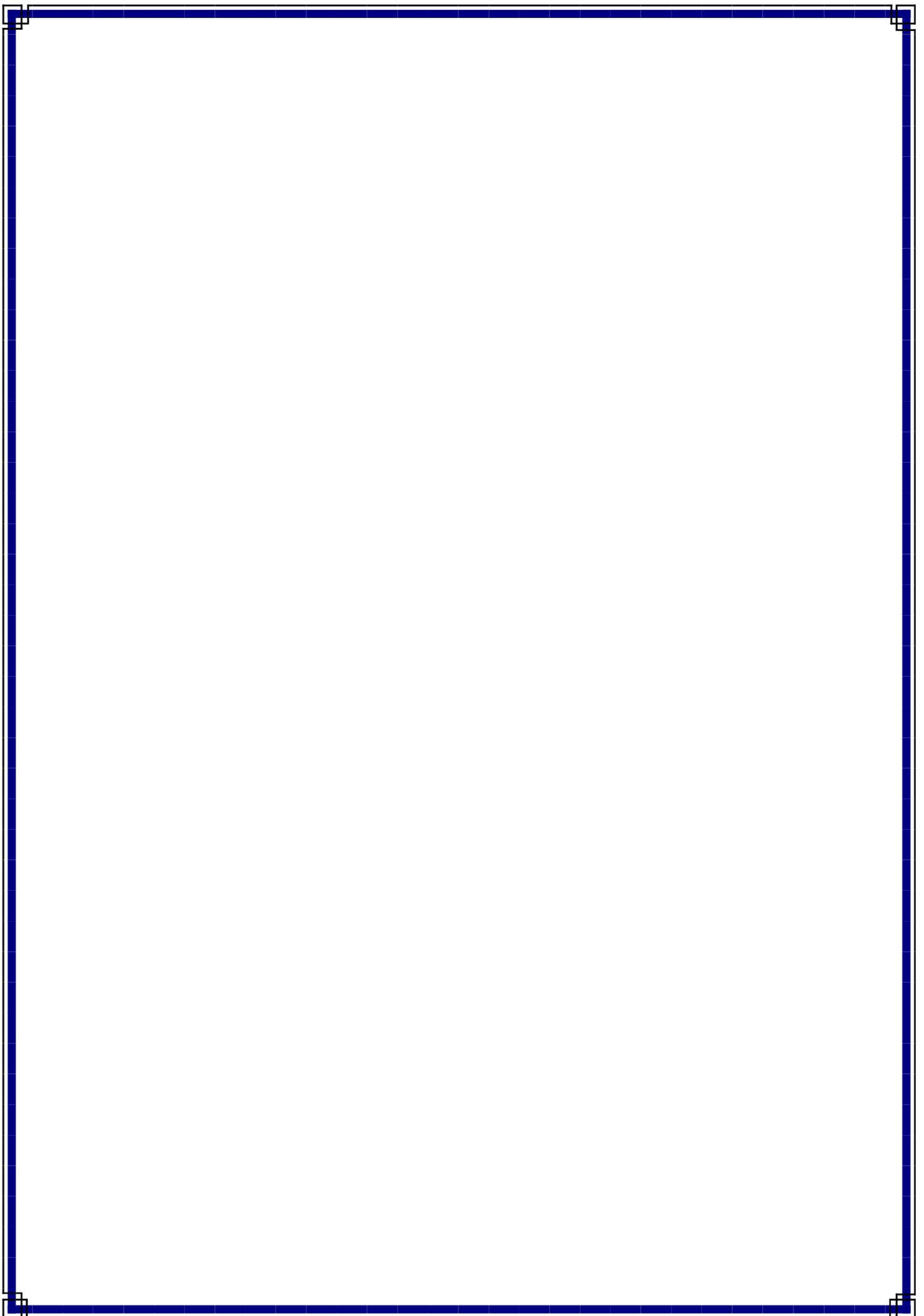
Melle. MERAH DOUNYA

Sur le Thème

*Cinétique de polymérisation des systèmes
acryliques en absence et en présence d'un
cristal liquide*

Soutenu, publiquement, le 25 juin 2014 Devant le jury composé de :

Président:	Dr. H. ZIANI CHERIF
Encadreur:	Pr. L. BEDJAOUI
Examinatrice:	Dr. F.Z. ABDOUNE



REMERCIEMENTS

J'aimerais en premier lieu remercier mon Dieu Allah qui ma donné la volonté et le courage pour la réalisation de ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules à la faculté des sciences de l'Université ABOU BAKR BELKAID Tlemcen, sous la direction de Madame L. BEDJAOUI professeur à l'université de Tlemcen que je tiens à remercier infiniment pour ses précieux conseils et critiques.

De même, je remercie Monsieur H. ZIANI CHERIF maître de conférences à l'Université de Tlemcen d'avoir accepté la présidence de ce jury.

Je remercie également Madame F.Z. ABDOUNE maître de conférences à l'université de Tlemcen, d'avoir bien voulu examiner ce travail.

Un grand remerciement à tous les membres du laboratoire de macromolécule et tous ceux qui m'ont aidée.

Dédicace

*Je dédie ce travail à celle qui m'a donné la vie, le symbole de tendresse, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à **ma mère***
*A **mon père**, école de mon enfance, qui a été mon ombre durant toutes les années d'études, et qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner l'aide et à me protéger.*

Que Dieu les garde et les protège.

A mon adorable sœur

A mes frères

A mon neveu Youssef

A mes nièces: Rym, Sana et Hanna

A mes amis (es)

Spécialement à la famille AYED

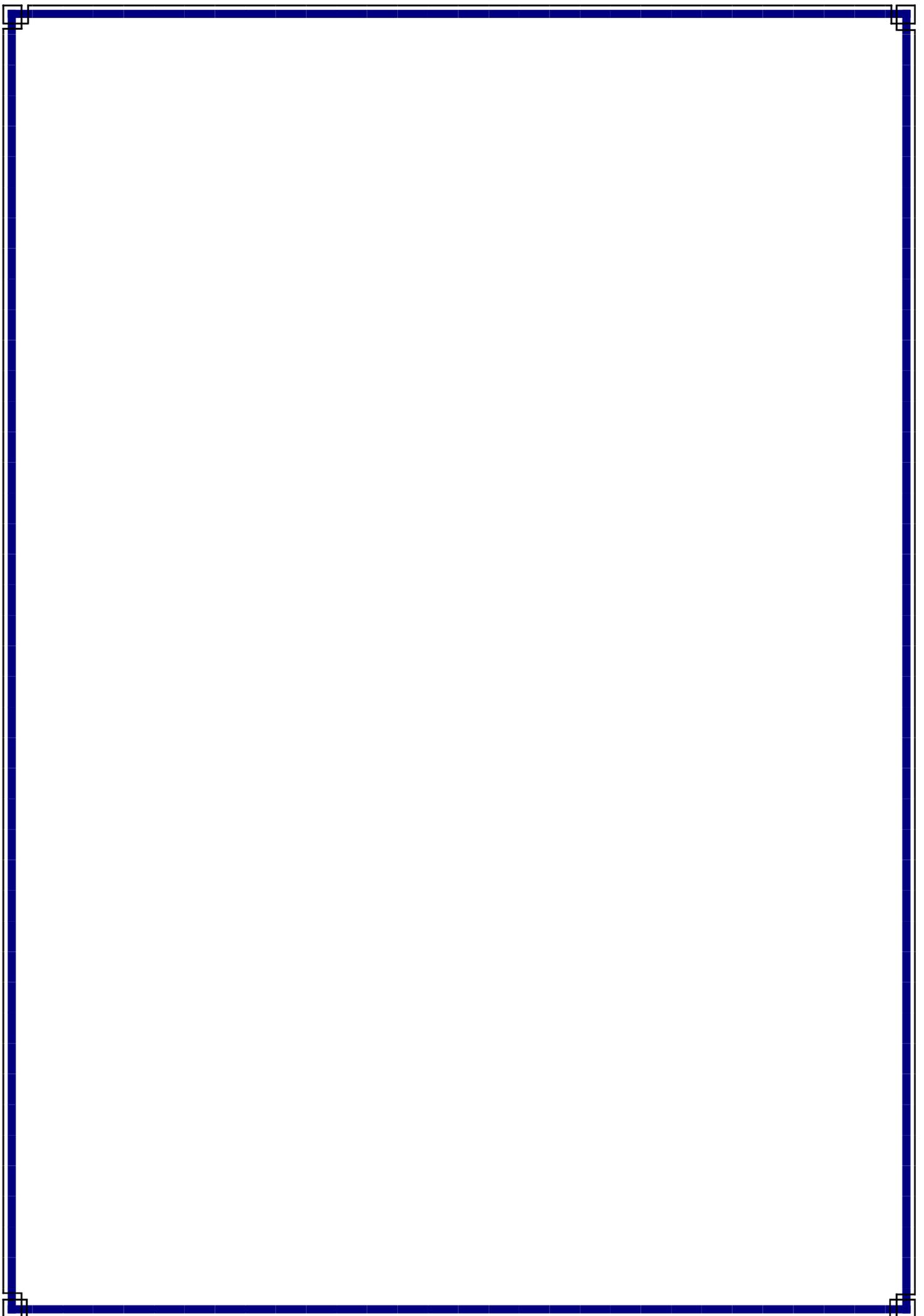
A tous ceux qui me sont chers,

A tous ceux qui m'aiment,

A tous ceux que j'aime,

Je dédie ce travail.

M. Dounya



Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Chapitre I : Concepts généraux

1. Introduction aux polymères	
1.1. Définition	3
1.2. Type des polymères	3
1.3. Structure des polymères	4
2. La photo-polymérisation.....	4
2.1. Définition	4
2.2. Avantage	4
3. Le Photoamorceur	4
2.1. Définition	4
2.2. Les critères d'un photoamorceur	5
4. La synthèse des polymères	5
4.1. Polymérisation radicalaire	5
4.2. Polycondensation	6
5. Les Cristaux liquides « CLs »	6
5.1. Définition	6
5.2. Les phases d'un cristal liquide	7
5.2. a. La phase nématique (N)	7
5.2. b. Les phases smectiques (Sm A, Sm C)	8
6. Le composite polymère et cristal liquide.....	9
6.1. Définition d'un composite	9
6.2. Méthode de préparation des composites	9
6.3. Les applications des composites	10

Chapitre II : Méthode de préparation et de caractérisation

1. Les produits utilisés	11
2. La préparation des échantillons	12

2.1. Les Polymères linéaires	12
2. 2. Les Polymère s réticulés	13
3. Méthode de caractérisation	14
3.1. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier « FTIR »	14
3.2. Le microscope optique à lumière polarisée« MOP »	17

Chapitre III : Résultats et discussion

1. Cinétique de la polymérisation en absence du CL	19
1.1. Polymères linéaires	21
1.1. Polymères réticulés	23
2. Cinétique de la polymérisation en présence du CL	25
2 .1. Effet de la concentration du CL sur le mélange	25
3. Diagramme de phases	29
Conclusion générale	34
Références bibliographiques	36

Introduction générale

La polymérisation photo-amorcée de monomères et d'oligomères multifonctionnels sous rayonnement ultraviolet (UV) a été largement utilisée dans la fabrication de matériaux polymères. Cette technologie apporte de nombreux avantages tels qu'une consommation moindre d'énergie, une grande vitesse de polymérisation, sans émission de composés organiques volatils. Ces avantages ont conduit à un développement croissant de cette technologie dans divers domaines d'applications, notamment pour la fabrication de revêtements protecteurs sur divers types de substrats (métalliques, plastiques, bois ou papier), des vernis, des encres UV, des colles, des adhésifs et des matériaux composites [1-3].

Le composite polymère/cristal liquide connu sous le nom PDLC qui consiste en une dispersion de micro ou nano gouttelette de cristal liquide, de bas poids moléculaire dans une matrice polymère, possède des propriétés électro-optiques très intéressantes. La caractéristique importante de ces composites est le passage d'un état opaque 'OFF' à un état transparent 'ON' par application d'un champ électrique.

L'objectif de ce travail consiste en l'élaboration et la caractérisation de ces composites en proposant d'autres monomères acryliques comme matrice pour la conception de nouveaux matériaux optiques. Ces systèmes peuvent être obtenus juste en exposant le mélange (monomère/ photoamorceur/ cristal liquide) sous irradiation UV mais en absence de l'oxygène.

L'étude cinétique de la polymérisation a été réalisée en suivant la disparition du monomère par spectroscopie infrarouge en absence du cristal liquide d'une part et en sa présence d'autre part.

Introduction générale

L'influence de divers paramètres sur la polymérisation a ainsi pu être quantifiée. En plus une étude morphologique a été menée pour un des monomères en présence du cristal liquide pour lequel un diagramme de phases a été établi. Ce qui permettra d'optimiser la formulation en vue d'application industrielle.

Ce manuscrit est divisé en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré aux concepts généraux sur les polymères et les cristaux liquides.

Dans le second chapitre la méthode de préparation de tous les mélanges considérés dans cette étude est d'abord présentée. Une fois pour obtenir des polymères linéaires, une autre fois des polymères réticulés et enfin un composite polymère linéaire/cristal liquide. Par ailleurs les dispositifs expérimentaux permettant les caractérisations spectroscopique et morphologique sont ensuite détaillés.

La caractérisation des différents mélanges par différentes méthodes d'analyse ainsi que la discussion des résultats expérimentaux font l'objet du dernier chapitre.

Chapitre I

Concepts Généraux

1. Introduction aux polymères

1.1. Définition :

Un polymère c'est une substance composée de macromolécules constituée d'unités fondamentales appelées monomères (ou motifs monomères) reliées par des liaisons covalentes [2,3].

1.2. Type des polymères :

On distingue deux types de chaînes :

- les polymères linéaires: les motifs s'enchaînent de manière unidimensionnelle comme le montre la figure1 (a), ce cas est celui des polymères thermoplastiques [4].
- les polymères ramifiés: s'il existe des ramifications sur la chaîne, elles peuvent être courtes (polymère branché) ou longues et reliées entre elles (polymère réticulé) [5]. Ils sont montrés sur la figure I.1 (b) et (c).

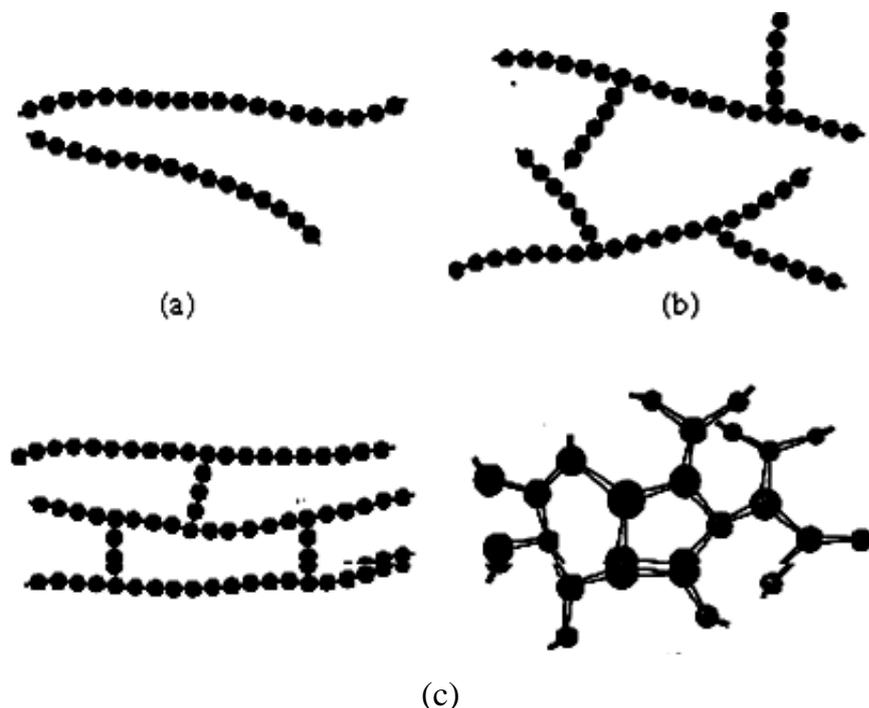


Figure I.1 : Trois types de molécule de polymères.

1.3. Structure des polymères :

Il existe plusieurs grandes catégories de polymères :

- ✓ Les polymères cristallins : ils sont formés uniquement de zones cristallines. Les polymères cristallins sont des solides ordonnés à grande distance.
- ✓ Les polymères semi-cristallins : ils comportent des zones cristallines donc organisées et des zones amorphes désordonnées. Les polymères orientés ou fibre font partie de cette famille cristalline.
- ✓ Les polymères amorphes : lorsque l'arrangement régulier des chaînes macromoléculaires n'est pas possible, on obtient un polymère amorphe (ou vitreux), le plus souvent en pelote statistique. Les élastomères font partie des polymères amorphes [5].

2. La photo-polymérisation

2. 1. Définition :

La photo-polymérisation ou bien la polymérisation photo-amorcée c'est la transformation d'un monomère en polymère sous l'effet de l'irradiation d'une source lumineuse.

L'activation photochimique est l'une des méthodes les plus efficaces pour créer des espèces réactives et amorcer ainsi des réactions chimiques pouvant conduire à la synthèse de nouveaux matériaux. C'est dans le domaine des polymères que cette technologie, très flexible alliée à un coût d'exploitation relativement faible, a connu son développement industriel le plus important.

L'avantage incontestable vis-à-vis du respect de l'environnement, la technologie est opérée à température ambiante, ne requiert qu'une faible consommation d'énergie, d'où la réduction de l'émission de produits polluants [1,3].

La photo-polymérisation est utilisée dans un nombre croissant d'applications industrielles en raison des performances remarquables de ce procédé de synthèse : une polymérisation ultrarapide d'une résine sans solvant intervenant sélectivement dans les zones éclairées. Cette technologie a trouvé ses principaux débouchés dans les arts graphiques, le traitement de surface de matériaux par des revêtements protecteurs [13].

3. Le photoamorceur

3.1. Définition :

Un photo-initiateur est un composé particulier ajouté à un mélange réactionnel pour convertir l'énergie lumineuse absorbée, lumière UV ou visible, en énergie chimique sous la forme d'espèces initiateurs, à savoir, des radicaux libres ou des cations [6].

Sur la base du mécanisme par lequel les radicaux initiateurs sont formés, des photo-initiateurs sont généralement divisés en deux catégories:

Photo-initiateurs de type 1 subissent un clivage de la liaison unimoléculaire lors de l'irradiation pour donner les radicaux libres.

Photo-initiateur de type 2 subit une réaction bimoléculaire où l'état excité du photo-initiateur interagit avec une seconde molécule (un co-initiateur) pour générer des radicaux libres [6].

3.2. Les critères d'un photoamorceur :

Pour être efficace, un photoamorceur doit satisfaire un certain nombre de critères [7] :

- il doit présenter une forte absorption dans le domaine d'émission de la source lumineuse utilisée, en général une lampe à vapeur de mercure.
- les états excités singulier et triplet doivent avoir une courte durée de vie (quelques nanosecondes) pour éviter leur désactivation par l'oxygène moléculaire ou le monomère.
- les ions ou radicaux issus des états excités doivent être produits avec un rendement quantique aussi élevé que possible et être réactifs envers le groupement monomère.

4. La synthèse des polymères

La polymérisation c'est la synthèse pour l'élaboration des polymères. Il y a deux types de polymérisation : la polymérisation radicalaire et la polycondensation [2].

4.1. Polymérisation radicalaire :

Un photoamorceur excité se transforme en un radical libre très instable qui va interagir avec le monomère le plus proche. Celui-ci est une molécule porteuse d'une

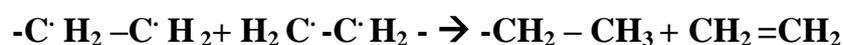
double liaison réactive. Le radical libre va capter un électron d'un des doublets électroniques de la double liaison pour former une liaison covalente entre l'amorceur et le monomère. Cette réaction a consommé un électron du radical libre et un électron de la double liaison du monomère.

L'autre électron de cette double liaison va chercher très rapidement lui aussi à se lier et va ouvrir la double liaison d'un autre monomère. La molécule formée de l'amorceur et du monomère devient un radical libre qui va réagir avec un autre monomère proche, porteur d'une double liaison. C'est la propagation de la réaction de polymérisation radicalaire [5-3].

Cette propagation se fait très rapidement dans le milieu réactionnel jusqu'à la terminaison pour aboutir à la formation de macromolécules d'un haut poids moléculaire.

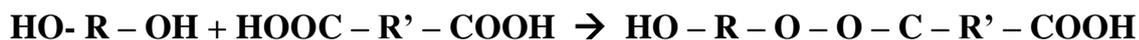


La deuxième terminaison par dismutation : dans ce cas le radical d'une chaîne croissante capture un atome H de l'autre chaîne.



4.2. Polycondensation:

La polycondensation est également désignée par le terme « polymérisation par étapes ». La formation de la macromolécule se fait par des réactions de condensation successive entre les fonctions chimiques des monomères di ou polyfonctionnel. Ces réactions s'accompagnent généralement de l'élimination de petites molécules, l'eau en général [8]. Dans cette voie de polymérisation, la chaîne grossit soit par addition de monomères, soit par addition d'oligomères.



5. Les Cristaux liquides « CLs »

5.1. Définition :

Un cristal liquide est un état de la matière qui combine des propriétés d'un liquide conventionnel et celles d'un solide cristallisé [3,4]. On exprime son état par le terme de mésophase ou état mésomorphe (du grec « de forme Intermédiaire ») [5], comme le montre la figure I.2.

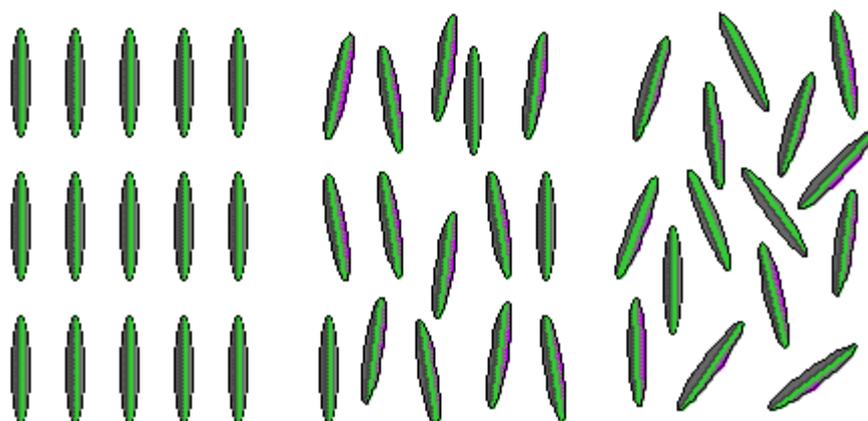


Figure I.2 : La phase solide, cristal liquide et liquide.

5.2. Les phases d'un cristal liquide :

La phase d'un cristal liquide peut se subdiviser en plusieurs autres phases ayant toutes des degrés d'ordre différents. Evidemment, toutes ces phases ne sont pas présentes dans tous les cristaux liquides. Les plus apparentes sont : la phase nématique et la phase smectique.

5.2. a. La phase nématique (N) :

La phase nématique [6] est la mésophase la plus proche du liquide isotrope. Les molécules possèdent uniquement un seul ordre d'orientation, comme le montre la figure I.3.



Figure I.3 : La phase nématique d'un cristal liquide.

5.2. b. Les phases smectiques (Sm A, Sm C) :

Cette phase se trouve à des températures inférieures à celle de la phase nématique, proche de l'état solide cristallin. La phase smectique correspond à des molécules organisées en couches [7].

Smectique A (Sm A): les molécules sont orientées le long de la couche normale.

Smectique C (Sm C): les molécules sont inclinées avec un angle θ .

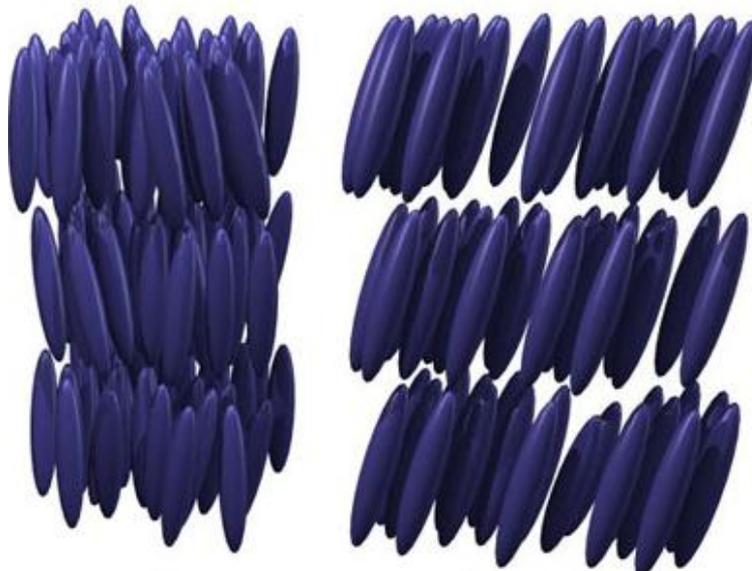


Figure I.4: Les phases smectique A et smectique C d'un cristal liquide.

5.3. Les applications des CLs :

L'application la plus connue des cristaux liquides est l'Affichage à Cristaux Liquides (ACL) aussi connu dans le commerce sous l'acronyme anglais « LCD » (Liquid Crystal Display) [8]. L'affichage à cristaux liquides utilise les propriétés des nématiques. La propriété du changement de couleur par rapport à l'angle d'observation a aussi été utilisée dans les billets de banque, sur certains logos, ou certaines peintures décoratives.

Les cristaux liquides cholestériques dont les propriétés optiques dépendent fortement de la température peuvent être utilisés comme thermomètre. D'autres changeant de couleur selon la contrainte et fournissent des indicateurs de tension ou de pression.

Les cristaux liquides ont d'autres applications dans divers domaines, comme les domaines médicaux, industriels, les vitrages, etc...

6. Le composite polymère et cristal liquide

6.1. Définition d'un composite :

Ces mélanges de composite [9] sont définis par l'association d'une chaîne de polymère avec un cristal liquide (CLs). Ces matériaux combinent les propriétés d'anisotropie des cristaux liquides avec les propriétés mécaniques du squelette polymère [10].

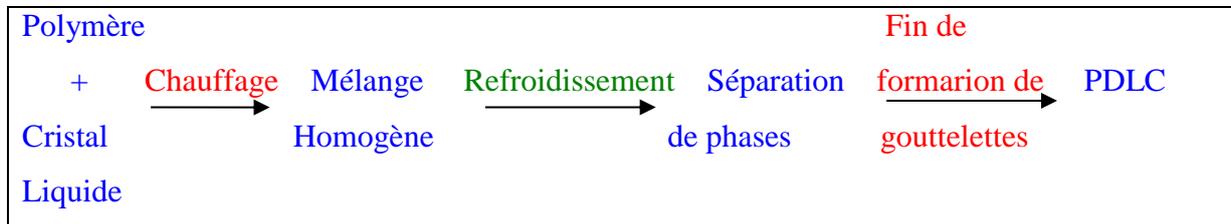
6.2. Méthode de préparation des composites :

Ces matériaux composites (monomère/cristal liquide) sont réalisés à partir d'une quantité variable de Cristal liquide de polymère. Il existe plusieurs méthodes de préparations de ces composites, la méthode qui nous intéresse le plus c'est la séparation de phases [11].

6.2.a. Séparation de phases induite par la température « TIPS » :

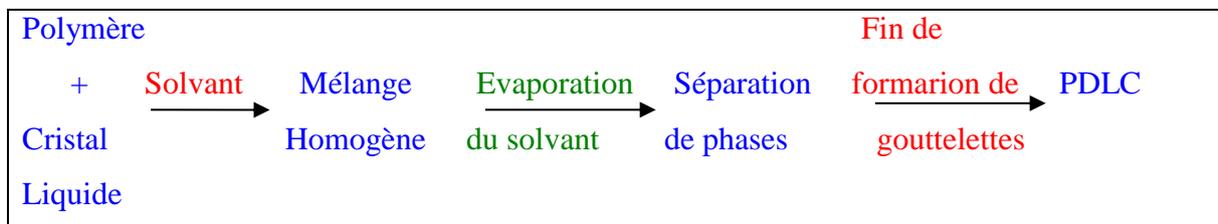
C'est une méthode utilisée dans le cas de polymère linéaire, (thermoplastique) [12].

Le mélange avec le CL doit être homogène à une température inférieure à celle de décomposition du polymère.



6.2. b. Séparation de phases induite par évaporation de solvant « SIPS »:

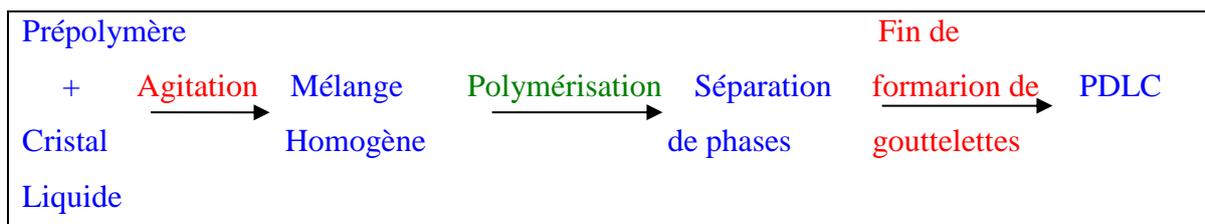
C'est une méthode utilisée dans le cas où le polymère linéaire et le cristal liquide sont solubles dans un solvant commun [13].



6.2. c. Séparation de phases induite par polymérisation« PIPS » :

Les monomères ou le prépolymère sont miscible avec le cristal liquide [14].

Cette méthode est plus utilisée pour des réseaux.



6.3. Les applications des composites:

Les matériaux composites présentent un intérêt considérable pour leurs nombreuses applications électro-optiques. On cite parmi les applications les plus recherchées : la visualisation, les fenêtres à opacité variable et les valves optiques.

Ils existent d'autres applications potentielles telles que les filtres optiques, les capteurs optiques, le stockage optique [15].

Chapitre II

Méthode de préparation et de
caractérisation

1. Les produits utilisés

Les monomères choisis pour notre étude sont ABu, 2-EHA, BMA et HEMA obtenus tous les quatre de chez Aldrich. L'agent réticulant HDDA est fourni par Aldrich, le DAROCUR 1173 de Ciba-Geigy est utilisé comme un photoamorceur.

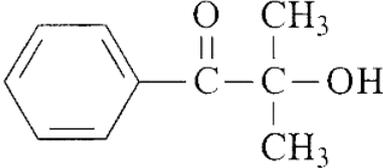
Nom	Masse (g/mol)	Formule développée
Acrylate de n-Butyle (ABu)	128,17	$H_2C=CH-COO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
Acrylate de 2-EthylHexyle (2-EHA)	184,28	$H_2C=CH-COO-CH_2-CH(C_2H_5)-CH_2-CH_3$
MéthAcrylate de Butyle (BMA)	142,20	$H_2C=C(CH_3)-COO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$
MéthAcrylate de 2-HydroxyEthyl (HEMA)	130,14	$H_2C=C(CH_3)-COO-CH_2-CH_2-OH$
1,6 hexane-Diol-Di-Acrylate (HDDA)	226,27	$H_2C=CH-COO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-OOC-CH=CH_2$
2-Hydroxy-2-méthyl-1-phényl-1-propan-1-one (Darocur 1173).	164,20	

Tableau II.1 : Les produits utilisés.

Le tableau II.1 représente les formules des monomères l'agent réticulant et le photoamorceur avec leurs masses.

Le cristal liquide choisi pour notre étude est le 4-cyano-4'-n-pentyl-biphényle appelé 5CB fourni par SYNTHON Chemicals GmbH KG. Il est représenté dans la figure I.1. Il possède une température de cristallisation $T_{cr}=24^{\circ}C$ et une température de transition nématique-isotrope est $T_{NI}=35.3^{\circ}C$ [20]. Entre ces deux températures le CL est nématique.

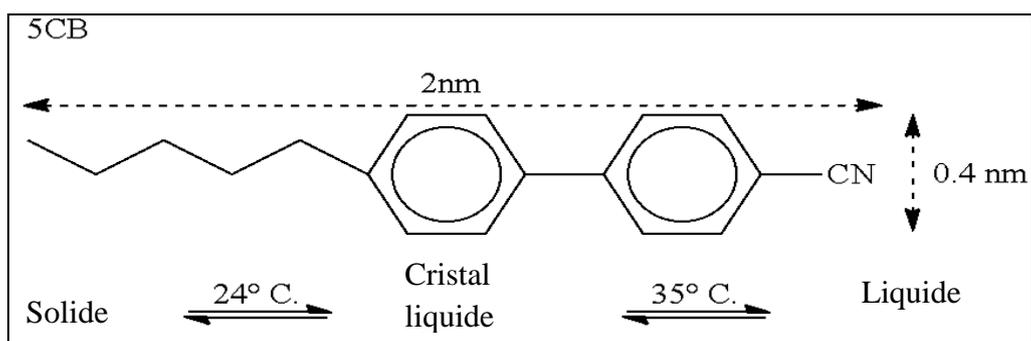


Figure II.1 Formule chimique du cristal liquide (5CB).

2. Préparation des échantillons

2.1. Polymères linéaires :

Nous avons préparé les mélanges pour un même nombre de mole de monomère ($n=0.00386$) à une température ambiante ($20 - 25^\circ \text{ C}$).

Les pourcentages et les masses calculés théoriquement et obtenus réellement, pendant la pesée pour la préparation des mélanges, sont présentés dans le tableau II.2.

Mélange	Masses calculées		Masses obtenues	
	Masse (g)	%	Masse (g)	%
n-ABu Darocur	0,4950	99	0,4945	98,9
	0,0050	1	0,0055	1,1
2-EHA Darocur	0,7117	99	0,7145	99,4
	0,0071	1	0,0043	0,6
BMA Darocur	0,5492	99	0,5494	99,02
	0,0055	1	0,0053	0,98
HEMA Darocur	0,6341	99	0,6340	98,99
	0,0064	1	0,0065	1,01

Tableau II.2: Tableau récapitulatif de tous les mélanges préparés.

Nous avons commencé la pesée par les faibles masses, donc le darocur en premier ensuite le monomère à l'aide d'une balance, avec une précision de 10^{-4} « PI-FA20048 » (Figure II.2).

Les préparations sont mélangées à l'aide d'un agitateur de « Heidolph » (Figure II.2) pendant 20 min. Ensuite nous avons prélevé 5 μ L de ce mélange en solution (monomère 99% + Darocur 1%) à l'aide d'une micro-pipette et nous l'avons déposé directement entre deux faces NaCl comme le montre la figure II.



Figure II.2 : La balance et l'agitateur utilisés.

L'ensemble est irradié sous UV ($\lambda=350$ nm) pendant 10 min en utilisant le dispositif montré dans la figure II.4.



Figure II. 3: La cellule de NaCl Figure.



II.4 : Le dispositif d'irradiation UV utilisé.

2.2. Polymère réticulé :

Les mélanges ont été préparés de la même manière que dans le cas des polymères linéaires, en ajoutant cette fois ci le HDDA comme agent réticulant (monomère + Darocur) 98% /HDDA 2%, à une température ambiante (20-25° C) et en l'irradiant pendant 30 min.

Les pourcentages et les masses calculés théoriquement et obtenus réellement pendant la pesé pour la préparation des mélanges, sont présentés dans le tableau II.3.

Matrice	Masses calculées		Masses obtenues	
	Masse (g)	%	Masse	%
ABu+Darocur HDDA	0,098	98	0,097	97,7
	0,002	2	0,0023	2,3
EHA+Darocur HDDA	0,098	98	0,098	98
	0,002	2	0,002	2
BMA+Darocur HDDA	0,098	98	0,0979	97,9
	0,002	2	0,0021	2,1
HEMA+Darocur HDDA	0,098	98	0,098	98
	0,002	2	0,002	2

Tableau II.3: Tableau récapitulatif de tous les mélanges préparés.

3. Méthode de caractérisation

3.1. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier « FTIR » :

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) [14] est une Technique couramment utilisée pour la caractérisation des polymères. Elle permet notamment de mesurer le degré d'avancement d'une polymérisation ou encore les modifications chimiques des systèmes polymères et la détermination des bandes caractéristiques (Figure II.5).

Un spectre de transmission suit la loi de Beer-Lambert [15,16] :

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I_t}\right) = \varepsilon \times l \times c$$

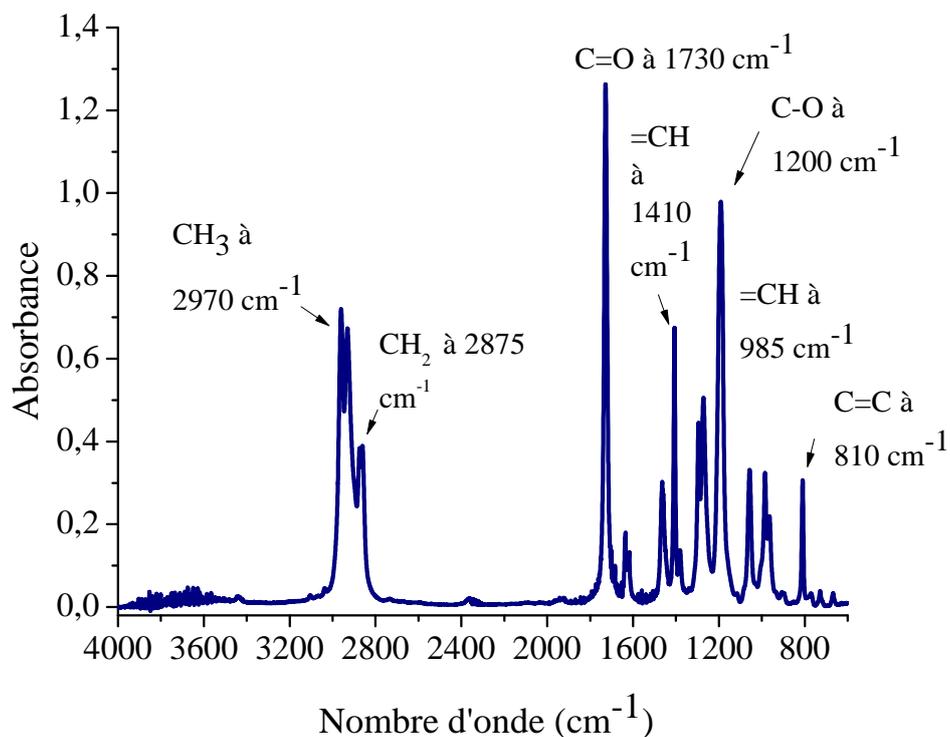
Où A : absorbance, I_0 : intensité incidente, I_t : intensité transmise par l'échantillon, ε : coefficient d'extinction molaire (l/mol/cm) et L : longueur du trajet optique correspondant dans notre cas à l'épaisseur traversée (cm) et C : La concentration en espèces absorbantes (mol/l).

En général, le domaine de validité de cette loi s'étend pour des valeurs d'absorbance comprises entre 0,2 et 1,5.



Figure II.5 : Le principe et le dispositif de FTIR.

Les Figures II.6 et II.7 montrent les spectres infrarouges de l'ABu et du 5CB pour lesquels nous avons attribué la valeur des principales bandes d'absorption en se basant sur le tableau II.4.



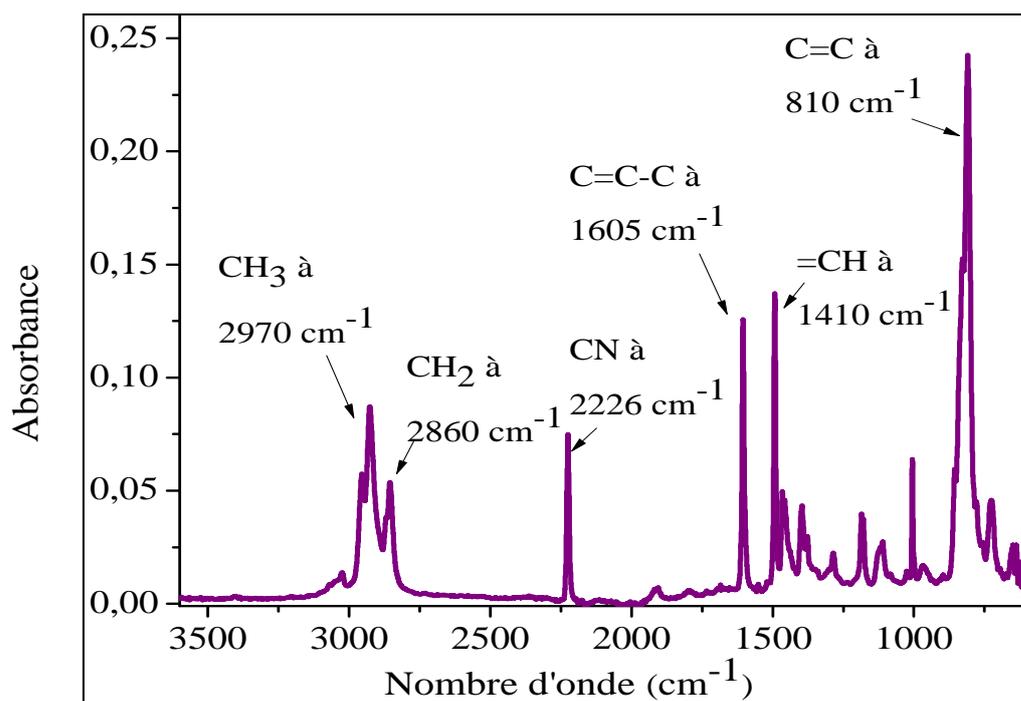


Figure II.7: Spectre infrarouge de 5CB pur

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

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

La cinétique de polymérisation des monomères acryliques a été suivie grâce à la bande caractéristique C=C (810 cm^{-1} et 1635 cm^{-1}), et le taux de conversion a été calculé comme suit :

$$\frac{H_0 - H_t}{H_0} * 100\%$$

Formule II.1 : Calcul de taux de conversion.

H_0 : la hauteur du pic à l'instant $t=0$ et H_t : la hauteur du pic à l'instant t .

3.2. Le microscope à lumière polarisé « MOP » :

Cette technique est très souvent utilisée dans la littérature, car elle permet d'étudier la morphologie et les transitions de phases (exemple passage de l'état nématique à l'état isotrope) pour les composites polymères-cristaux liquides. Le suivi du changement de la morphologie de ces composites en fonction de la température a été mené, pour différentes concentrations du 5CB allant de 10 à 100% dans le mélange EHA/5CB [17], en utilisant le microscope représenté dans la figure II.8.



Figure II.8: Le MOP utilisé

Nous échantillons ont été obtenus en mélangeant le EHA tel que préparé dans le tableau II.2 et auquel différentes concentration en 5 CB ont été ajoutées.

Pour suivre le changement de la morphologie, nous avons prélevé $1\ \mu\text{l}$ de ce mélange EHA/5CB, nous l'avons déposé entre deux lames de verre et irradiés sous UV

pendant 30 min. Tous les échantillons ont subi le même traitement thermique tel que représenté par la figure II.9.

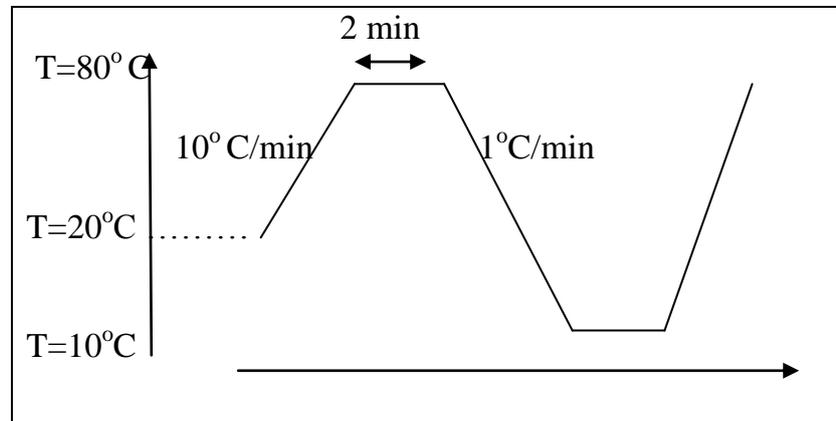


Figure II.9: Cycle thermique.

Le cycle thermodynamique est une suite de transformations successives qui part d'un système thermodynamique dans un état donné, le transforme et le ramène finalement à son état initial, de manière à pouvoir recommencer le cycle.

Pour nos échantillons, nous avons fait un chauffage pour la stabilité thermique du 20 à 80°C avec une vitesse de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, après un refroidissement et un chauffage du 80 à 10°C avec une vitesse de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

La figure II.10 montre la photo du 5CB pur à $T=31.7^{\circ}\text{C}$ dans son état nématique.

$T=31.7^{\circ}\text{C}$

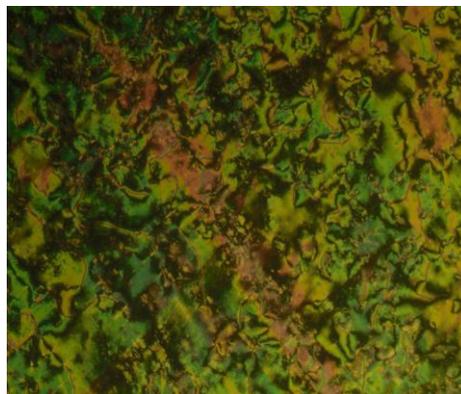


Figure II.10: La phase nématique de 5CB pur.

Chapitre III

Résultats et discussion

1. Cinétique de la polymérisation en absence du CL

Dans ce chapitre nous nous sommes intéressés au suivi de la cinétique de polymérisation en absence du cristal liquide, en considérant plusieurs monomères acryliques.

L'effet de la nature du monomère sur le taux de conversion sera étudié aussi bien dans le cas de l'obtention d'un polymère linéaire (monomère+ photoamorceur) que dans le cas d'un polymère réticulé (monomère+ agent réticulant+ photoamorceur).

Les spectres IR des quatre monomères à savoir l'ABu, 2-EHA, BMA et HEMA sont représentés dans les figures III.1; III.2; III.3 et III.4.

Tous les monomères possèdent les mêmes bandes d'absorption à 810 cm^{-1} , 1635 cm^{-1} et 1410 cm^{-1} . Ce sont des bandes caractéristiques des acryliques. Par ailleurs l'HEMA est différent par la présence d'une autre bande qui est celle du OH qui apparaît à 3400 cm^{-1} .

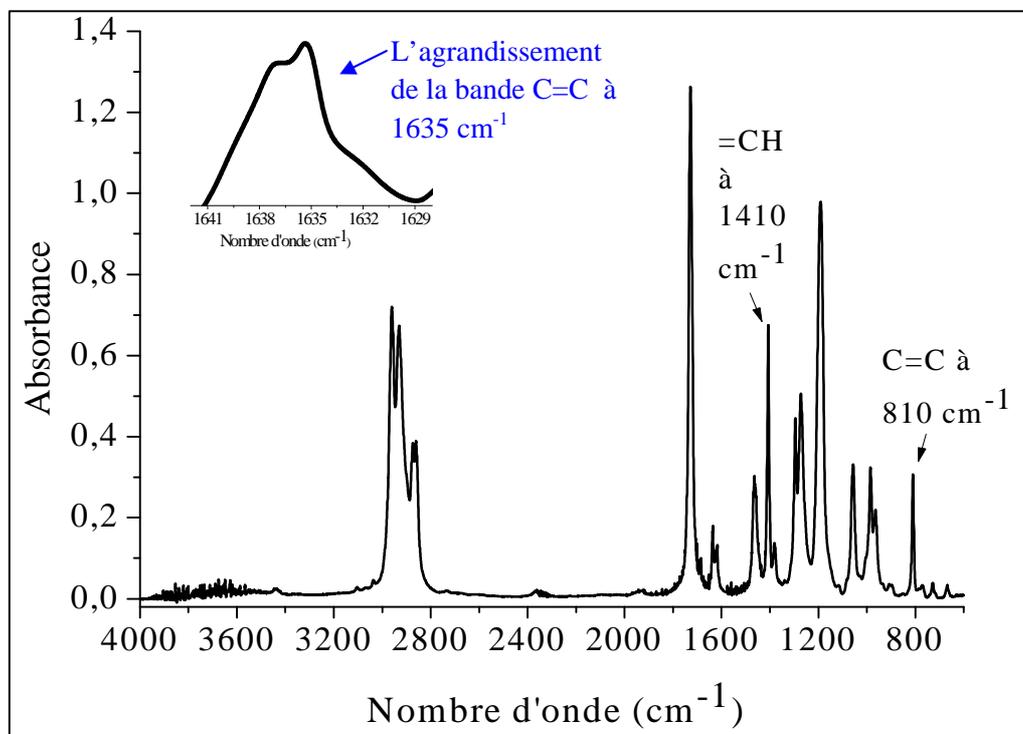


Figure III.1: Acrylate de Butyle (ABu)

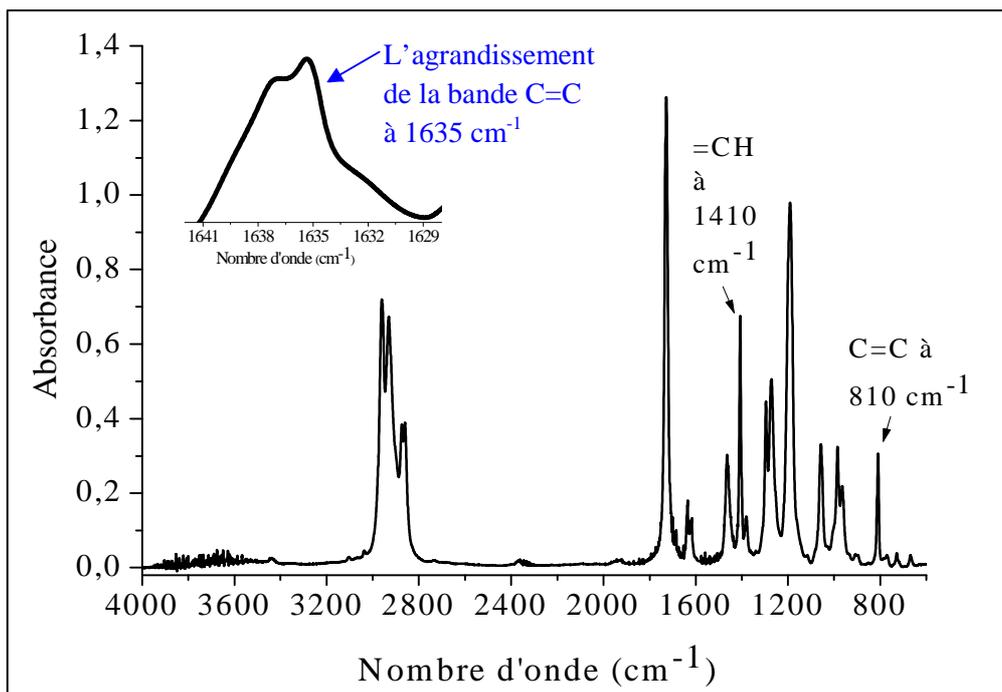


Figure III.2: Acrylate de 2-EthylHexyle (2-EHA)

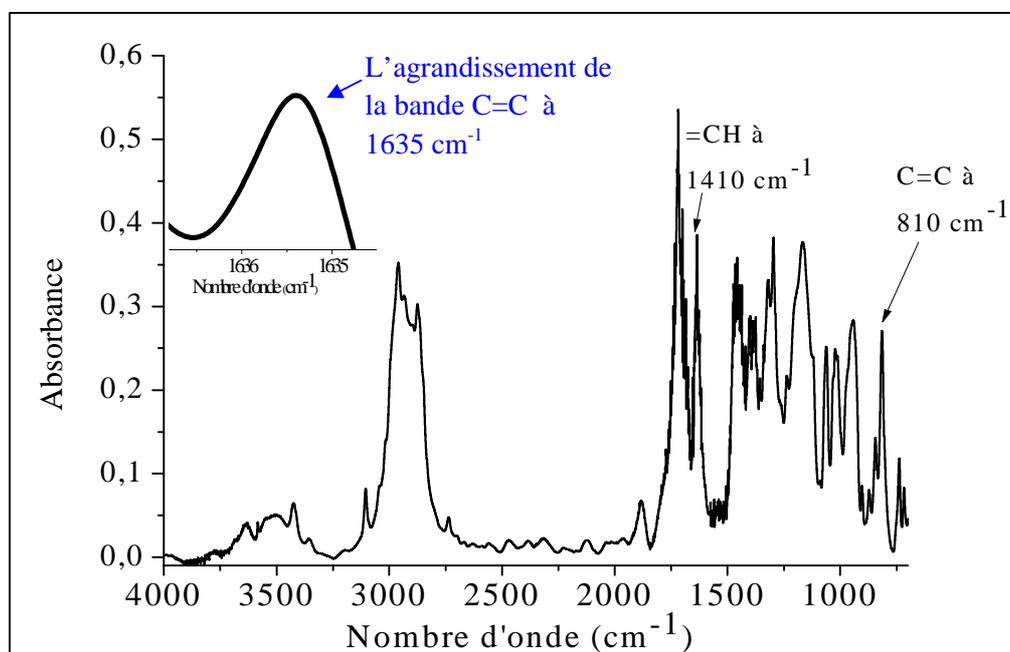


Figure III.3: MéthAcrylate de Butyle (BMA)

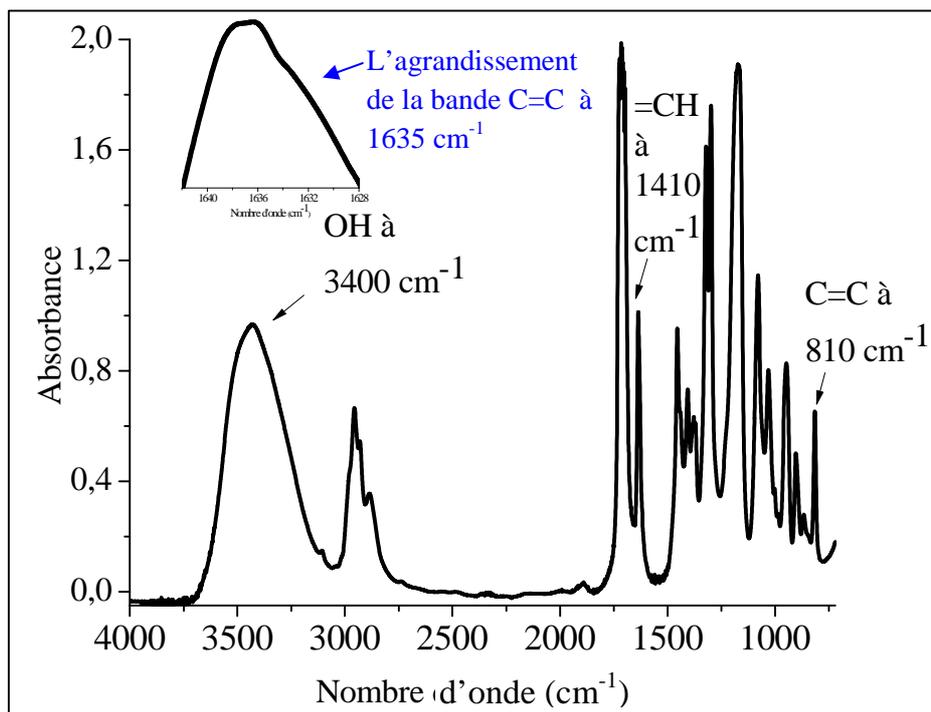


Figure III.4: Hexyl Ethyle MéthAcrylate (HEMA)

1.1. Polymères linéaires :

La cinétique de polymérisation a été suivie par la disparition de la bande acrylique à 810 cm^{-1} à différents temps. La spectroscopie IR a permis de quantifier cette disparition en utilisant **la formule II.1** qui nous renseigne sur le taux de conversion.

La figure III.5 montre la cinétique de polymérisation de l'EHA pour laquelle nous avons superposé les spectres à différents temps. Au bout de 10 minutes la bande acrylique disparaît complètement comme l'atteste la figure III.6 qui correspond à l'agrandissement de la bande caractéristique.

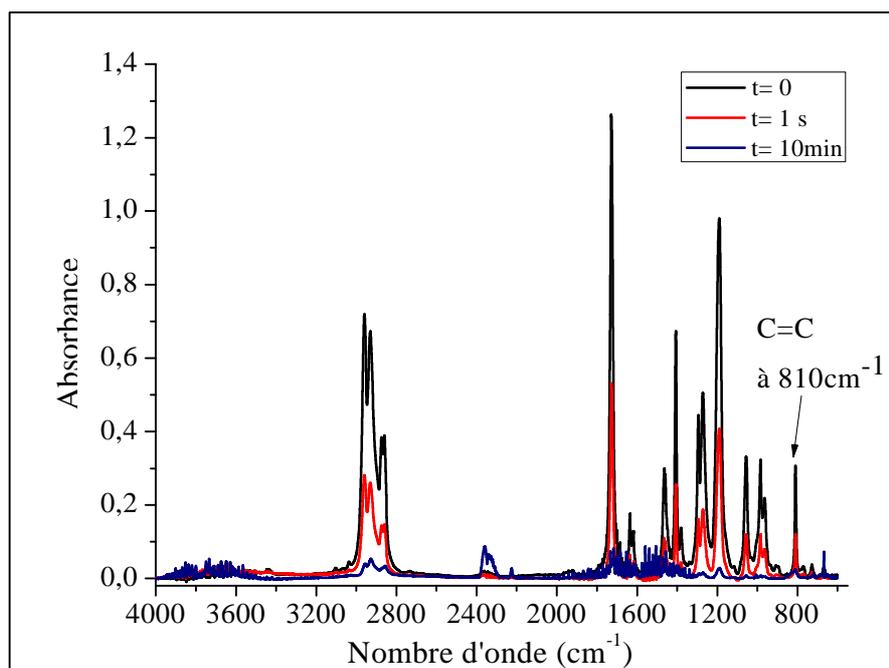


Figure III.5: Superposition des spectres de mélange EHA /Darocur (99%/ 1%) non irradié et EHA /Darocur (99%/ 1%) irradié à différents temps.

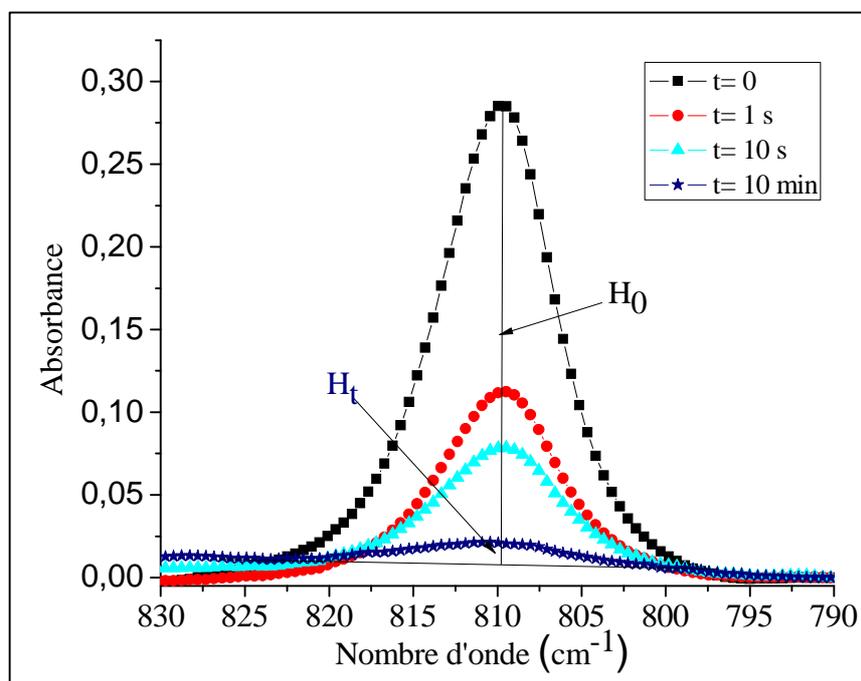


Figure III.6 : L'agrandissement de la bande à 810 cm^{-1} à différents temps.

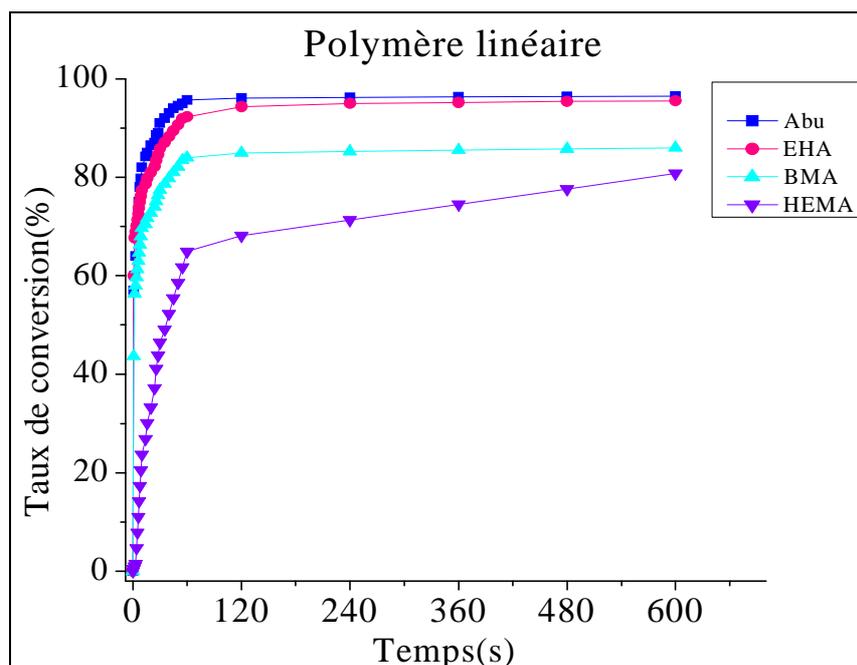


Figure III.7 : Taux de conversions des différents monomères en fonction du temps.

La figure III.7 représente le taux de conversion des monomères en fonction du temps. Nous remarquons que la polymérisation est très rapide, à une minute ensuite elle devient lente pour atteindre un plateau au bout de 10min. Pour l'ABu et l'EHA le taux de conversion atteint de 96 %, et pour le BMA il est de 90%. Par ailleurs le HEMA montre un taux de conversion plus faible de 80% dû probablement à la présence du OH.

1.2. Polymères réticulés :

De la même manière, la cinétique de polymérisation dans le cas des polymères réticulés a été menée par quatre monomères cependant nous ne présentons que le cas de mélange ABu /HDDA.

La figure III.8 montre la superposition des spectres de mélange ABu/ HDDA non irradié et irradié à différents temps, et la figure III.9 confirme que la polymérisation complète est atteinte au bout de 30 min.

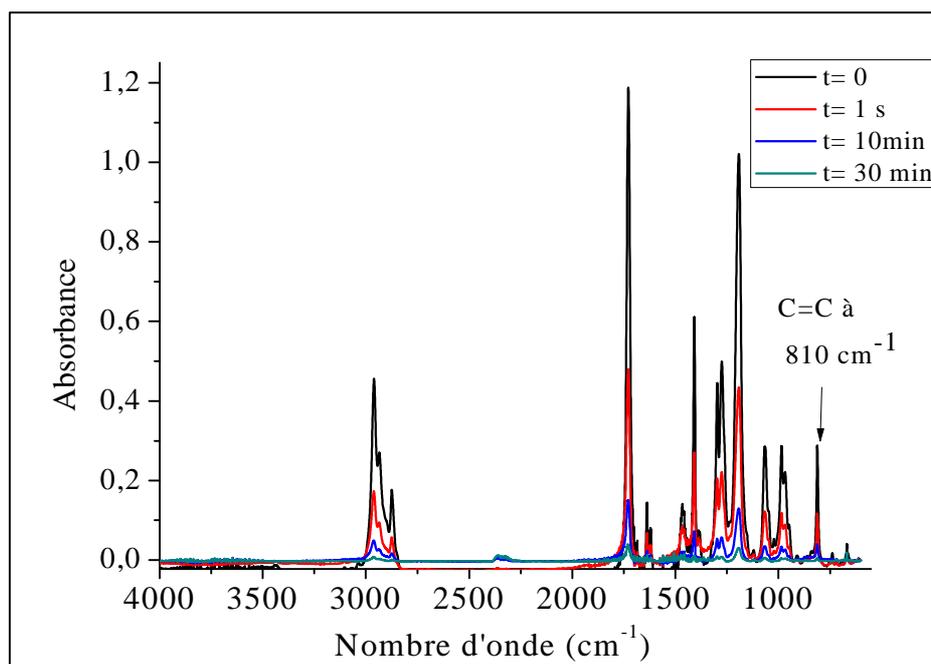


Figure III.8: Superposition des spectres de mélange ABu/HDDA (98%/2%) non irradié et ABu/HDDA (98%/2%) irradié à différents temps.

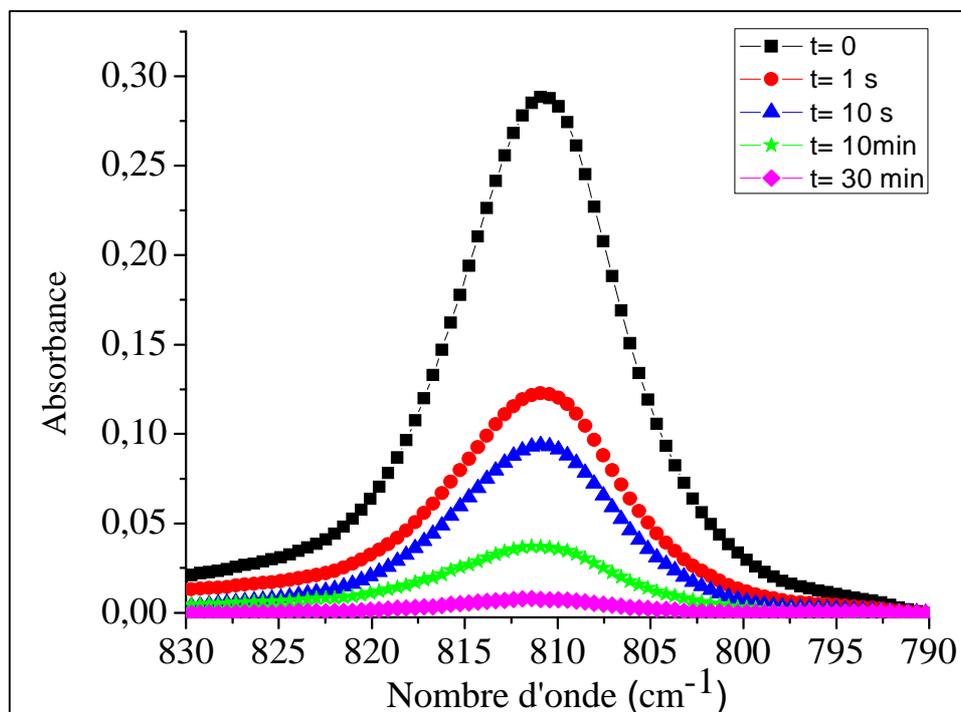


Figure III.9 : L'agrandissement de la bande à 810 cm⁻¹ à différents temps

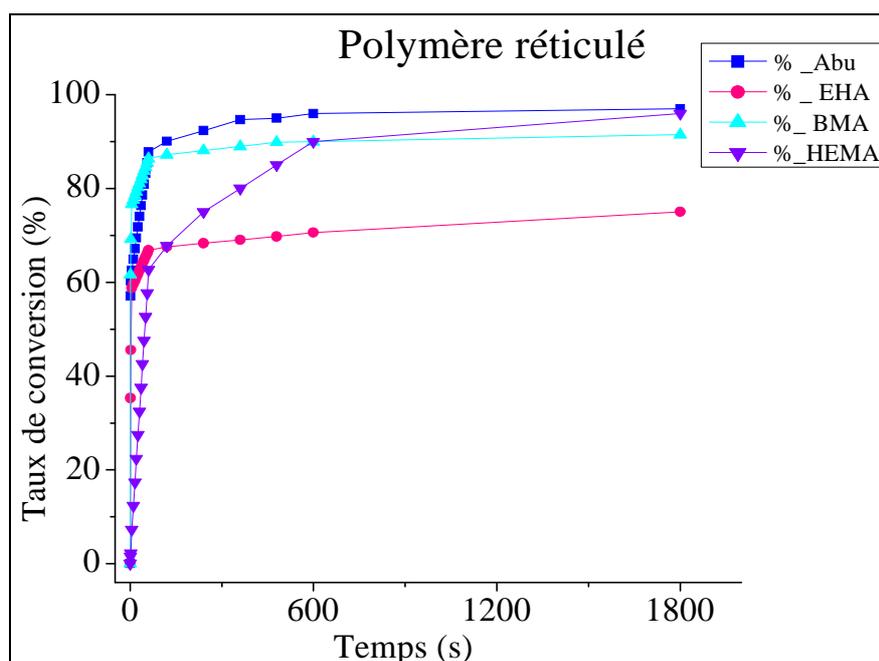


Figure III.10 : Taux de conversions des différents monomères en fonction du temps

Dans ce cas là, la polymérisation a été suivie pendant 30 min, parce qu'elle n'était pas maximale pour tous les monomères au bout de 10 min comme dans le cas des polymères linéaires.

La figure III.10 montre que le taux de conversion est entre 90 et 95 % pour ABu, BMA et HEMA. Par contre l'EHA a donné un taux de conversion plus faible mais le résultat de ce dernier reste à confirmer.

2. Cinétique de la polymérisation en présence du CL

2.1. Effet de la concentration du CL sur le mélange avant polymérisation:

Pour cette étude nous n'avons considéré que l'EHA comme monomère mélangé avec le 5CB. Comme la montre, la figure 3.11, le 5CB possède une forte bande d'absorption à 810cm^{-1} , ceci ne permettra pas le suivi de la cinétique de polymérisation dans cette région.

Pour cela, nous avons considéré la bande C=C à 1635cm^{-1} malgré sa faible intensité pour suivre le taux de conversion de cette polymérisation en présence du CL.

La figure III.12, représente la superposition de l'EHA non irradié avec 5 CB pur sur la bande C=C à 810 cm^{-1} et à 1635 cm^{-1} avant polymérisation, cette figure, elle confirme le choix de cette bande.

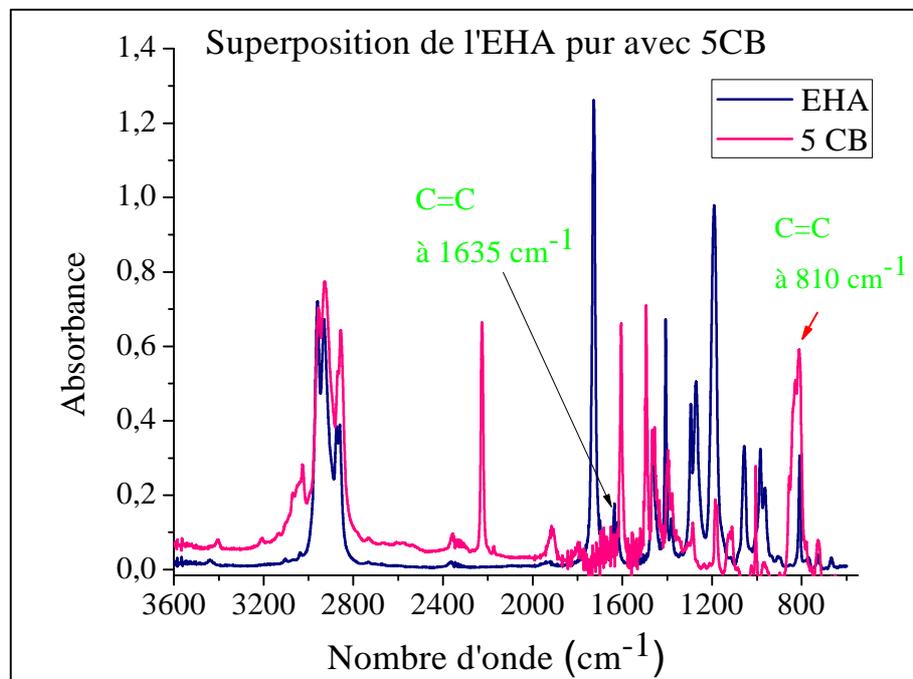


Figure III.11 : Superposition de l'EHA non irradié avec le 5CB pur

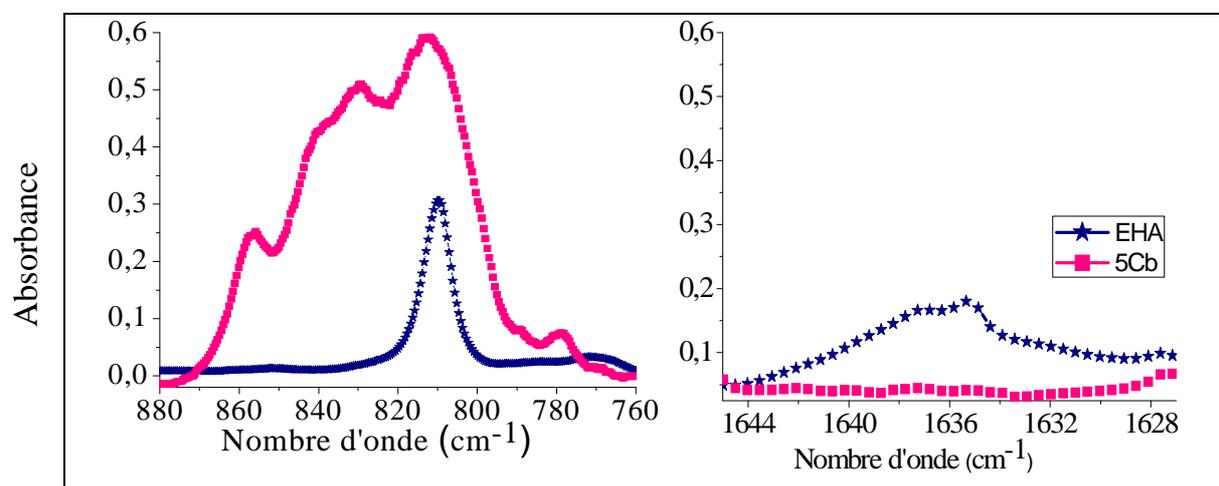


Figure III.12: Superposition de l'EHA non irradié avec le 5CB pur à 810 cm^{-1} et 1635 cm^{-1} .

La figure III.13 représente l'effet de la concentration du CL avant polymérisation sur l'intensité des bandes C=C à 1635 cm^{-1} et CN à 2226 cm^{-1} dans le mélange.

Le 5CB possède une bande caractéristique du nitrile (CN) à 2226 cm^{-1} (figure III.14). Nous remarquons que l'intensité de la bande diminue avec la diminution de la concentration du CL.

Par contre, si nous considérons la bande à 1635 cm^{-1} (C=C) l'intensité de la bande diminue avec l'augmentation du CL (figure III.15).

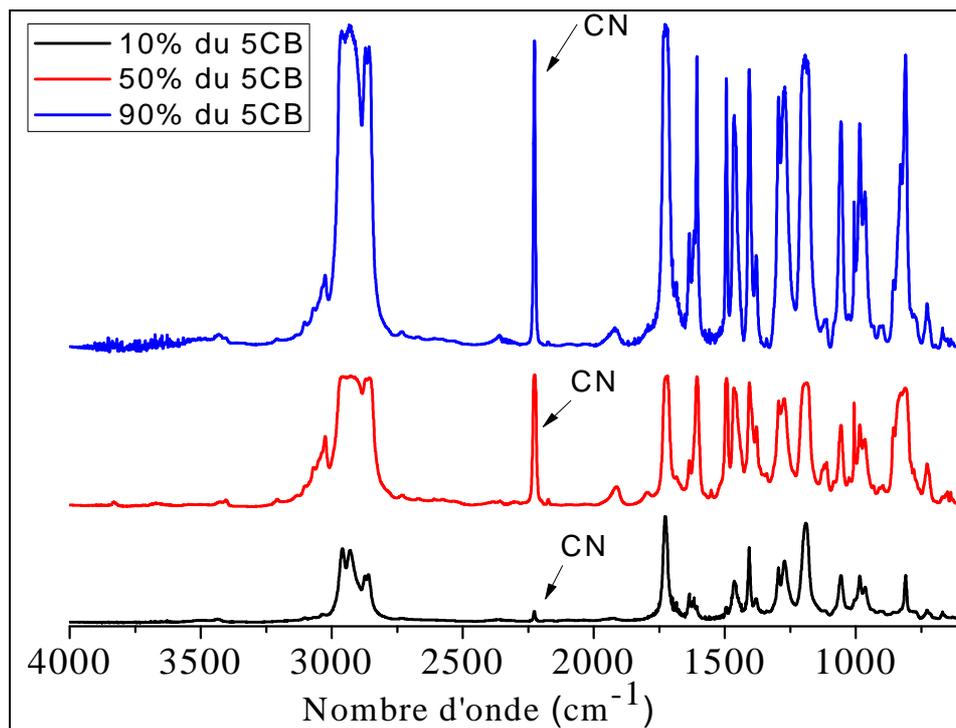


Figure III.13 : L'effet de la concentration du CL avant polymérisation.

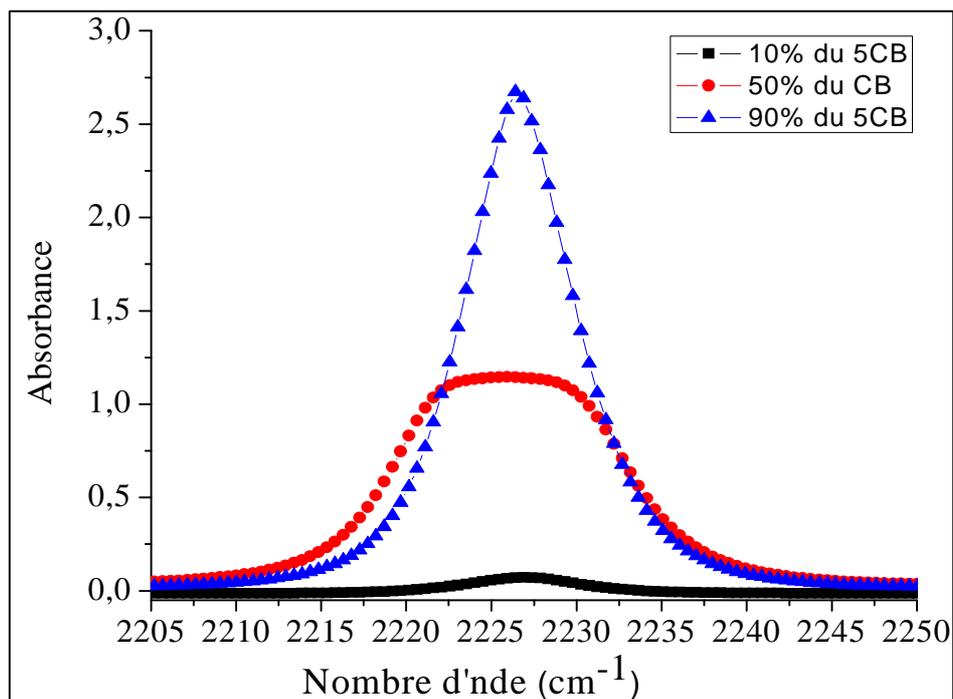


Figure III.14: L'effet de la concentration du CL sur la bande 2226 cm⁻¹ avant polymérisation.

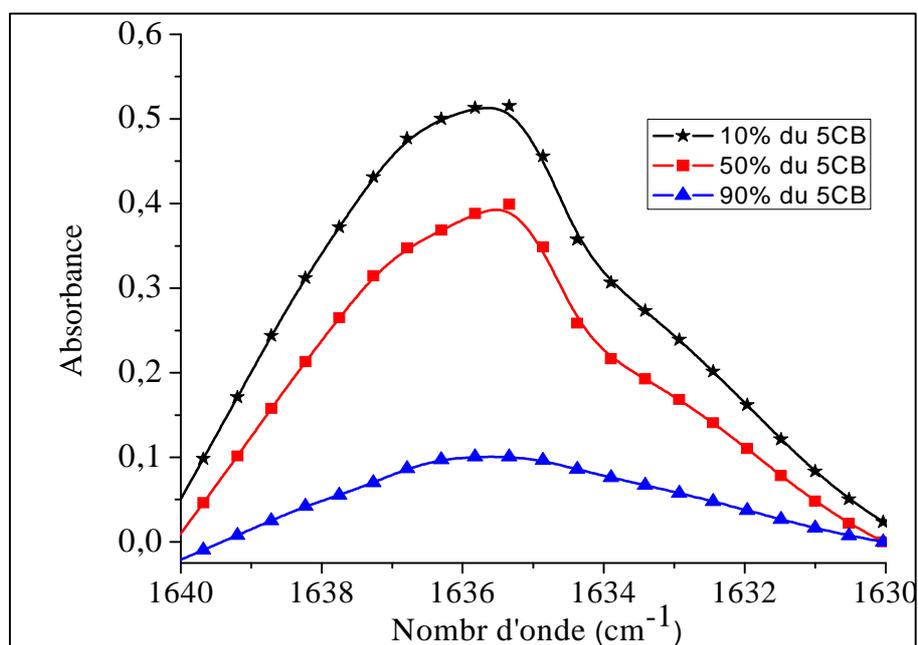


Figure III.15: L'effet de la concentration du CL sur la bande 1635 cm⁻¹ avant polymérisation.

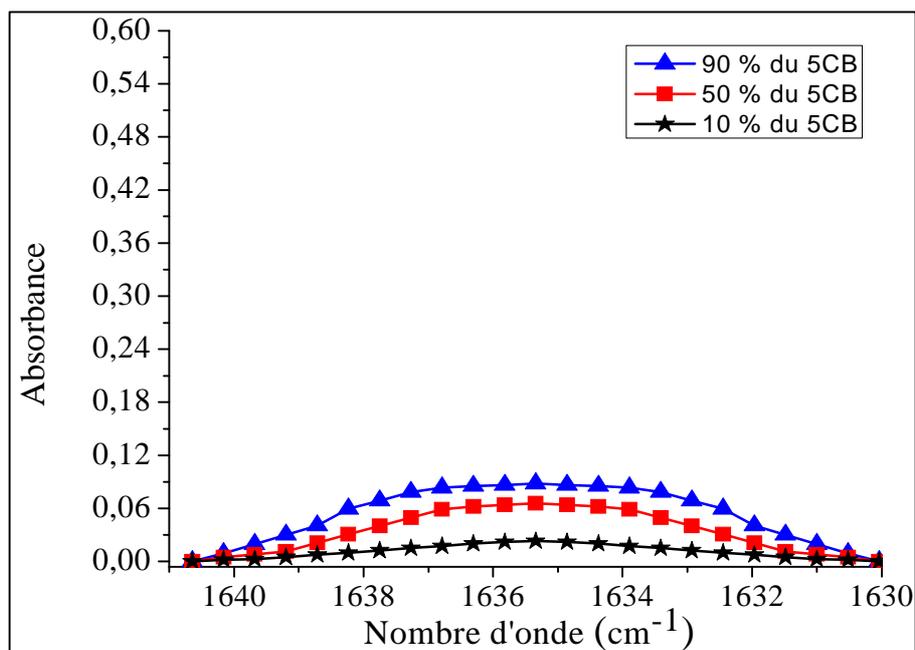


Figure III.16: Superposition des spectres à différentes concentrations de l'EHA/ 5CB CL sur la bande 1635 cm^{-1} après polymérisation.

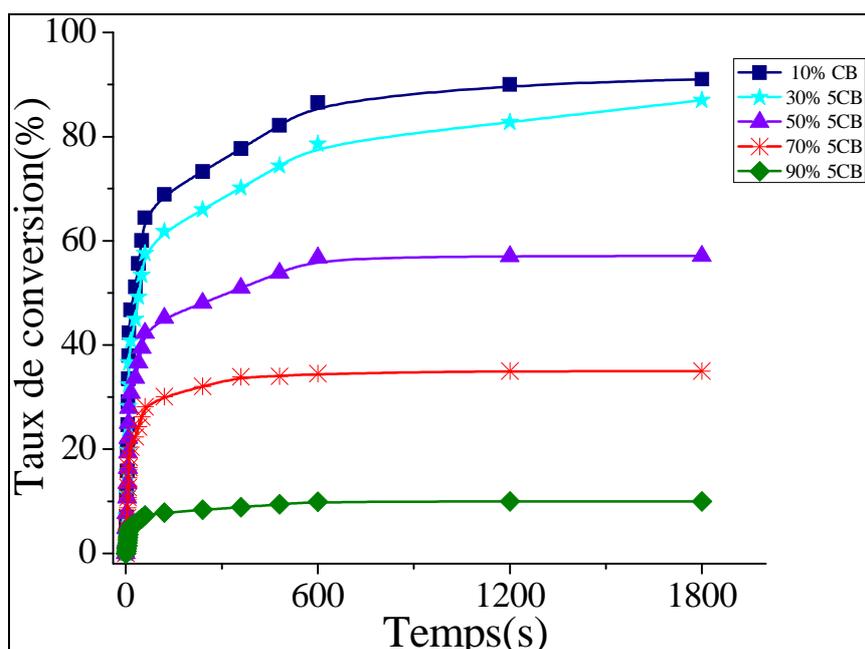


Figure III.17: Taux de conversions des différentes concentrations (% en masse) du CL en fonction du temps.

La figure III.16 nous montre la superposition des spectres à différentes concentrations de 5CB après polymérisation. On remarque que l'intensité de la bande acrylique à 1635 cm^{-1} dépend de la concentration du cristal liquide dans le mélange. Ainsi pour les faibles concentrations la polymérisation est complète au bout de 30

min, par contre nous obtenons de faible taux de conversion pour les concentrations plus élevées.

La figure III.17 nous montre d'une façon plus explicite, la dépendance entre le taux de conversion et la concentration du CL. Ainsi nous concluons que plus la concentration en CL est élevée plus le taux de conversion est faible.

3. Diagramme de phases

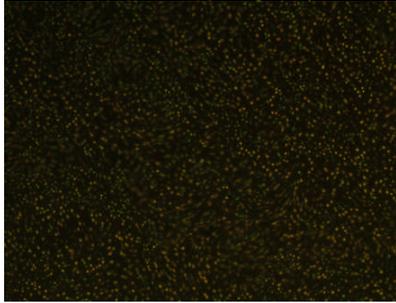
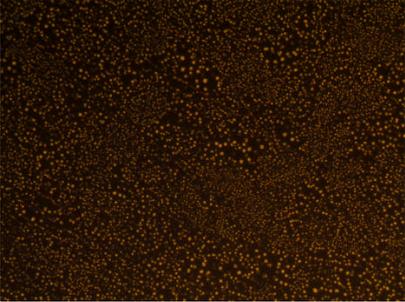
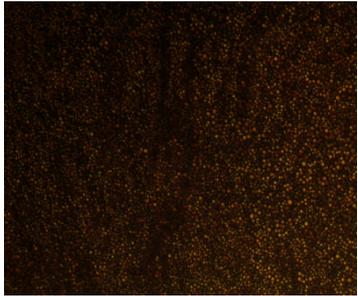
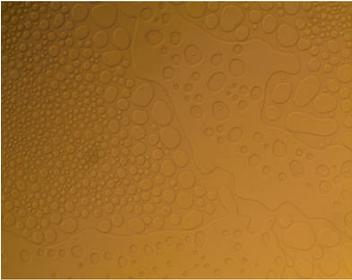
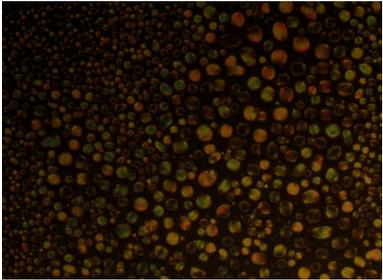
Une caractérisation a été faite par la microscopie optique à lumière polarisée « **MOP** ». Les mélanges EHA/Darocur/5CB, sont irradiés sous UV pendant 30min. Les photographies ci-dessous représentent la morphologie de ce système à différentes températures. Elles permettent ainsi de déterminer les différentes températures de transitions pour différentes concentrations en CL.

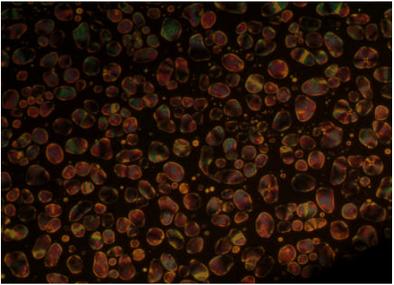
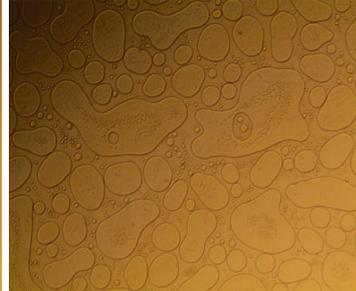
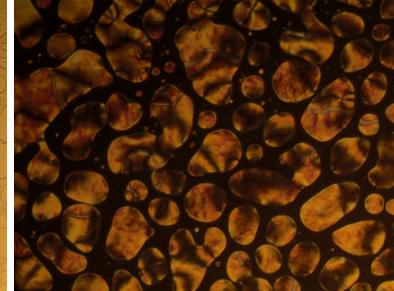
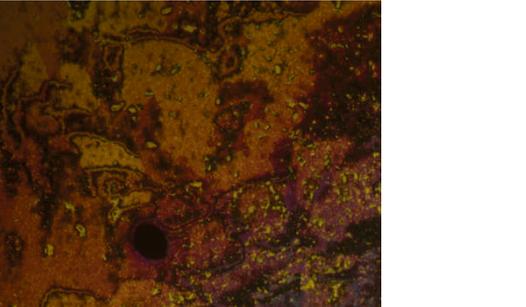
T_I : température du mélange isotrope.

T_{I+I} : température du mélange polymère isotrope + le CL isotrope.

T_{NI} : température de transition nématique-isotrope du cristal liquide.

% massique du 5CB 0%	 T=15,9 °C
30%	 T=42 °C

40%			
	$T_I=22,5^{\circ}\text{C}$	$T_{NI}=20,1^{\circ}\text{C}$	
50%			
	$T_I=32^{\circ}\text{C}$	$T_{NI}=27^{\circ}\text{C}$	
60%			
	$T_I=53,3^{\circ}\text{C}$	$T_{I+I}=32,1^{\circ}\text{C}$	$T_{NI}=29,9^{\circ}\text{C}$
70%			
	$T_I=61^{\circ}\text{C}$	$T_{I+I}=32,2^{\circ}\text{C}$	$T_{NI}=30,7^{\circ}\text{C}$

80%			
	$T_I=66^{\circ}\text{C}$	$T_{I+I}=33,5^{\circ}\text{C}$	$T_{NI}=30,8^{\circ}\text{C}$
90%			
	$T_I=60,9^{\circ}\text{C}$	$T_{I+I}=33,7^{\circ}\text{C}$	$T_{NI}=31,5^{\circ}\text{C}$
100%			
	$T_I=37,2^{\circ}\text{C}$		$T_{NI}=36^{\circ}\text{C}$

En balayant un intervalle de 10 à 80⁰ C, nous avons une seule phase homogène isotrope pour les concentrations allant de 0 à 30% en CL.

Entre 40 % et 50% une phase nématique apparaît en plus de la phase isotrope. Pour les compositions allant de 60% à 90% en CL, nous observons trois phases : isotrope – isotrope+isotrope – nématique. Ces photos nous permettent d'établir un diagramme de phases, en considérant la variation de la température en fonction de la concentration massique du CL.

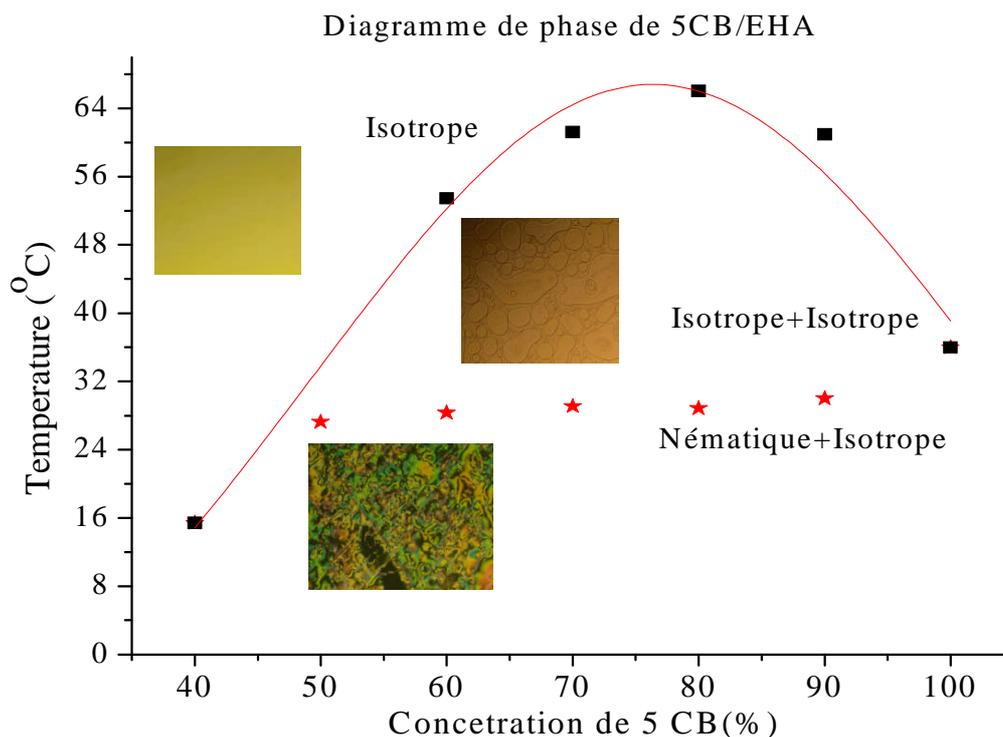


Figure III.18: Diagramme de phases du 5CB/EHA

La figure 3.18 présente le diagramme de phases du système EHA/5CB irradié, il montre une forme dissymétrique du type UCST avec trois régions distinctes. Si nous suivons le chauffage du mélange à 60% en CL, nous remarquons qu'au dessous de la température de transition nématique –isotrope le mélange forme une phase hétérogène.

Dans ce dernier, il existe deux phases en équilibre : une phase en polymère isotrope coexistant avec le CL nématique pur. Si nous élevons la température le cristal liquide devient isotrope une région biphasique (isotrope + isotrope) est observée. Dans la partie supérieure du diagramme de phases (au dessus de la température critique), le système montre une phase homogène isotrope.

Conclusion générale

Ce travail représente l'étude cinétique de polymérisation des systèmes acryliques acrylate de n-butyle, acrylate de 2 éthylhexyle en absence et en présence d'un cristal liquide, élaboré par séparation de phase induite par polymérisation sous rayonnement UV pour des nombreuses applications dans l'industrie, domaine médical, domaine électro-optique, etc...

Afin de réaliser cette étude, nous avons utilisé des mélanges initiaux homogènes constitués de différents monomères acryliques et d'un cristal liquide nématique.

Ce manuscrit présente deux étapes. La première consiste à déterminer le taux de conversion de polymérisation des monomères acryliques (ABu, EHA, BMA et HEMA) élaborés en absence du cristal liquide. Pour cela nous avons considéré l'élaboration de deux types de polymères linéaire et réticulé.

La deuxième étape est l'élaboration d'un matériau composite (EHA/5CB) irradié sous UV pour lequel la cinétique de polymérisation a été suivie pour différentes concentrations en CL. Pour ce même composite un diagramme de phases a été réalisé. Pour les systèmes (monomère acrylique/Darocur), (monomère acrylique /Darocur/HDDA) et (EHA/Darocur/5CB) élaborés par rayonnement UV, nous avons retenu que :

- La polymérisation est rapide pour tous les monomères acryliques en absence du cristal liquide aussi bien dans le cas des polymères linéaires que dans le cas des polymères réticulés. Cependant la présence du cristal liquide freine cette polymérisation ainsi plus la concentration en CL est élevée plus le taux de conversion est faible. Dans ce cas le cristal liquide joue un rôle primordial puisqu'il agit à la fois sur la vitesse de polymérisation et le taux de conversion il se comporte comme un diluant.

Conclusion générale

- Aussi l'étude morphologique du système (EHA/Darocur/5CB) irradiés a mis en évidence les transitions de phases en balayant un large intervalle de température pour différentes concentrations. Ainsi un diagramme de phases a été réalisé et a permis de montrer que pour les compositions comprises entre 60% et 90% en CL par exemple, trois phases: isotrope – isotrope+isotrope – isotrope + nématique.

Comme perspectives les autres systèmes peuvent être étudiés en présence du cristal liquide afin de relier la structure d'un monomère acrylique à sa réactivité en polymérisation radicalaire.

Références bibliographiques

- [1]. Prost, J, The Physics of Liquid Crystals, Oxford, Oxford University Press, (1993) (ISBN 0-19-852024-7).
- [2]. O. Wichterle, D. Lim, Nature 185,117 (1960).
- [3]. A. Sheena, B. Sean, I. Kazuhiko, G.E. Anthony, Biomaterials 26, 4767 (2005).
- [4]. P. Weiss La chimie des polymères Société Francophone de Biomatériaux Dentaires. Université Médicale Virtuelle Francophone (2010).
- [5]. U. Maschke, X. Coqueret, C. Loucheux, J. Appl. Polym. Sci. 56, 12, 1547-1555 (1995).
- [6]. www.sigmaaldrich.com/.../photoinitiators.pdf.
- [7]. http://www.photonpolymers.com/index.php?Itemid=36&id=27&option=com_content&task=view.
- [8]. A. Bouriche. Thèse de magister de l'Université de Tlemcen (2012).
- [9]. C. Pujolle-Robic, Thèse de l'Université de Paris XI ORSAY (2002).
- [10]. M. Mucha, Prog. Polym. Sci. 28, 845(2003).
- [11]. B.G.Wu, J.L. West, J.W. Doane, J.Appl.Phys. 62, 3925 (1987).
- [12]. J.L.West, Mol. Cryst. Liq. Cryst . 157, 427(1988).
- [13]. N.A.Vaz, G.W. Smith.G. P. Montgomery Mol. Cryst. Liq. Cryst 146 (1987).
- [14]. G. John, M. Morita, Macromolecules, 32, 185-1858 (1999).
- [15]. F.Z Abdoune, Thèse de doctorat de l'Université de Tlemcen (2006).
- [16]. R. Hadji, Thèse de doctorat de l'Université de Lille 1 (2008).
- [17]. F. Benmouna et al., J. Polym. Sci.B 37, 1841(1999).

