

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAÏD DE TLEMCEM
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

M^{elle}. Wissam GHORZI

Sur le Thème

**Elaboration d'un réseau de polymère acrylique par photo polymérisation
UV : caractérisation par spectroscopie infrarouge, et suivi de la cinétique de
gonflement dans des solvants**

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

Présidente:	M ^{me} F.Z.ABDOUNE	Maître de Conférences
Encadreur:	M ^r T. BOUCHAOUR	Professeur
Examineur:	M ^r S.M. CHABANE SARI	Maître de Conférences

REMERCIEMENTS

*Au nom de Dieu Le Clément et Le Miséricordieux Louange à
ALLAH le Tout -puissant*

*Je remercie le bon Dieu de m'avoir donné beaucoup de force et de patience
pour mener à bien ce travail de thèse de master.*

*Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Recherche sur les
Macromolécules sous la direction de Monsieur T. BOUCHAOUR,
Professeur à l'Université de Tlemcen. Je tiens à lui exprimer ma profonde
gratitude pour sa modestie, son suivi et ses orientations au cours de
l'élaboration de ce travail.*

*Mes vifs remerciements à Madame F.Z.ABDOUNE, Maître de Conférences
à l'Université de Tlemcen qui a bien voulu accepter de présider le jury de
ce mémoire. Un grand merci pour sa gentillesse ainsi que sa grande
disponibilité.*

*Ma respectueuse reconnaissance va également à Monsieur
S.M.CHAABANE SARI, Maître de Conférences à l'Université de Tlemcen
pour avoir accepté d'examiner ce travail.*

*Je remercie toutes les personnes qui de près ou de loin m'ont aidée et
encouragée au cours de la réalisation de ce mémoire. Je leur exprime ma
profonde sympathie et leur souhaite beaucoup de bien.*

DEDICACES

Je dédie ce travail à :

*Mes très chers parents qui ont sacrifié leurs vies
pour donner sens à la mienne*

Mes deux sœurs, et mes deux frères

Ma belle sœur

Mon fiancé

Ma nièce Asma

Mes deux neveux Imad et Abdelilah

Ma chère amie Sihem

A tous mes oncles, tantes et cousins (es)

*Merci aussi à tous mes collègues et amis pour leurs
encouragements*

A Tous ceux qui me sont chers.

GHORZI Wissam

Avant-Propos

Le travail de mémoire de master a été réalisé dans le Laboratoire de Recherche sur les Macromolécules du Département de Physique à la Faculté des Sciences de l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen.

Que tous les membres du laboratoire responsable, chercheurs et personnel de soutien du laboratoire reçoivent ma reconnaissance et ma gratitude.

Un grand remerciement pour Sid Ahmed Technicien du laboratoire pour toute l'aide et sa disponibilité lors de la préparation des échantillons et de leurs caractérisations notamment par la technique de la spectroscopie FTIR à ATR.

Sommaire

Introduction générale	1
Références.....	4
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
I. INTRODUCTION.....	5
II. Polymères.....	5
II.1. Rappels sur les polymères.....	5
II.2. Synthèse des polymères.....	6
❖ La Polycondensation.....	8
❖ La polymérisation en chaîne.....	8
III. Réseaux de polymères.....	8
III.1. Réticulation.....	8
III.2. Taux de réticulation.....	9
III.3. Réseaux réticulés.....	9
IV. Gels.....	10
V. Généralités sur la photopolymérisation radicalaire.....	11
V.1. Composition d'une formulation photo-polymérisable.....	11
V.2. Principe de la photopolymérisation radicalaire.....	11
V.3. Mécanismes réactionnels.....	12
VI. Les colorants.....	12
VI.1. Définition d'un colorant.....	13

SOMMAIRE

VI.2. Classification des colorants.....	13
VI.3. Xanthènes.....	14
VII. Les amines.....	18
VII.1. Définition.....	18
VII.2. Triéthanolamine.....	18
VIII. Notions sur la solubilité et le paramètre de solubilité.....	19
VIII. 1. Généralités sur la solubilité.....	19
VIII.2 Généralités sur les paramètres de solubilité.....	20
Références bibliographiques.....	23

CHAPITRE II : Elaboration des réseaux de polymères acryliques

I. Introduction.....	25
II. Matériaux utilisés.....	25
II.1. Monomère.....	25
II.2. photoamorceur.....	26
II.3. Dispositif expérimental et source UV utilisé lors de l'étude.....	26
III. Elaboration des réseaux de polymères.....	29
IV. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF).....	30
IV.1. Introduction.....	30
IV.2. Principe.....	30
IV.3. Spectre infrarouge du monomère.....	32
IV. Analyse des spectres IRTF.....	34

SOMMAIRE

V. Suivi de la cinétique de la polymérisation.....	34
VI. Interprétation des résultats.....	41
Références bibliographiques.....	43

CHAPITRE III : Etude de gonflement des Réseaux

I. Introduction.....	44
II. Méthodologie.....	44
III. Résultats et interprétations.....	45
IV. Etude du dégonflement du réseau (PolyTPGDA).....	49
V. Etude de la Solubilité.....	50
V.1. Méthode de détermination de FEDORS.....	50
V.2. Calculs des paramètres de solubilités des différents systèmes.....	50
V. 3. Solubilité « S ».....	56
Références bibliographiques.....	58
Conclusion et perspectives.....	59



INTRODUCTION

GÉNÉRALE



INTRODUCTION GENERALE

Le terme de macromolécule ou molécule géante (polymère), est apparu dans la littérature en 1920. Il est dû à H. Staudinger, qui fut le premier à admettre l'existence de macromolécules linéaires dont la masse molaire est supérieure à 10.000g/mole (10Kg/mole). Cette découverte a été le point de départ de nombreuses études sur de nouveaux matériaux combinant à la fois : souplesse, légèreté et résistance, ce sont les polymères ^[1].

L'énergie d'activation nécessaire pour induire les réactions chimiques peut être apportée soit sous forme de chaleur, soit sous forme de rayonnement (lumière, faisceau d'électrons, microondes...).

Alors que le chimiste sait maîtriser depuis longtemps les réactions chimiques par voie thermique, l'utilisation des réactions induites par une source lumineuse n'est apparue qu'au cours de la deuxième moitié du XX^{ème} siècle. Désormais, grâce à l'essor technologique des sources lumineuses, les procédés par voie photochimique ont acquis une grande importance ^[2].

Les réactions de polymérisation qui nécessitent cette énergie d'activation présentent généralement l'avantage de transformer un mélange liquide (monomères) en un matériau solide (polymères) en quelques fractions de seconde seulement ^[3].

Le principe d'une réaction de photopolymérisation consiste à produire les espèces actives pour amorcer la polymérisation des monomères considérés en exposant la formulation à un rayonnement lumineux. La nature de ces espèces actives dépend directement de la fonctionnalité du monomère (acrylique, vinylique ou époxy par

Introduction générale

exemple). La création de ces espèces actives (radicaux libres, cations ...) n'a pas lieu par excitation directe du monomère mais par l'intermédiaire d'un additif contenu dans la formulation photosensible : le photo-amorceur (ou plus généralement le système photo-amorceur s'il y'a plusieurs composants).

L'étude cinétique de la polymérisation a été réalisée en suivant la transformation de la solution réactive liquide (contenant les monomères, photoamorceur...) par spectroscopie infrarouge et ceci jusqu'à l'obtention de la résine. L'influence de divers paramètres sur la polymérisation est mise en évidence, comme la température par exemple.

Une étude bibliographique récente nous a permis de trouver que les colorants de la famille des Xanthènes comme : l'Erythrosine, le Rose de Bengale, l'Eosine en présence de donneurs de protons tels que les amines tertiaires : Triéthanolamine (TEOA), Triéthylamine (TEA), peuvent s'avérer comme des photo-initiateurs efficaces pour la polymérisation radicalaire des monomères d'acrylates en solution aqueuse sous une atmosphère d'air ambiante (pas d'azote) ^[4], ou l'amine tertiaire est utilisée comme oxydant et le colorant agit comme un agent réducteur.

Le manuscrit s'articule autour de trois chapitres dont le contenu est résumé ci-dessous :

- ◆ le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique dans laquelle on présente en premier lieu des généralités sur les polymères, leurs synthèses. En second lieu on présente une généralité sur la photopolymérisation radicalaire, et enfin une généralité sur les colorants et plus particulièrement la famille des Xanthènes.

◆ Le deuxième chapitre décrit la synthèse de réseaux de polymères poly (Tri-Propylène Glycol Diacrylate) par une technique de photo-polymérisation par Rayonnement UV et le suivi de la cinétique de la réaction de photo-polymérisation UV du système polymérique étudié effectué par la spectroscopie infrarouge à FTIR. On calcule pour cela le taux de conversion des groupements chimiques réactifs des monomères à partir des aires des pics obtenus dans les spectres déterminés par l'analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier.

◆ Le troisième chapitre représente une caractérisation des systèmes élaborés par l'étude de la cinétique de gonflement de ces réseaux polymériques, ainsi que les calculs des paramètres de solubilité et de la solubilité.

Enfin on termine notre travail par une conclusion générale, qui récapitule succinctement les différents travaux entrepris dans ce manuscrit et les perspectives de travail ultérieur.

Références

- [1] O. Belaidi, *Thèse de Magister, Option : Physique des polymères*; Département de physique; UABB Tlemcen, (2007).

- [2] W. Paulus, *Int. Conf. Rad. Tech. Europe*, Barcelone, **2005**, www.radtecheurope.com.

- [3] Y. Yagci, Ledwith A., *J. of Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1987**, 26, 1911.

- [4] S. Hamri, *Thèse de Doctorat, Option : Physique des polymères*; Département de physique Université de Tlemcen (2013).



CHAPITRE I

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE



I. INTRODUCTION :

Les polymères sont constitués de longues chaînes formées d'unités de monomères liées par covalence. La relation entre les propriétés physiques de ces matériaux et leur structures moléculaires est d'une importance extrême : la découverte des longues chaînes polymériques et la définition précise de leur structure ont donné naissance à une science nouvelle, orientée à la fois vers la synthèse de nouvelles macromolécules pour la chimie organique et vers des recherches théoriques pour une meilleure compréhension des propriétés de ces nouveaux matériaux.

La polymérisation photoamorcée 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].

II. Polymères :

II.1. Rappels sur les polymères :

Les polymères représentent une classe de matériaux de plus en plus importante. Ils concurrencent les matériaux traditionnels, métaux et matériaux minéraux, grâce à :

- leur faible densité alliée à des propriétés thermomécaniques de plus en plus élaborées;
- leurs propriétés très spécifiques (cas des polymères fonctionnels) ;

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- leur possibilité de recyclage, au moins en ce qui concerne les matières thermoplastiques.

Les polymères sont des matériaux composés de très longues chaînes (macromolécules), elles-mêmes formées de molécules élémentaires (monomères) assemblées entre elles. Ces chaînes sont principalement constituées d'atomes de carbone sur lesquels sont fixés des éléments comme l'hydrogène ou l'oxygène. D'autres éléments, notamment le chlore, l'azote ou le fluor, peuvent encore intervenir dans la composition de la chaîne.

Trois grandes familles de polymères peuvent être distinguées : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

a) Les Thermoplastiques :

Sous l'effet de la chaleur, les chaînes de ces polymères glissent les unes par rapport aux autres. Le polymère se ramollit, peut se déformer et être mis en forme. Après refroidissement, la forme donnée est figée. Sous l'action de la chaleur le polymère redevient malléable et peut être remis en forme ^[2].

b) Les Thermodurcissables :

Les Thermodurcissables ou thermodurs sont des matières réticulées (macromolécules tridimensionnelles). Au cours de leur transformation la structure finale des macromolécules est obtenue par des réactions chimiques irréversibles.

c) Les Elastomères :

Les élastomères sont des matières réticulées d'une manière incomplète. Le degré de réticulation est faible à la différence des thermodurcissables. Les pontages permettent aux macromolécules de revenir en place plus ou moins rapidement après une déformation sous contraintes. C'est la propriété fondamentale des élastomères ^[3].

Ces polymères sont caractérisés par leurs propriétés mécaniques, thermiques, optiques intéressantes et variés, leur domaine d'application est très vaste et ils remplacent de plus en plus les matériaux classiques.

II.2. Synthèse des polymères:

On distingue deux grandes catégories de réactions chimiques permettant la préparation des polymères ^[4] :

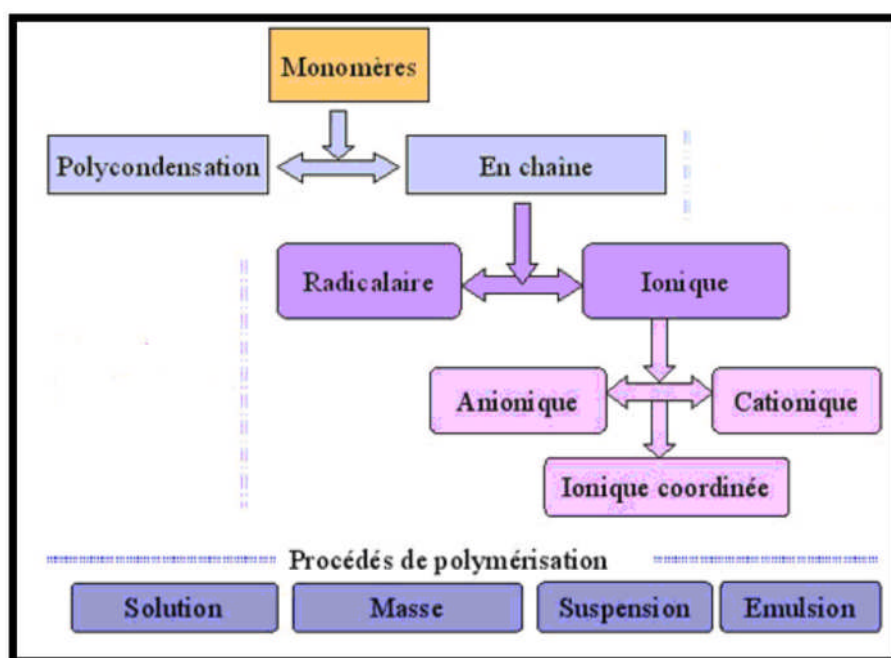


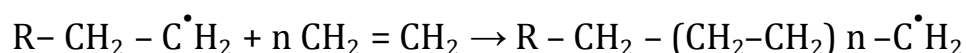
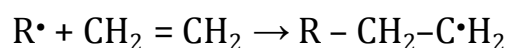
Figure I.1 : Voies, types et procédés de polymérisation ^[5]

- La polymérisation en chaîne, pour produire par exemple le polyéthylène, le polystyrène, le polypropylène.
- La polycondensation (polymérisation par étapes, pour produire par exemple le PET (Polyéthylène téréphtalate)).

❖ **La Polycondensation :** également appelée polymérisation par étapes, ou l'édification des macromolécules est réalisée à partir de monomère di-ou plurifonctionnel. La chaîne se forme par l'intermédiaire de réactions de condensation successives entre groupement fonctionnels portés par les molécules de monomère et par les molécules de polymère en formation ^[3].



❖ **La polymérisation en chaîne :** Une réaction de polymérisation en chaîne, est une réaction conduisant à la formation de polymères par additions successives de monomères sur une extrémité active de la chaîne macromoléculaire (centre actif noté *).



III. Réseaux de polymères :

III.1. Réticulation:

C'est le branchement de chaînes de polymères entre elles par des ponts ou liaisons chimiques, sous l'action par exemple de radiations, afin de constituer un réseau de masse moléculaire plus élevée et présentant des propriétés physico-chimiques différentes du polymère initial, par exemple l'insolubilité dans les solvants et passage, pour une résine thermodurcissable, d'un état pâteux à un état solide. La réticulation est l'aboutissement de la polymérisation et représente un processus irréversible ^[6].

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

Le polymère passe alors d'un état pâteux (viscoélastique) à un état solide, rigide, élastique et infusible. Le gel correspond au début de la réticulation.

III.2. Taux de réticulation :

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

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

III.3. Réseaux réticulés :

Les réseaux de polymères tridimensionnels sont formés essentiellement par photo- polymérisation de monomères multifonctionnels Figure (I.2); dans le cas de monomère difonctionnel il est nécessaire d'ajouter un agent réticulant. Ces réseaux sont totalement insolubles dans les solvants organiques et présentent un faible taux de gonflement si leur degré de réticulation est élevé. Ils présentent une bonne tenue thermique et ne commencent à se décomposer qu'à des températures supérieures à 400°C. Le comportement viscoélastique des polymères photo- réticulés dépend principalement de la structure chimique, de la fonctionnalité, de la masse moléculaire et de la concentration des divers constituants, ainsi que des conditions d'irradiation et du taux de polymérisation.

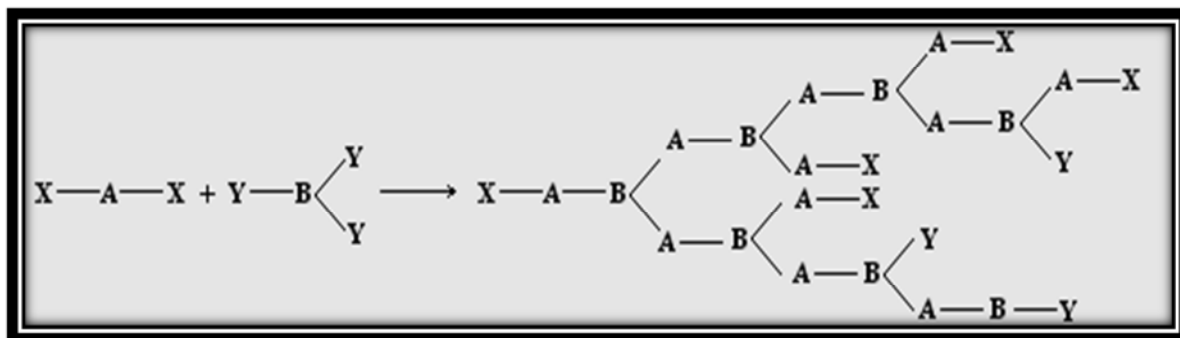


Figure I.2 : Formation d'un réseau tridimensionnel à partir de monomères bi fonctionnels et tridimensionnels.

IV. Gels :

Les gels sont des réseaux de polymères enchevêtrés (réticulés) gonflés avec un liquide. La souplesse, l'élasticité et la capacité d'absorber un fluide les rendent des matériaux uniques. Dans un état sec, le gel est un matériau solide. Cependant, il gonfle et atteint l'équilibre de gonflement quand un solvant est ajouté. Les molécules du solvant sont emprisonnées dans le gel ^[7].

Les propriétés du gel, y compris son équilibre et aspects dynamiques, sont définies par l'interaction entre le polymère et le liquide. Une des propriétés très importantes pour les gels, est leur capacité de subir un changement brusque de volumes suivant les conditions extérieurs où ils se trouvent. Ils se rétrécissent ou gonflent jusqu'à 1000 fois leur volume original, c'est le cas par exemple des gels super absorbants des couches culottes. Une autre application très importante des gels est la fabrication des muscles artificiels ^[8].

V. Généralités sur la photopolymérisation radicalaire :

V.1. Composition d'une formulation photo-polymérisable :

Le traitement par irradiation sous UV est devenu une technologie très répandue qui a trouvé plusieurs applications industrielles grâce à ses nombreux avantages [9].

Pour un procédé de séchage sous UV, une formulation est essentiellement constituée des deux composés chimiques de base suivants :

- une résine macromoléculaire portant une ou plusieurs fonctions réactives qui, en polymérisant, donne naissance à un réseau polymère tridimensionnel.
- un photoamorceur qui, sous l'action du rayonnement UV, génère des centres actifs vis-à-vis du groupement fonctionnel de la résine.

V.2. Principe de la photopolymérisation radicalaire :

La photopolymérisation démarre suite à l'irradiation d'une formulation contenant un système photoamorceur mélangé à des monomères ou oligomères. Il en résulte la formation d'un polymère.

L'ensemble du processus peut être représenté schématiquement comme dans le schéma 1.

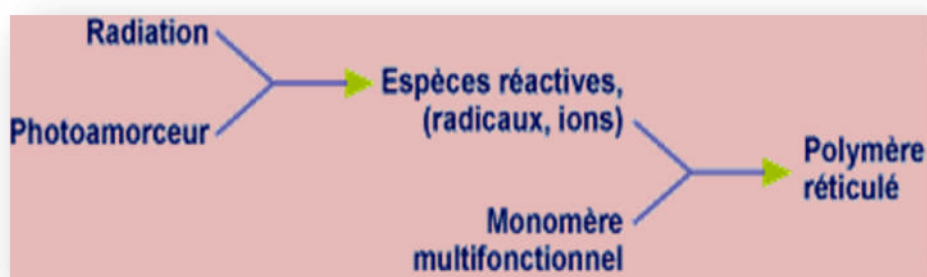
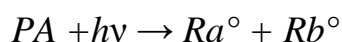


Schéma1. Représentation schématique du processus de photopolymérisation

V.3. Mécanismes réactionnels ^[10]:

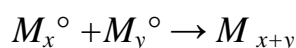
Sous l'action des UV, le photo-amorceur (PA) va se décomposer pour former deux radicaux libres (Ra° et Rb°).



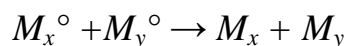
L'un des radicaux (le plus réactif) va s'associer avec une molécule de monomère par rupture d'une double liaison, et générer un nouveau radical. Celui-ci s'ajoute à une nouvelle molécule de monomère (M) pour donner lieu à un radical plus grand (M_1°), et ainsi de suite. Il s'agit de l'étape de propagation :



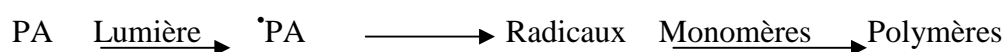
La terminaison, c'est-à-dire l'arrêt de la croissance de la chaîne de polymère, s'effectue soit par dismutation, soit par recombinaison (neutralisation de deux radicaux par formation d'une liaison covalente) :



Soit par disproportion c'est-à-dire transfert d'un proton et création d'une double liaison :



- ✓ Le schéma ci-dessous présente les grandes étapes d'une réaction de photo polymérisation.



VI. Les colorants :

VI.1. Définition d'un colorant :

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

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison π), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.)^[11].

Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde ^[12].

VI.2. Classification des colorants ^[13]:

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

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

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

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

En plus de la classification des colorants selon leur origine (naturels ou synthétiques), Les colorants sont classés en fonction de leur utilisation ou selon leurs structures chimiques. La classification chimique est généralement faite en fonction de noyau du composé.

Parmi les groupes de colorant les plus importants sont les colorants azoïques, qui comprennent le jaune et le rouge ; les colorants triphénylméthanes, qui comprennent le magenta (rouge violacé), le violet de méthyle; et l'indigo qui est un colorant présent dans la nature.

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

Colorants acides (anioniques)

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

Colorants basiques (cationiques)

Les colorants basiques sont des matériaux cationiques qui ont une forte affinité pour la liaison à des sites anioniques. Ils sont des sels d'amines organiques, ce qui leur

confère une bonne solubilité dans l'eau, en phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie.

Colorants réactifs

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

VI.3. Xanthènes :

Le xanthène est un composé organique tricyclique constitué d'un cycle de pyrane entouré de deux cycles benzéniques. Par extension, on appelle xanthènes les dérivés substitués du xanthène. Ces composés sont la base d'une famille de colorants comme la fluorescéine, les éosines ou les rhodamines ^[14].

Les colorants de type xanthène ont tendance à être fluorescents, brillants et varient du jaune au rose rouge-bleuté tout en passant par le rose.

Le xanthène se dissout bien dans des solvants comme le benzène, l'éther diéthylique ou le chloroforme, mais assez mal dans l'éthanol et pas du tout dans l'eau ^[15].

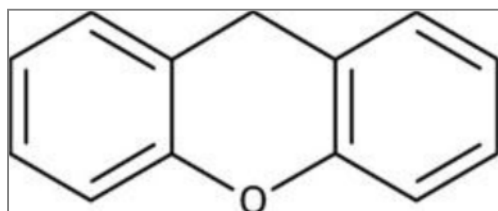


Figure I.3 : Structure chimique de la famille : Xanthène

a) Eosine :

L'Eosine est un colorant de couleur orange-rosé aux propriétés asséchantes et antiseptiques.

Il existe deux composés appelés par ce nom, interchangeables dans leur utilisation :

- L'éosine Y ou tétra-bromo-fluorescéine, dérivé tétra-bromé de la fluorescéine.
- L'éosine B en est un dérivé di-bromo-di-nitro.

L'éosine est un acide, qui est considéré pour avoir une affinité sélective pour le cytoplasme cellulaire (végétal ou animal) ; il se fixe de préférence aux molécules basiques et peut remplacer le colorant carmin pour les préparations de zoologie. On l'utilise souvent avec l'Hématoxyline qui colore bien les noyaux cellulaires. L'éosine est pour cette raison très utilisée comme colorant pour la microscopie en laboratoire, pour teindre le cytoplasme des cellules, le collagène, les fibres musculaires, les lymphocytes et les bactéries ^[16].

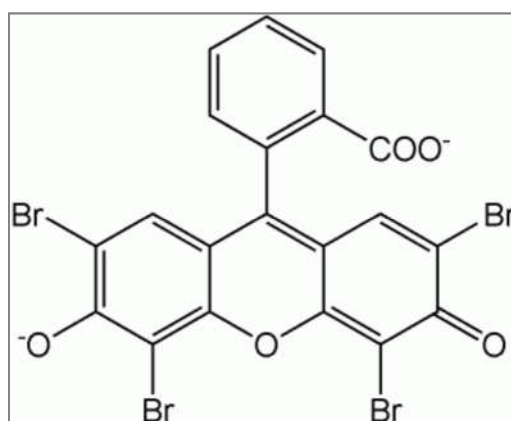


Figure I.4 : Structure chimique de l'éosine

b) Érythrosine :

L'Érythrosine est un colorant synthétique rouge à base d'iode, qui se présente sous forme de sel di sodique de l'acide 2-4-5-7-tétra-iodo-fluorescéine. Il est chimiquement proche de la fluorescéine. Il est utilisé aussi pour colorer les aliments (E127), pour teinter les préparations microscopiques et médicaments. Son pic maximum d'absorbance est de 530 nm dans l'eau. Il est très soluble dans l'eau ^[17].

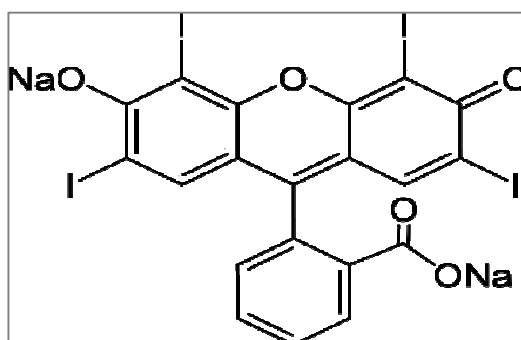


Figure I.5 : structure chimique de l'Érythrosine

c) Rose de Bengale :

Le Rose de Bengale (4-5-6-7-tétra-chloro - 2'- 4'- 5'-7'-tetra-iodo-fluorescein) est un colorant. Son sel de sodium est couramment utilisé dans les gouttes pour les yeux pour colorer les cellules endommagées de la conjonctive et de la cornée et d'identifier ainsi des dommages à l'œil. La tache est également utilisée dans la préparation de foraminifères pour l'analyse au microscope, ce qui permet la distinction entre des formes qui étaient vivantes ou mortes au moment de la collecte ^[18].

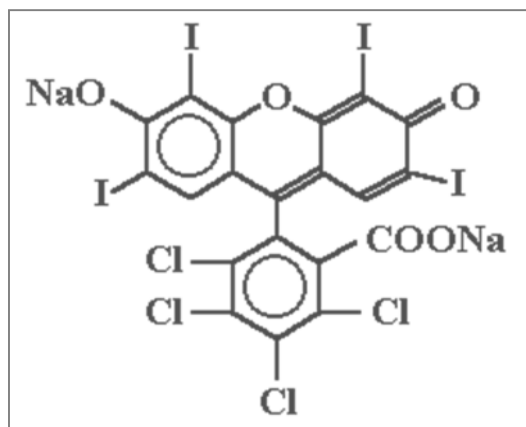


Figure I.6 : Structure chimique du Rose de Bengale

VII. Les amines :

VII.1. Définition :

Une amine est un composé organique dérivé de l'ammoniac dont certains hydrogènes ont été remplacés par un groupement carboné. Si l'un des carbones liés à l'atome d'azote fait partie d'un groupement carbonyle, la molécule appartient à la famille des amides. On trouve comme type d'amine : l'amine primaire, secondaire ou tertiaire.

VII.2. Triéthanolamine :

La Triéthanolamine est aussi connue sous le nom de trolamine, noté : TEOA ou le nom systématique : 2,2',2-nitrilotriéthanol. Sa formule brute est $C_6H_{15}NO_3$. Il s'agit d'un composé chimique organique qui est une amine tertiaire et un trialcool (voir figure I.7). Comme d'autres amines, la Triéthanolamine agit en tant que base faible due à la seule paire d'électrons sur l'atome d'azote ^[19].

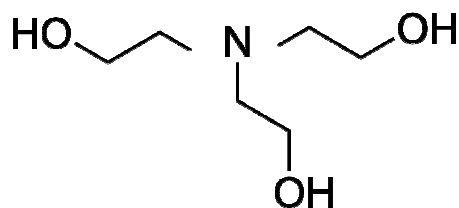


Figure I.7 : Structure chimique de la Triéthanolamine

VIII. Notions sur la solubilité et le paramètre de solubilité :

Le comportement de solubilité d'une substance inconnue nous donne souvent un indice à son identification, et le changement de la solubilité d'un matériau connu peut fournir des informations essentielles au sujet de ses caractéristiques de vieillissement. Souvent l'efficacité d'un solvant dépend de sa capacité de dissoudre en juste proportion un matériau tout en laissant d'autres matériaux inchangés. Le choix des solvants ou des mélanges de solvants pour satisfaire un tel critère est un art fin, basé sur l'expérience, l'épreuve et l'erreur, et l'intuition guidée par des principes de base.

VIII. 1. Généralités sur la solubilité :

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

La solubilité est un facteur important ; elle représente l'affinité d'un solvant pour un matériau et elle est reliée à l'énergie d'interaction entre le polymère et le solvant ^[20].

Un solvant est un liquide qui a la propriété de dissoudre, de diluer ou d'extraire d'autres substances sans les modifier chimiquement et sans lui-même se modifier.

Habituellement, les solvants ont une température de fusion faible, ils s'évaporent facilement et sont chimiquement inertes face au composé dissout.

De manière générale, plus les molécules d'un soluté interagissent avec celles d'un solvant et plus sera grande la solubilité de ce composé dans ce solvant. Pour cela les forces de cohésion intermoléculaires du soluté et du solvant doivent être du même ordre de grandeur. Sinon les molécules de solvant resteront étroitement liées entre elles et il n'y aura pas miscibilité.

VIII.2. Généralités sur les paramètres de solubilité :

Le paramètre de solubilité est une mesure des forces d'attraction entre les molécules d'une substance. Un solvant dissout bien un soluté lorsque leurs paramètres de solubilité sont identiques ou très proches ^[21].

La méthode des paramètres de solubilité a été mise au point il y'a maintenant près de quarante ans par Charles M. Hansen (membre de la Danish Academy of Technicals Sciences). Il travaillait à l'époque dans un laboratoire de recherche danois pour l'industrie des peintures et vernis.

Cette méthode est l'aboutissement d'un long travail théorique et pratique pour comprendre et expliquer un milieu difficile à modéliser, l'état liquide, qui se situe entre deux «limites»: l'état gazeux où les molécules sont très mobiles mais éloignées les unes des autres, et l'état solide où les molécules sont très proches mais pratiquement immobiles. « Des trois états usuels de la matière, gaz , liquide et solide cristallin, l'état liquide a été le dernier à être étudié quantitativement et il est encore le moins bien compris » ^[22].

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

a) Paramètres de Hildebrand :

Hildebrand a proposé une classification quantitative des forces de cohésion des liquides en rapport avec les propriétés de solubilisation sur la base de la chaleur de vaporisation. Le paramètre de solubilité le plus simple est donc le paramètre de Hildebrand [23]. Ce paramètre est représentatif de la totalité des forces de Van der Waals et donne une valeur indicative du comportement relatif de solvation d'un solvant en particulier.

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

$$C = \frac{\Delta H - RT}{V_m} \quad \text{[I-1]}$$

Où c : la densité cohésive d'énergie,
 ΔH : l'enthalpie molaire de vaporisation,
 R : la constante de gaz parfait,
 T : la température absolue de vaporisation
 V_m : le volume molaire du liquide.

En 1936, Hildebrand a proposé une définition du paramètre de solubilité (δ), comme la racine carrée de la densité cohésive d'énergie définie précédemment. Le paramètre de solubilité a donc pour unité le (MPa^{1/2}).

$$\Delta = \sqrt{c} = \sqrt{\frac{\Delta H - RT}{V_m}} \quad \text{[I-2]}$$

b) Modèle de Hansen :

Tout d'abord, un modèle à deux composantes a été proposé suite à une étude révélant l'importance des liaisons hydrogène. Ceci a amené la représentation graphique du paramètre de Hildebrand en fonction de la capacité du solvant à créer des liaisons hydrogène.

Le premier modèle à trois paramètres a été développé, en 1966, par Crowley, Teague et Lowe ^[24]. Ce modèle, représentant graphiquement la valeur du paramètre de Hildebrand δ , le moment dipolaire μ et la valeur de la liaison hydrogène γ , permettait d'obtenir une visualisation tridimensionnelle des paramètres de solubilité.

Dans la même année, Hansen a développé un nouveau modèle, aujourd'hui le plus reconnu, qui consiste à diviser le paramètre de solubilité des polymères, défini par Hildebrand, en trois composantes différentes : *dispersive* δ_d , (associée aux forces de London), *polaire* δ_p (correspondant aux interactions de Debye et de Keesom) et *hydrogène* δ_H .

Ces trois composantes sont liées au paramètre de Hildebrand, considéré comme un paramètre total δ_t , par la relation

$$\delta_t = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_H^2} \quad \text{[I-3]}$$

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

δ_d , δ_p , δ_H : paramètres de solubilités de Hansen ; (MPa^{1/2}).

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

Références bibliographiques

- [1] NGUYEN TRI Phuong, *DEA de Chimie – Physique*, Université de Haute Alsace (2004)
- [2] Documents de PlasticsEurope France, Le Diamant A, 92909 Paris La Défense Cedex.
- [3] Mainoc.free.fr/pages/Technique/plasti/categori/catego.htm
- [4] K.E. Boudraa, *Mémoire de magister*, Université de Tlemcen (2006).
- [5] Ben Romdhane H., *Les Méthodes De Synthèse Macromoléculaire*, Faculté des Sciences de Tunis Département de Chimie.
- [6] S. Hamri, *Thèse de Doctorat*, Université de Tlemcen (2013).
- [7] K. Dušek ; *Responsive Gels: volume Transitions I* ; Ed. Springer-V (1993).
- [8] P. Keller, D. L. Thomsen, J. Naciri, B. Ratna, *Proceedings du 10ème colloque Francophone sur les Cristaux Liquides*, Toulouse 18 - 21 septembre (2001).
- [9] Decker C., Special Review. *The use of UV Irradiation in polymerization*, *Polymer International*. (1998)
- [10] Feng SHI, *Thèse de doctorat*, Ecole Doctoral, Matériaux-Structure- Mécanique (2006)
- [11] S. Hamri, *Thèse de Doctorat*, Université de Tlemcen (2013).
- [12] Zhenwang L., Zhenlu C., Jianyan L, *The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism*. 15th World Conference on Non-Destructive Testing, 15-21 October (2000), Rome.
- [13] Y.H. Bendahma, *Mémoire de magister*, Université de Tlemcen (2011).

- [14] J.E. Coon, W.B. Sediawan, J.E. Auwaerter, E. McLaughlin, *J. Solution Chem.*, 17 (1988) 519.
- [15] R.C. Weast and J.G. Grasselli, « *CRC Handbook of Data on Organic Compounds* », 2nd Edition, CRC Press, Inc., Boca Raton, FL, (1989)
- [16] fr.wikipedia.org/wiki/Éosine, (mot clef : l'Éosine).
- [17] fr.wikipedia.org/wiki/Érythrosine, (mot clef: l'Érythrosine).
- [18] en.wikipedia.org/wiki/Rose_Bengale, (mot clef: le Rose de Bengale).
- [19] M. Frauenkron, J.P. Melder, G. Ruider, R. Rosbacher, H. Höke, « *Ethanolamines and Propanolamines* », Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, (2002) Wiley VCH, Weinheim.
- [20] *Properties of polymer. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive Group contributions.* D.W. van Krevelen; K. te Nijenhuis. Copyright, 2009 Elsevier B.V.
- [21] Solvants industriels. Santé, sécurité, substitution .M.Gérin. Masson, Paris, 2002.
- [22] Rhodia Recherches & Technologies. Centre de Recherches et Technologies D'Aubervilliers, Pôle Formulation et Revêtement. 2005.
- [23] A. F. M. Barton, "*Handbook of polymer-liquid interaction parameters and solubility parameters*", CRC Press: Boca Raton, FL, (1990)
- [24] C. M. Hansen, "*Hansen Solubility Parameters, a User's Handbook*", CRC Press LLC, Boca Raton, FL, (2000).



CHAPITRE II

ÉLABORATION DES RÉSEAUX DE POLYMÈRES ACRYLIQUES



I. Introduction :

L'un des objectifs de notre travail de ce mémoire de master est d'élaborer des matériaux polymériques en vue de les caractériser. Le choix des produits initiaux, leur composition et les conditions de préparation sont très importants pour l'obtention d'un matériau polymérique fiable. Plusieurs tests préliminaires d'élaboration sont effectués avant de trouver les conditions convenables pour obtenir le réseau de polymère attendu.

II. Matériaux utilisés :

II.1. Monomère :

Le monomère utilisé le Tri-Propylène Glycol Di-Acrylate (TPGDA) de structure chimique ci-dessous (figure II.1) ^[1], c'est un monomère acrylate fourni par Gray Valley (France), sa formule chimique est $C_{15} H_{24} O_6$.

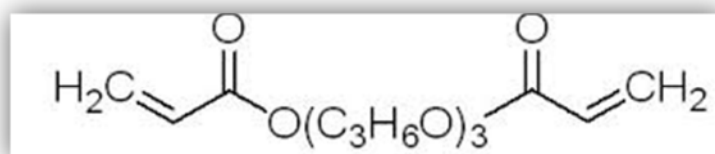


Figure II.1. Structure chimique de monomère TPGDA

Le Tri-Propylène Glycol DI -Acrylate montre une bonne flexibilité, une activité élevée de réaction ^[2]. Il contient deux groupes polymérisables acryliques par molécule, qui lui permet de former des copolymères, par exemple, les acides acryliques ou méthacryliques et leurs sels, amides, esters, acétate de vinyle et le styrène. Et d'entrer facilement dans des réactions d'addition. Il représente une matière première importante pour les synthèses chimiques. Le tableau II.1 présente quelques propriétés du Tri-Propylène Glycol Di-Acrylate (TPGDA).

Propriétés physiques	Valeurs
Point d'ébullition	109 °C à 0.3 mbar
Température de transition vitreuse	62 °C
Densité	1.04 (eau = 1)
Viscosité à 25 °C	10.5 - 15 mPa. s

Tableau II.1 : propriétés du Tri-Propylène Glycol Di-Acrylate

II.2. photoamorceur :

Le BAPO, Phényle bis (2, 4,6-triméthylbenzoyl) phosphine oxyde est un acylphosphine appelé aussi Irgacure 819 (Ciba Chemicals Specialties); le produit commercial de M= 418,48 g/mol est fourni par Aldrich avec une pureté de 97%. Il n'a pas été purifié avant utilisation. La figure II.2 représente la structure chimique du BAPO.

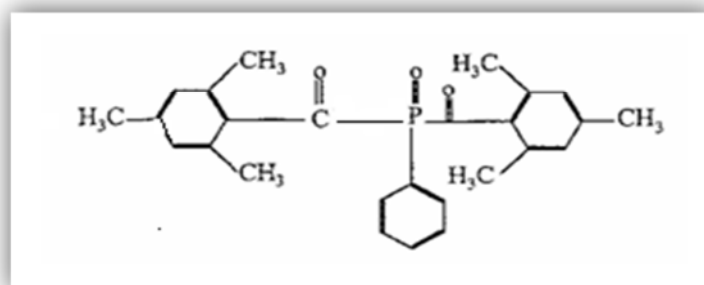
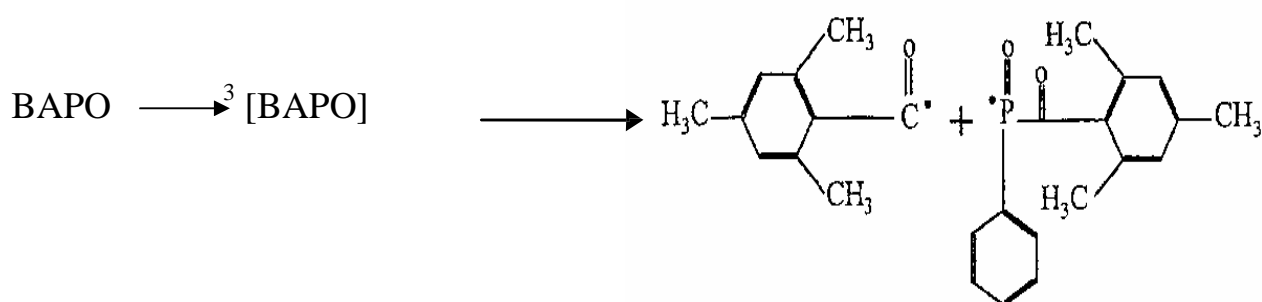


Figure II.2 : structure chimique de l'Irgacure 819.

La bande d'absorption du BAPO est décalée vers le visible. Sous l'action de la lumière, il subit une coupure homolytique avec formation d'une paire de radicaux capables d'amorcer la polymérisation ^[3].



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

Le dispositif utilisé pour la préparation des réseaux de polymères est constitué de deux éléments principaux ; le premier de ces éléments est la chambre de polymérisation ou la chambre réactionnelle. Cette chambre est en fait constituée d'un boîtier en verre ^[4].

A l'intérieur de la chambre réactionnelle, nous avons mis un porte-échantillon en téflon. Il est en fait un moule démontable composé de deux plaques de téflon, l'une pleine (plaque inférieur) et l'autre percée d'un trou de diamètre de 25 mm (plaque supérieur), assemblées l'une sur l'autre par l'intermédiaire de pinces en métal et formant ainsi un moule cylindrique permettant l'obtention d'échantillons sous forme de pastilles.



Figure II.3 : Dispositif de photopolymérisation UV



Figure II.4: Le moule en téflon

Le deuxième élément essentiel de notre dispositif UV est la source lumineuse. Nous avons utilisé dans notre étude une source lumineuse composée d'une lampe statique de type « Philips TL08 » ayant une longueur d'onde caractéristique $\lambda=365$ nm et une intensité $I_0=1.5$ mW/cm² .

Il est à noter que la chambre réactionnelle ayant une porte coulissante pour éviter tout problème d'irradiation à l'extérieur du dispositif.

III. Elaboration des réseaux de polymères :

- La première étape de la synthèse est la préparation des solutions photo réactives. Ces solutions sont composées de deux éléments qui sont : le monomère bi fonctionnel (TPGDA), et le photoamorceur BAPO.
- La préparation du mélange réactionnel se fait dans une salle à faible luminosité, car le BAPO est sensible à la lumière visible. Le mélange doit être homogène avant d'être polymérisé pour cela il est placé sous agitation mécanique (Figure II.5) pendant 12h.

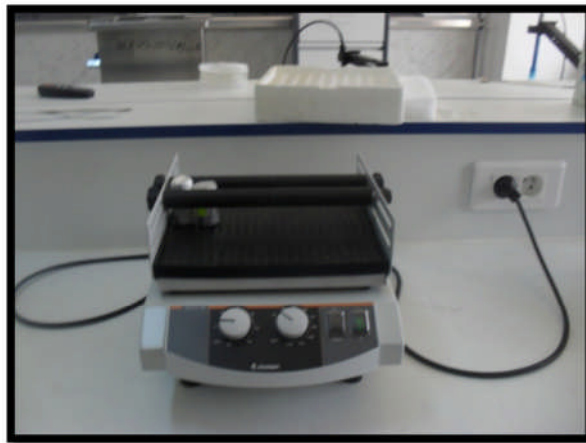


Figure II.5 : Agitateur mécanique

- Le réseau est obtenu par la photopolymérisation UV d'un mélange de monomère (di-fonctionnel), et du photoamorceur de masse totale 2g.
- L'échantillon à polymériser est exposé à une source d'irradiation UV.

Remarque :

La polymérisation se fait par voie radicalaire sous rayonnement UV. Exposé à un rayonnement de longueur d'onde spécifique. Le photo- amorceur (PA) absorbe la lumière U.V et forme des radicaux libres (R^*). Ces radicaux se combinent avec les fonctions réactives (M) du monomère pour commencer la réaction (RM^*) et produire un polymère réticulé à haut poids moléculaire (voir Chap. I).

IV. Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF) :

IV.1. Introduction :

La Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed Infra Red spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau [5].

IV.2. Principe :

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise.

Le domaine infrarouge entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} ($2.5 - 25\ \mu\text{m}$) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier (Agilent Cary 640 FTIR) qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption.

Elaboration des réseaux de polymères acryliques

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et il est dirigé sur le miroir mobile.

Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

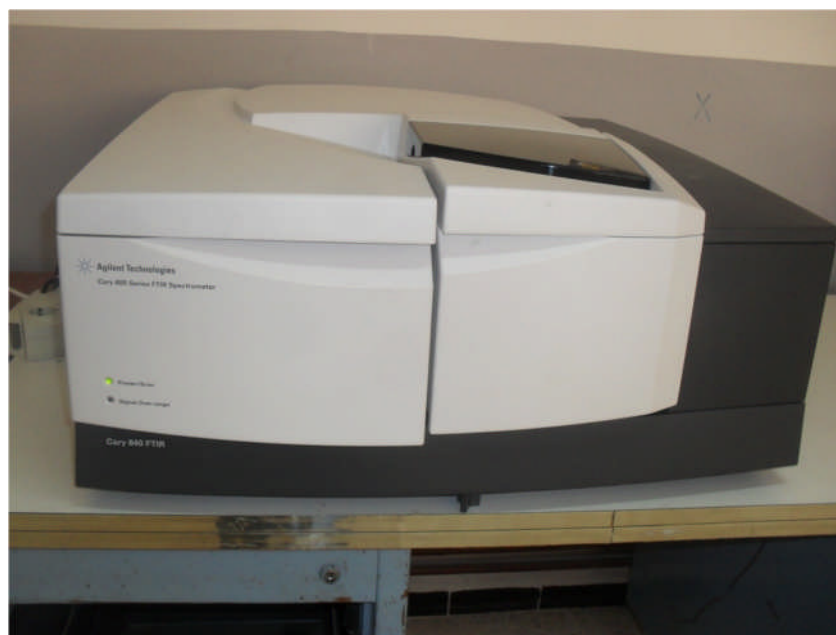


Figure II.6. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres d'absorption infrarouge (IR) ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier. La décroissance des bandes caractéristiques de la double liaison acrylate à 1637 cm^{-1} et 810 cm^{-1}

(élongation de C=C), a été suivie au cours de la polymérisation pour évaluer le taux de conversion.

IV.3. Spectre infrarouge du monomère:

Le spectre IRTF du monomère pur a été enregistré pour pouvoir attribuer les bandes d'absorbance. Dans ce cas, la cellule de mesure était constituée par le précurseur exceptionnellement confiné entre deux faces Na Cl.

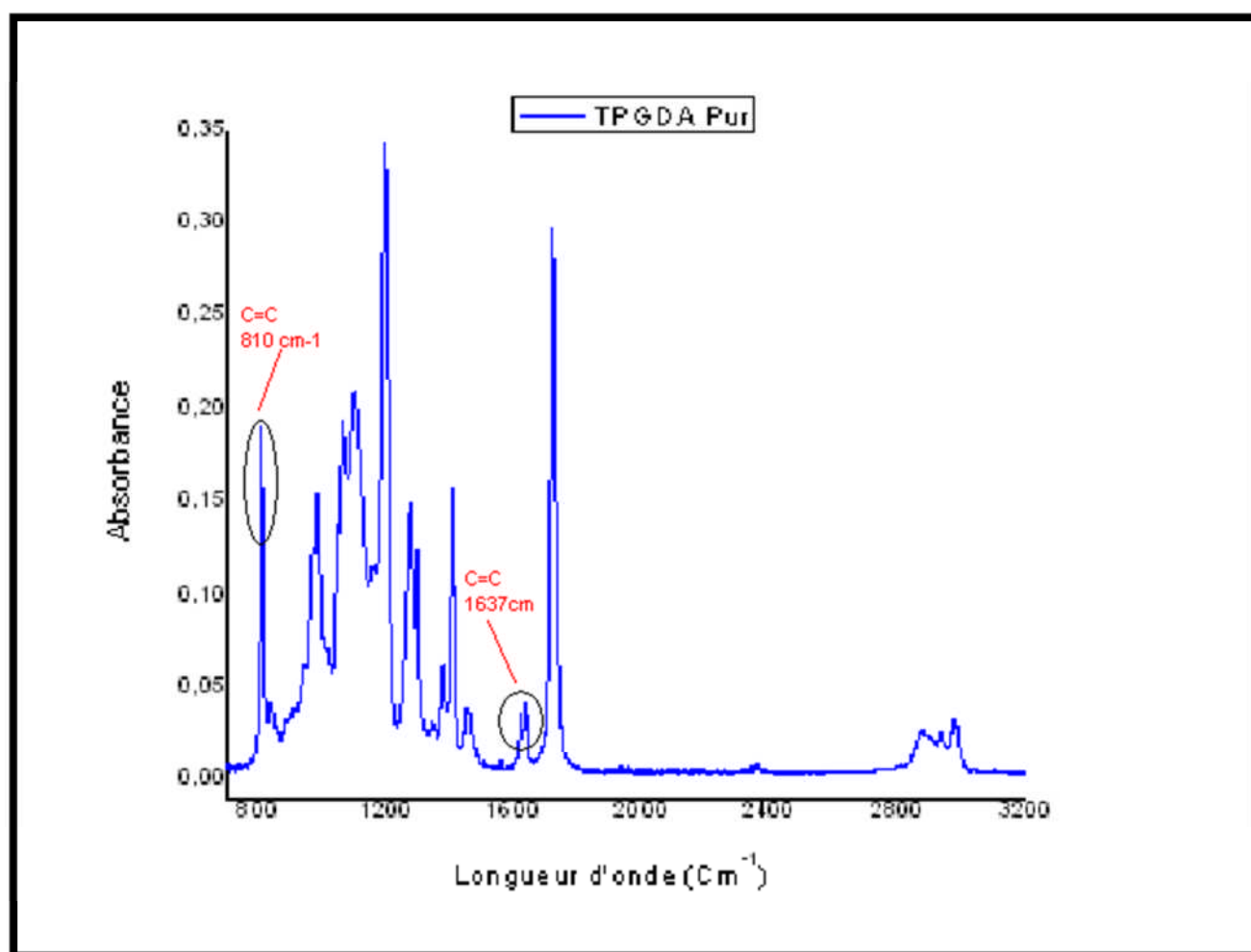


Figure II.7 : Spectre du monomère TPGDA pur.

Le spectre du TPGDA pur non irradié est reporté sur la figure (II.7). En général, dans le cas des acrylates à chaîne carbonée, on utilise souvent deux bandes d'absorption des doubles liaisons acryliques à 810 cm^{-1} et à 1637 cm^{-1} .

ν (cm ⁻¹)	Nom	Description des vibrations
2974	$\nu_{\text{asym}} \text{CH}_3$	Elongation asymétrique
2938 2867	$\nu_{\text{asym}} \text{CH}_2$ $\nu_{\text{sym}} \text{CH}_2$	Elongation asymétrique Elongation symétrique
1718	$\nu \text{C=O}$	Aliphatique élongation
1637	$\nu \text{C=C}$	Elongation de l'acrylate
1452	CH_2	Déformation dans le plan
1455	CH_3	Déformation dans le plan asymétrique
1272	C-O	Elongation du CO
1196	$\nu \text{C-C}$	Elongation du squelette carboné
810	$\nu \text{C=C}$	Elongation de l'acrylate

Tableau II.2 : L'attribution des bandes observées pour le TPGDA pur.

V. Analyse des spectres IRTF :

Cette analyse se fait par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier pour suivre la cinétique de polymérisation des systèmes préparés par rayonnement UV [6]. Pour les différents systèmes que nous avons étudiés par spectroscopie infrarouge, il est possible de suivre la disparition des bandes d'absorption des doubles liaisons acryliques à 810 et 1637 cm^{-1} .

VI. Suivi de la cinétique de la polymérisation :

➤ *TPGDA /Irgacure à température ambiante (20°C) :*

La figure II.8 représente le suivi de la cinétique de polymérisation du mélange TPGDA/0.5% Irgacure, sous rayonnement UV et sous une atmosphère d'air, en fonction de la dose d'irradiation appliquée.

L'analyse par spectroscopie infrarouge a été effectuée pendant 30 minutes. La bande d'absorption du spectromètre infrarouge est comprise entre 750 et 4000 cm^{-1} . Nous nous sommes intéressés au spectre dans la bande 750-1800 cm^{-1} pour mieux représenter les bandes d'absorption correspondantes aux doubles liaisons acryliques. En général, dans le cas des acrylates à chaîne carbonée, on observe deux bandes d'absorption de la double liaison acrylique à 810 et 1637 cm^{-1} .

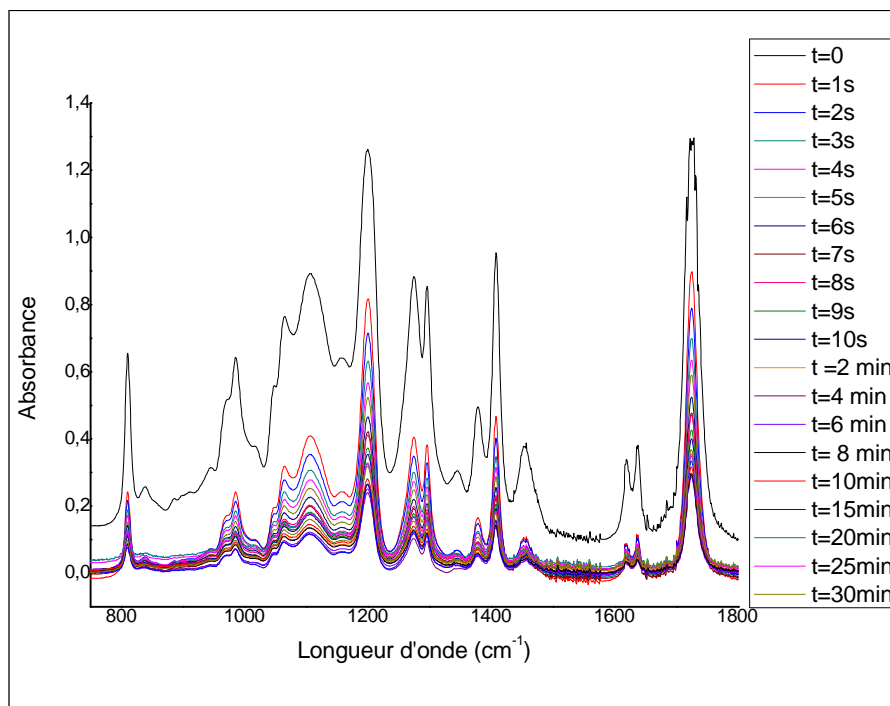


Figure II.8 : Spectres infrarouges de la cinétique de polymérisation du mélange de TPGDA/0.5% Irgacure dans la bande 750-1800 cm^{-1} en fonction du temps

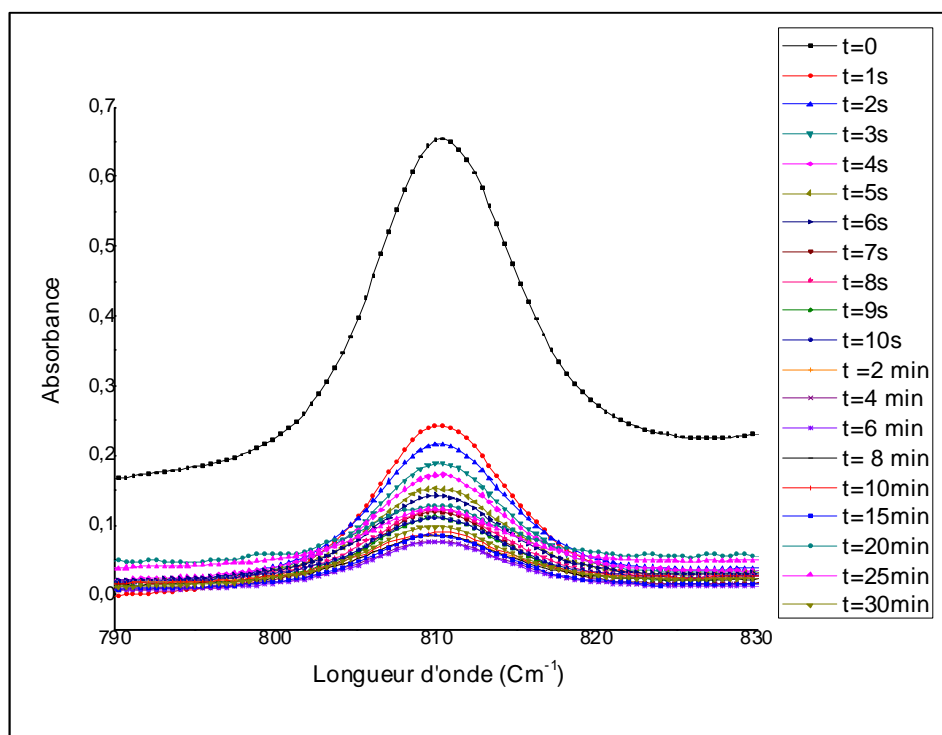


Figure II.9 : Spectres IR de mélange TPGDA / Irgacure (810cm^{-1}) en fonction du temps à $T=20^\circ\text{C}$

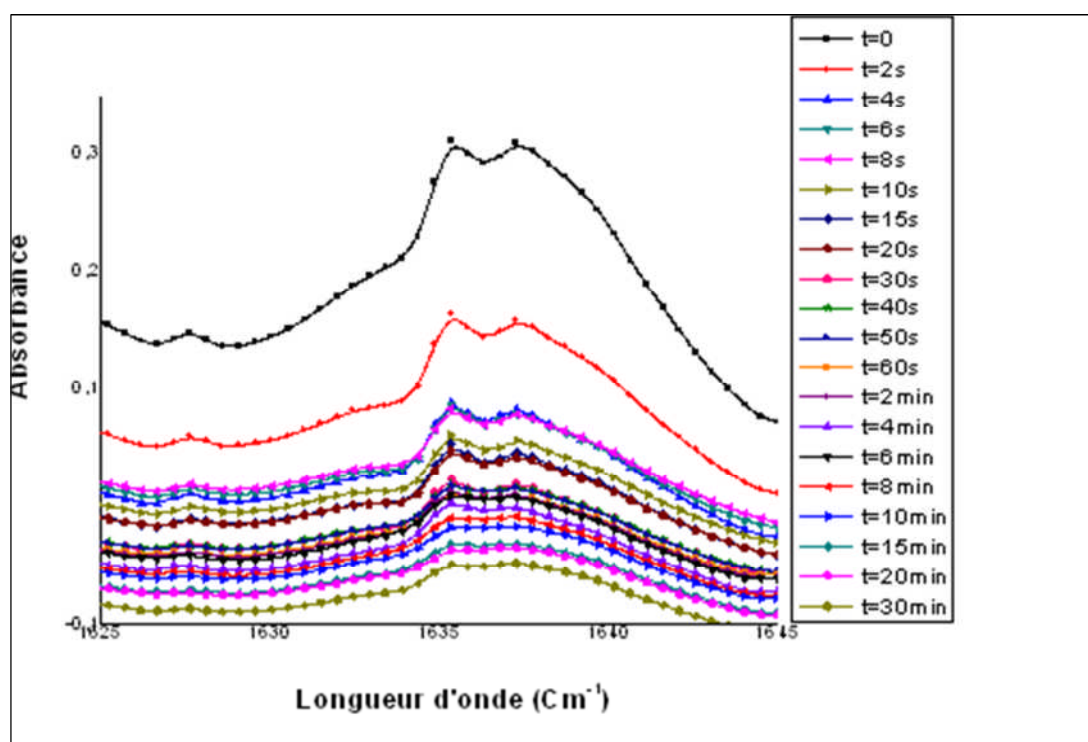


Figure II.10 : Spectres IR de mélange TPGDA / Irgacure (1637cm⁻¹) en fonction du temps à T=20°C

Les figures (II.9) – (II.10) représentent les spectres infrarouge correspondant au mélange TPGDA/0.5%Irgacure avant et après polymérisation pour les nombres d'onde 810- 1637cm⁻¹.

Un agrandissement montre le pic à 810 cm⁻¹ utilisé pour le calcul de la conversion en doubles liaisons acryliques. Il apparaît clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement UV, ce qui explique la progression de la conversion du système analysé en réseau au bout de 30 minutes. La faible amplitude du pic observé correspond à t = 30 minutes, indiquant qu'il reste une quantité infime de monomères et d'oligomères restant à l'état liquide

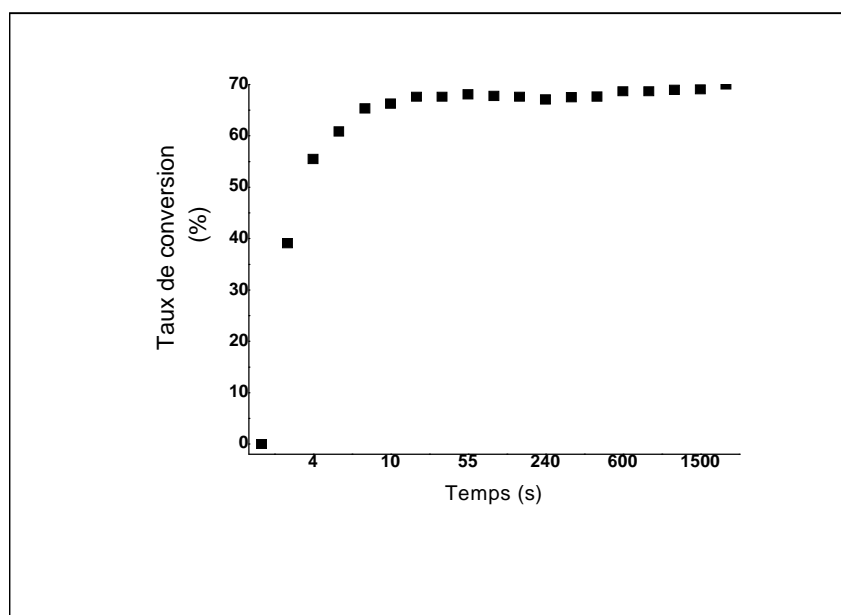


Figure II.11 : Taux de conversion de système TPGDA/Irgacure en fonction du temps à température ambiante.

Le taux de conversion augmente lentement en fonction du temps et atteint un plateau de 70% au bout de 15 minutes.

➤ *TPGDA /Irgacure à température (50°C) :*

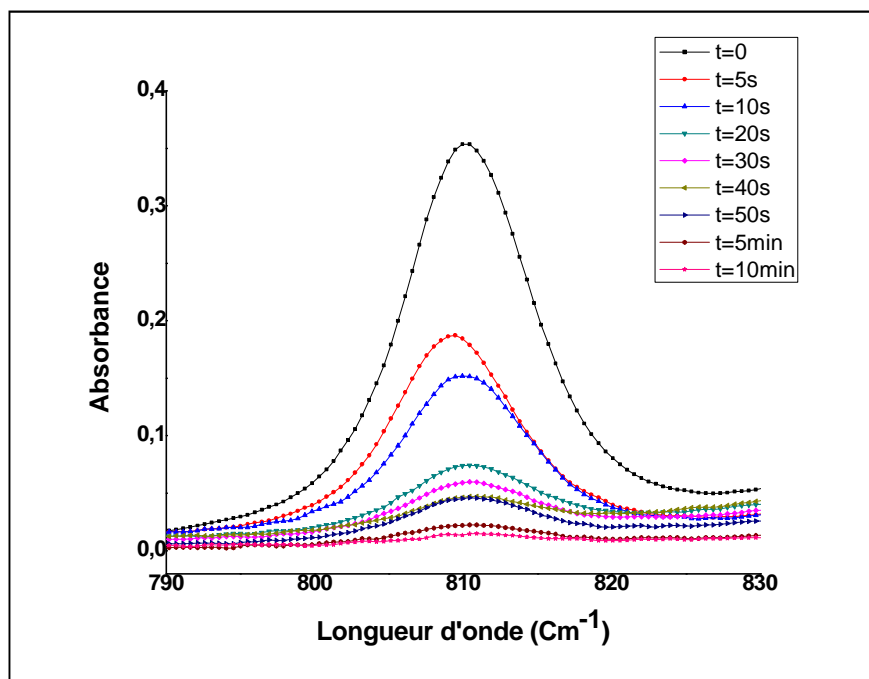


Figure II.12 : Spectres IR de mélange TPGDA / Irgacure (810cm⁻¹) en fonction du temps à T= 50°C

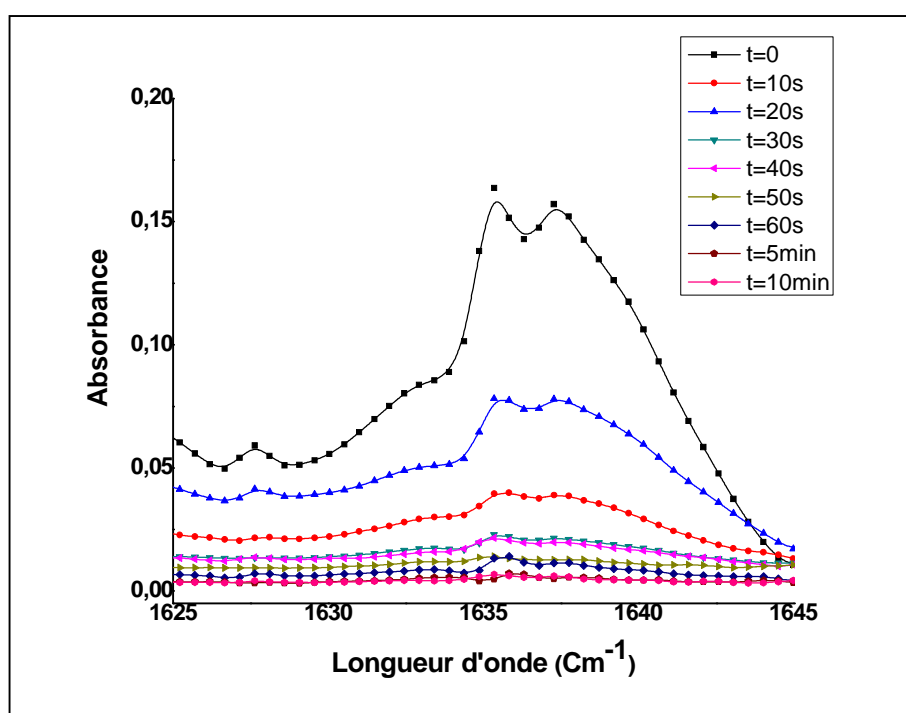


Figure II.13 : Spectres IR de mélange TPGDA / Irgacure (1637cm⁻¹) en fonction du temps à T=50°C

Les figures (II.12)- (II.13) représentent un agrandissement de la courbe du suivi de la cinétique de photopolymérisation de la solution réactive sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV pour les bandes: 810-1637 cm⁻¹. Il apparaît clairement que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon sous le rayonnement UV, ce qui explique la progression de la conversion du système analysé en réseau au bout de 10 minutes.

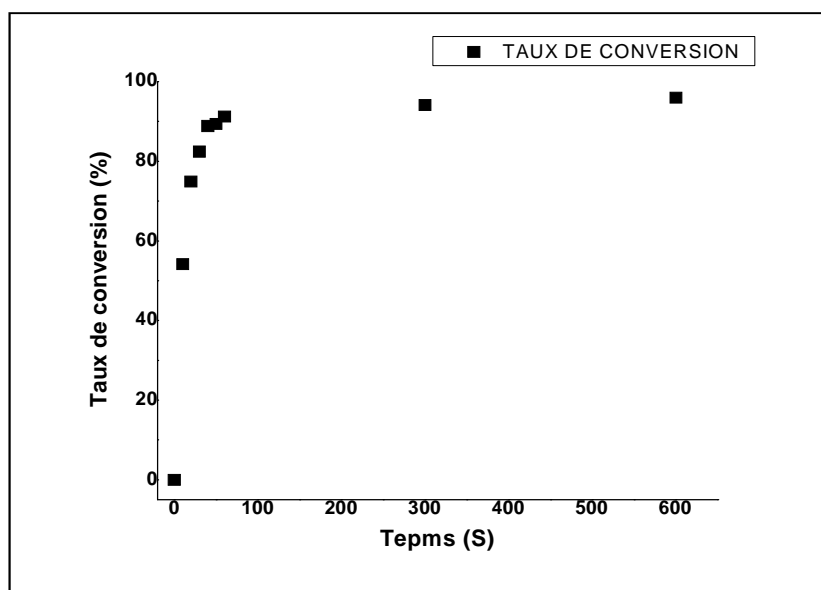


Figure II.14 Taux de conversion de Système TPGDA/Irgacure en fonction du temps à T= 50°C

On voit une augmentation rapide du taux de conversion jusqu'à environ 10 secondes. Puis, l'évolution devient plus faible entre 10 et 50s, et on atteint un plateau de 96% au bout de 5 minutes.

➤ *TPGDA/3% TEOA/0.001% rose de Bengale/Eau :*

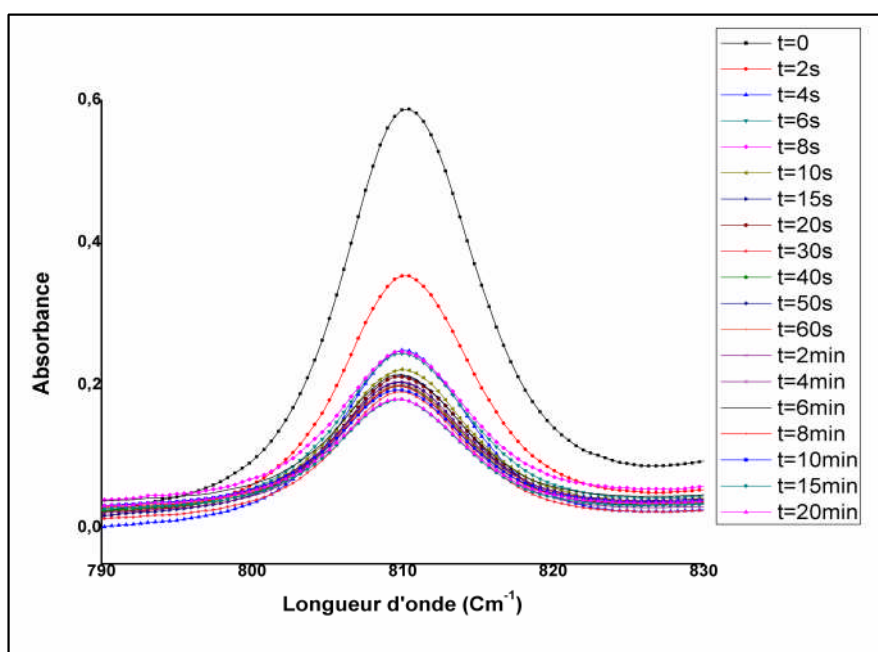


Figure II.15 : Spectres IR de mélange TPGDA/3% TEOA/0.001% rose de Bengale/Eau (810cm⁻¹) en fonction du temps à T=20°C

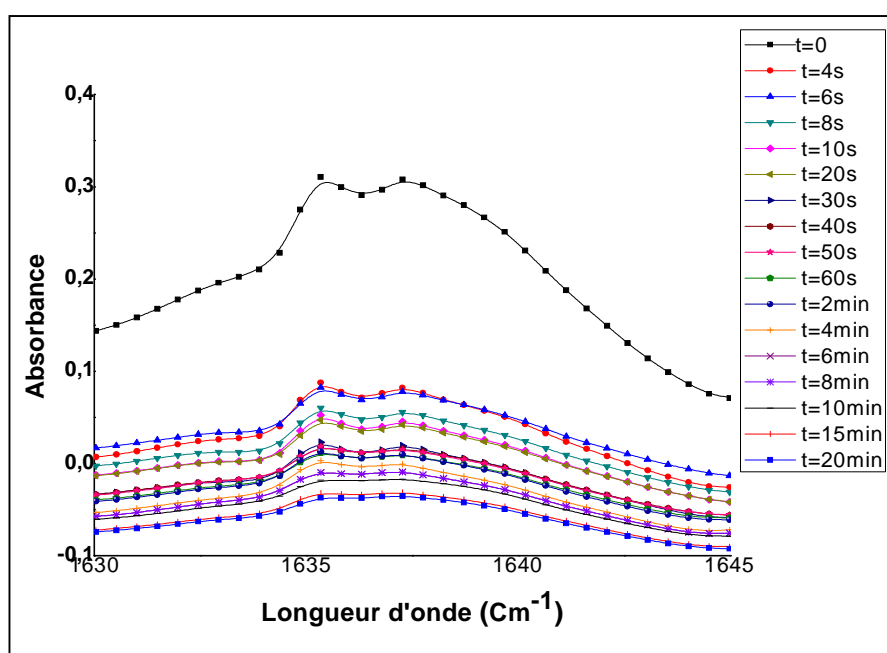


Figure II.16 : Spectres IR de mélange TPGDA/3% TEOA/0.001% rose de Bengale/Eau (1637cm^{-1}) en fonction du temps à $T=20^{\circ}\text{C}$

Les figures (II.15)- (II.16) représentent un agrandissement de la courbe du suivi de la cinétique de photopolymérisation de la solution réactive sous rayonnement UV en fonction du temps d'exposition à l'irradiation UV pour les bandes: $810\text{-}1637\text{ cm}^{-1}$. On voit que l'absorbance décroît en fonction du temps d'exposition de l'échantillon au rayonnement UV : le taux de conversion du système analysé croit considérablement au bout de 20 minutes.

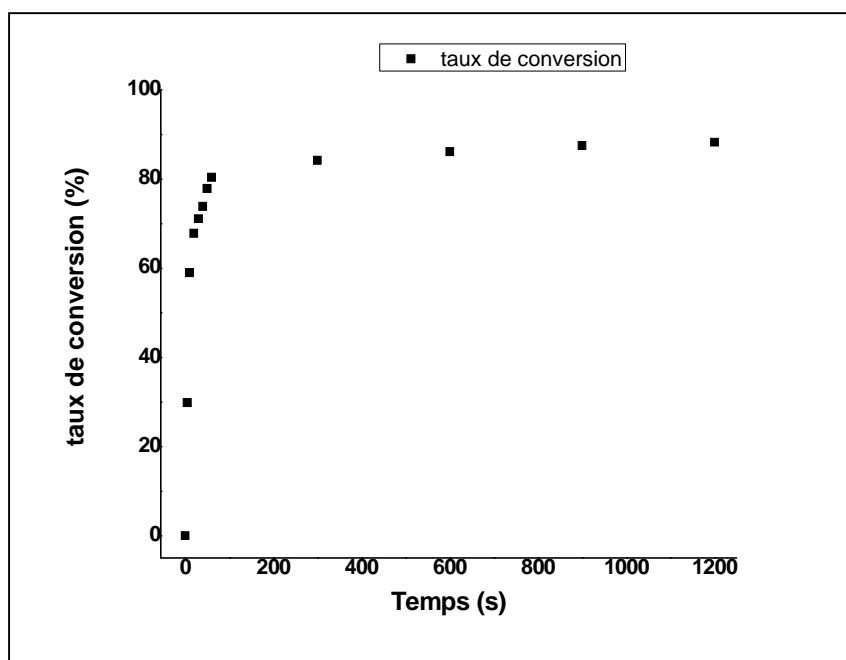


Figure II.17 : Taux de conversion de Système TPGDA/ TEOA/ Rose de Bengale/Eau en fonction du temps

L'augmentation du taux de gonflement est très rapide et marqué au début puis atteint le plateau plus lentement au bout de 10minutes.

VII. Interprétation des résultats :

L'analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier nous a permis de suivre la cinétique de polymérisation des systèmes préparés par rayonnement UV.

- Le temps de polymérisation du système TPGDA / Irgacure polymérisé sous une atmosphère d'air (pas d'azote), et à température ambiante (20°C), est de 30 minutes, avec un taux de conversion de 70 % ; ceci est dû à la présence de l'oxygène qui provoque (inhibition) essentiellement une baisse de la vitesse de polymérisation mais aussi du taux de conversion final.
- Par contre dans le cas où on augmente la température (50°C) du système TPGDA / Irgacure, le temps de polymérisation est de 10min avec un taux de conversion de 96%. Donc l'augmentation de la température favorise la photopolymérisation UV du système même en présence d'oxygène.

- La polymérisation de système (TPGDA/ TEOA/ Rose de Bengale/Eau) sous une atmosphère d'air, et à température ambiante (20°C) présente un taux de conversion de 88% pendant 20 minutes.

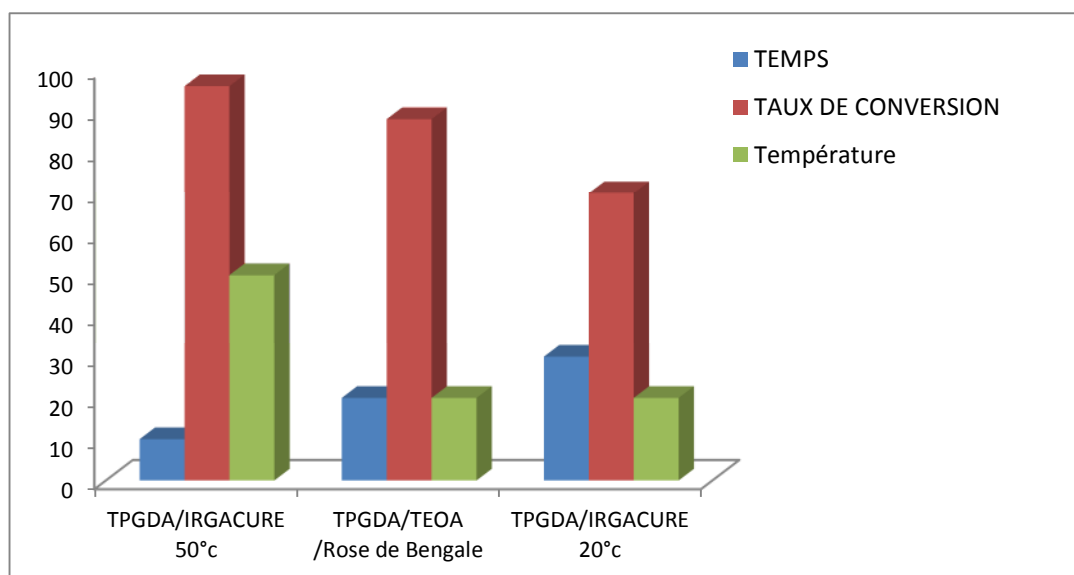


Figure II.18 : variation du taux de conversion des trois systèmes étudiés

L'analyse de cette figure montre la variation du taux de conversion pour les trois systèmes étudiés, le réseau (TPGDA/Irgacure : 50°C) présente un taux de conversion important, le réseau (TPGDA/ TEOA/ Rose de Bengale/Eau) présente un taux de conversion intermédiaire tandis que le réseau (TPGDA/Irgacure:20°C) présente le plus faible taux de conversion ; que la comparaison entre deux réseaux ont le même monomère et de même quantité mais à des conditions différent montre que le taux de conversion augmente ceci est dû à la composition de la solution réactive initiale (la nature du photoamorceur, le milieu réactionnel, ..), et à la température de milieu réactionnel du système.

Références bibliographiques

- [1] Technical Information, Cotings Raw Materials, Acrylic and acid ester for manufacturing polymers and as a feedstock for syntheses, TI/ED 1481 August 1996 (PW).
- [2] <http://www.uv-curing-monomer.com/Products/Tripropylene-Glycol-Diacrylate.htm>
- [3] Y. IRMOULI, *Thèse de Doctorat*, UNIVERSITE HENRI POINCARÉ, NANCY I (2007).
- [4] T. Bouchaour, *Thèse de doctorat d'état*, Université de Tlemcen (2003).
- [5] B. Wojtkowiak, M. Chabanel, « *spectrochimie moléculaire* », Technique & Documentation, Imprimerie Bayeusaine, France, (1977).
- [6] S. Hamri, *Thèse de Doctorat*, Université de Tlemcen (2013).



CHAPITRE III

ETUDE DE GONFLEMENT DES RÉSEAUX



I. Introduction :

Le gonflement est une des caractéristiques les plus intéressantes d'un gel. Non seulement ils peuvent absorber des quantités énormes de solvant, mais ils peuvent également changer leur volume de façon contrôlée, selon ses propriétés physico-chimiques et son environnement ^[1].

Une étude sur le gonflement de réseaux de polymères di-fonctionnels de Tri-Propylène Glycol Di-Acrylate (TPGDA) dans des solvants organiques différents, est réalisée dans cette étude.

II. Méthodologie:

II-1 Définition :

L'état de gonflement est caractérisée généralement par le taux de gonflement, ce paramètre est défini comme étant le rapport entre la masse finale et la masse initiale ou encore le volume final et initial ^[2]:

$$\tau = \frac{m_f}{m_i} = \frac{m_g - m_i}{m_i}$$

Où :

τ : Taux de gonflement (%);

m_g : la masse du réseau gonflé (g);

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

II-2 Description de la méthode :

Pour faire cette étude on suit les étapes suivantes :

- ✓ La pesée des échantillons : la masse initiale des pastilles synthétisées
- ✓ Dans un bécher rempli à moitié de solvant, on immerge l'échantillon (pastille).
Pour suivre la cinétique de gonflement on pèse l'échantillon toutes les 5 minutes; jusqu'à ce qu'on obtient une valeur d'équilibre correspondante à une valeur limite de saturation du réseau de polymère étudié.

- ✓ L'étape finale après avoir effectué toutes les mesures, est le suivi du phénomène de dégonflement du réseau, en plaçant l'échantillon gonflé dans la balance analytique et en suivant la variation de la masse en fonction du temps lors de l'évaporation du solvant choisi.

III. Résultats et interprétations:

Dans cette partie, on s'intéresse aux différents résultats concernant les travaux effectués au laboratoire sur le gonflement des réseaux de polymères, dans des solvants isotropes (le THF, l'Acétone, Méthanol et l'Ethanol), en exploitant les différentes courbes et en les interprétant.

Les figures 1 à 4 représentent les variations du taux de gonflement des réseaux de (TPGDA) respectivement dans les quatre solvants (THF, l'Acétone, Méthanol et l'Ethanol) en fonction du temps.

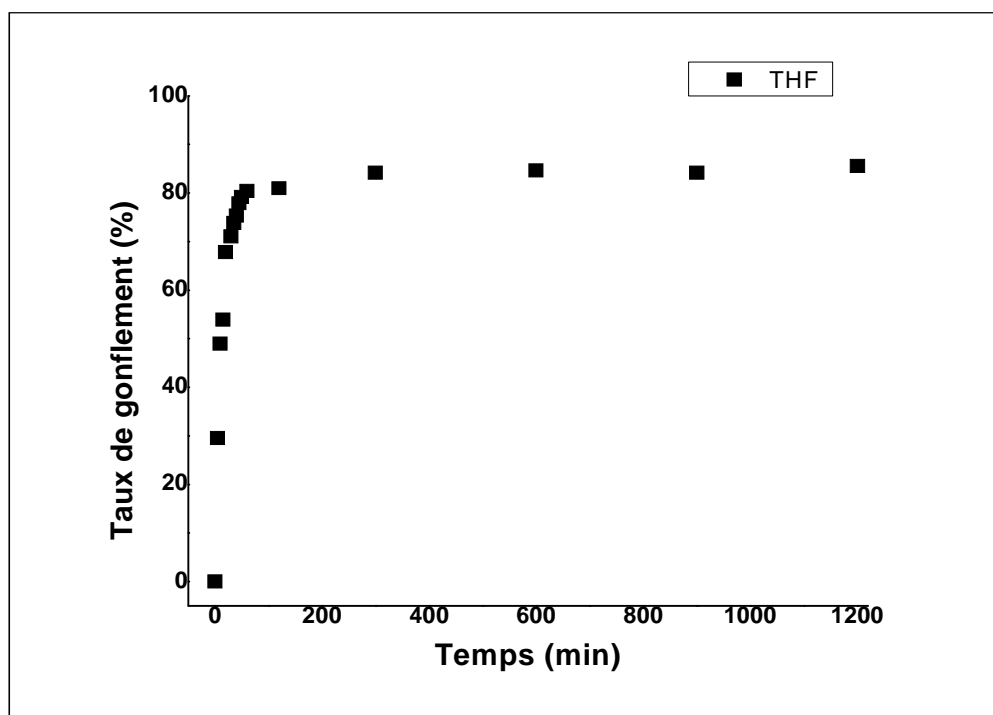


Figure III. 1 : Cinétique de gonflement du réseau (TPGDA) dans THF en fonction du temps.

Etude de gonflement des réseaux

On peut remarquer que l'allure de courbe peut être séparée en deux parties: une première partie qui représente une augmentation notable et rapide du taux de gonflement en fonction du temps, cette partie là est caractérisée par une augmentation en masse et en volume de la pastille, au fur et à mesure que le temps s'écoule il y'a une diffusion des molécules du THF à l'intérieur du réseau (saturation).

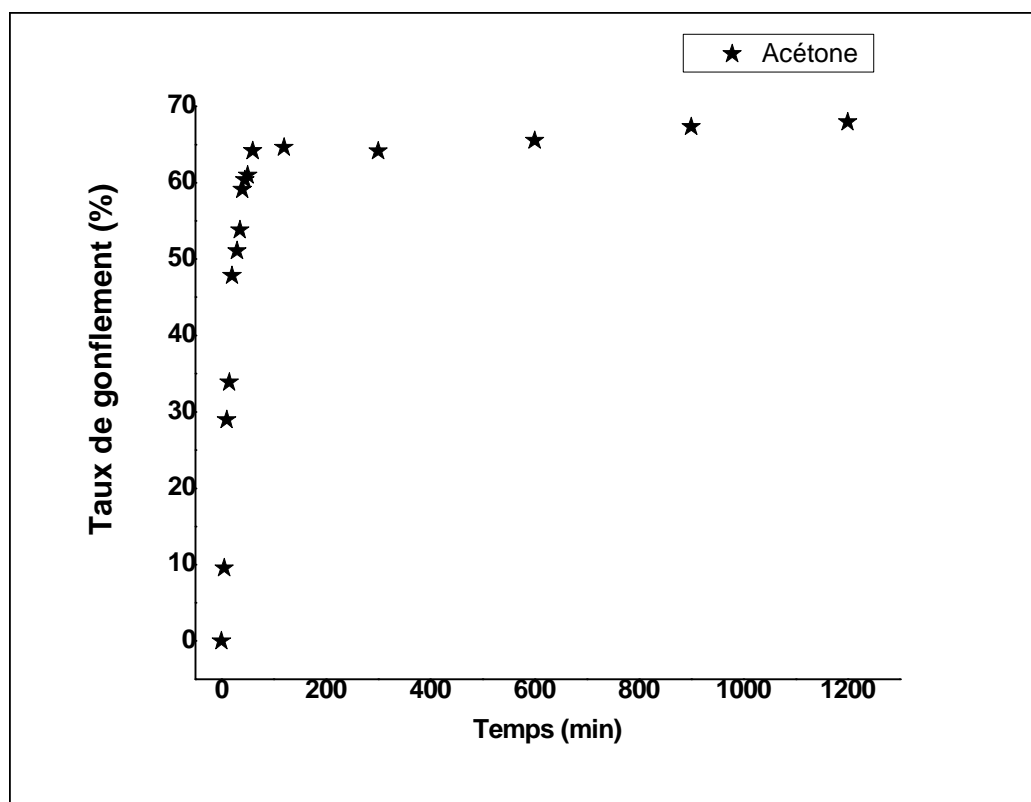


Figure III.2 : Cinétique de gonflement du réseau(TPGDA) dans l'Acétone en fonction du temps.

L'allure de la courbe montre une augmentation rapide de taux de gonflement, et ceci nous indique la diffusion des molécules de solvant dans le réseau polymérique, puis elle augmente lentement pour atteindre la valeur de saturation (équilibre).

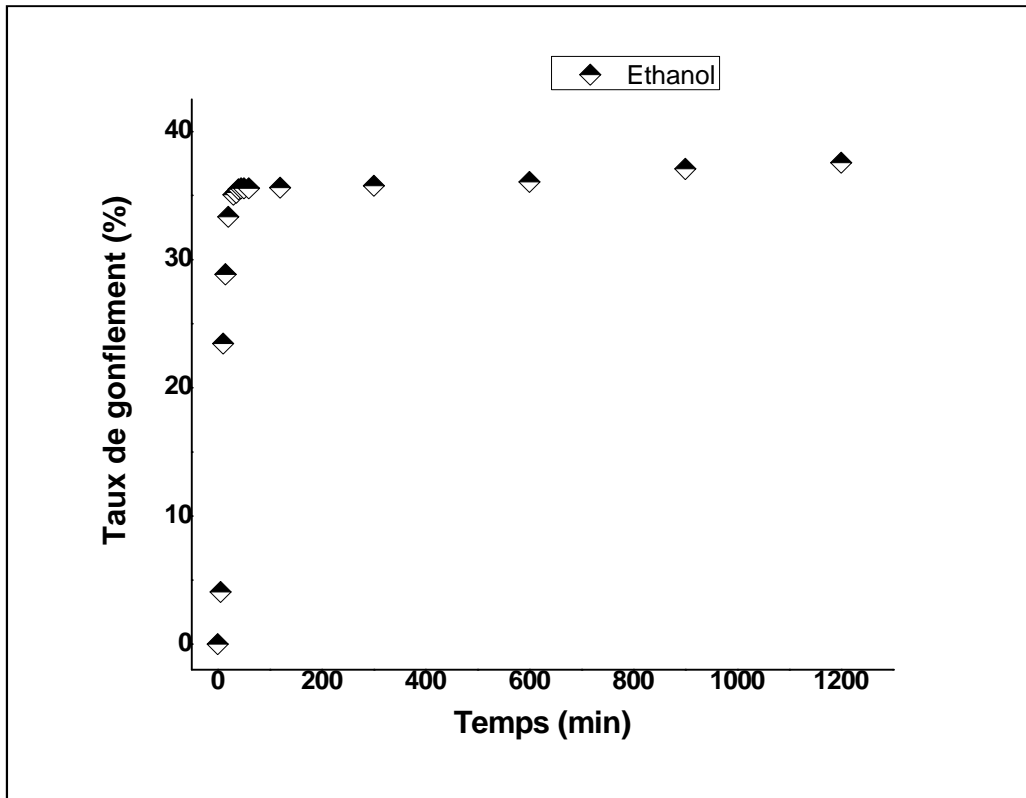


Figure III. 3 : Cinétique de gonflement du réseau(TPGDA) dans l'éthanol en fonction du temps.

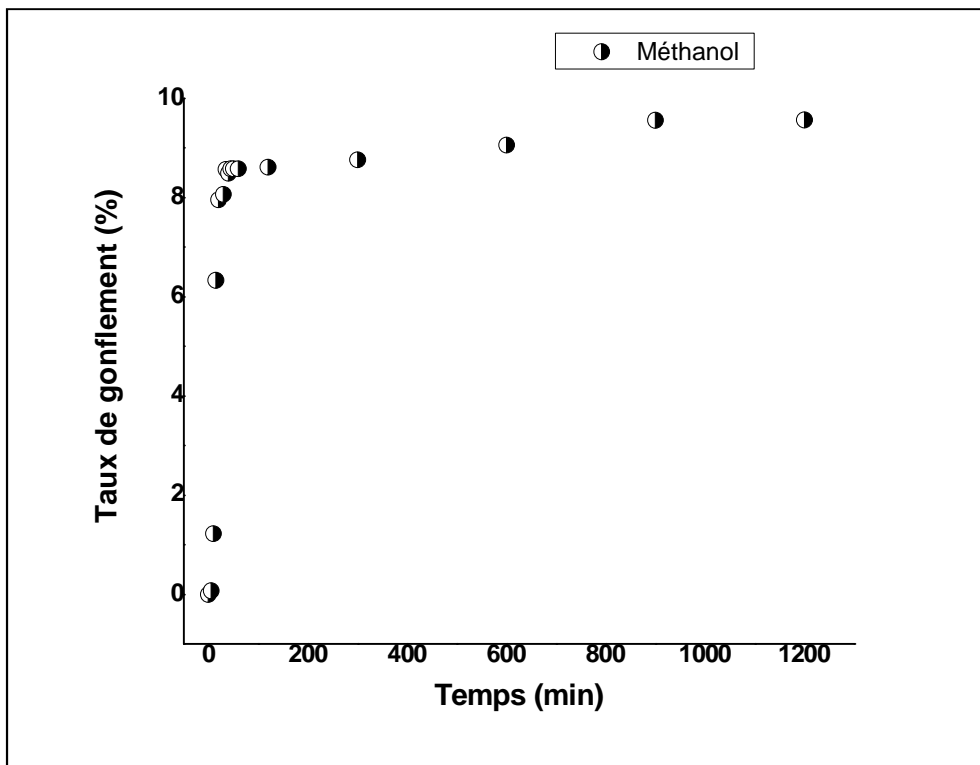


Figure III.4 : Cinétique de gonflement du réseau(TPGDA) dans méthanol en fonction du temps.

La même observation est faite pour les figures (III. 3), (III.4) : la première partie de courbe représente l'augmentation rapide de taux de gonflement qui peut être expliquée par la diffusion des molécules de solvant dans le réseau polymérique, et la deuxième partie montre une augmentation plus faible et plus lente du taux de gonflement qui est en relation avec la relaxation des chaînes de polymère ceci jusqu'à l'atteinte de la valeur maximale de saturation (valeur du plateau de la courbe).

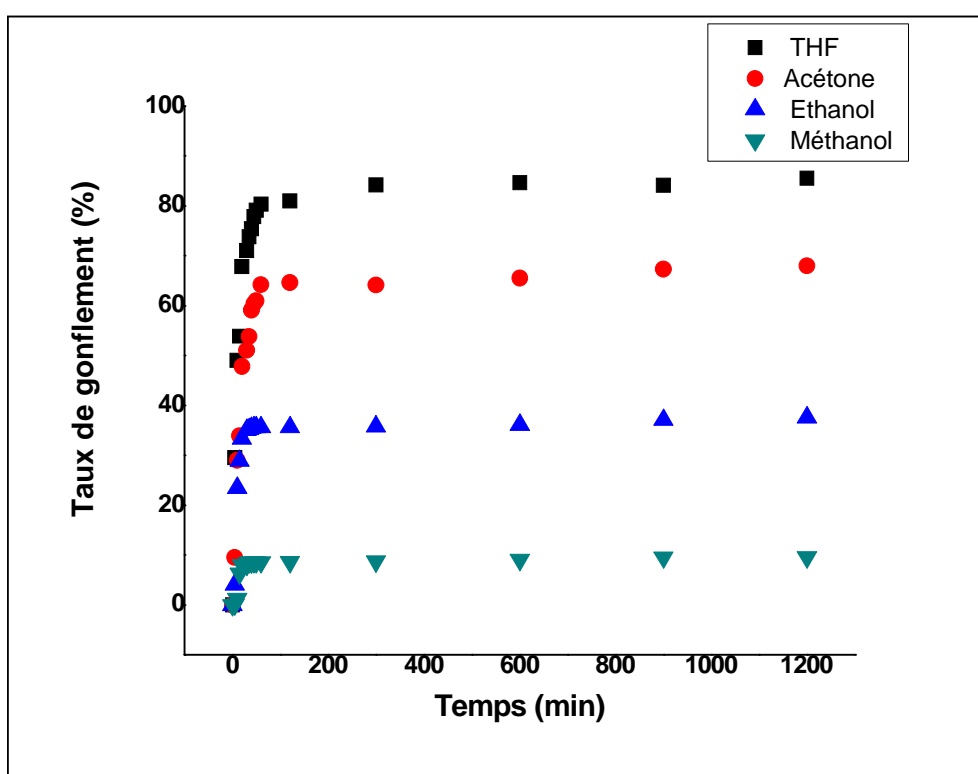


Figure III.5 : Cinétique de gonflement du réseau(TPGDA) dans les différents solvants

L'analyse de la figure 5 montre une variation du taux de gonflement pour les réseaux dans quatre solvants, le réseau du (TPGDA) présente un taux de gonflement important dans le THF (98,65%), un taux de gonflement moyenne dans l'acétone(67,95%), un taux de gonflement intermédiaire dans l'éthanol (37,55%), et un plus faible taux de gonflement dans le méthanol (9,5%).

IV. Etude du dégonflement du réseau (PolyTPGDA):

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

La dynamique du dégonflement, pour le réseau est représentée par la figure (III.6).

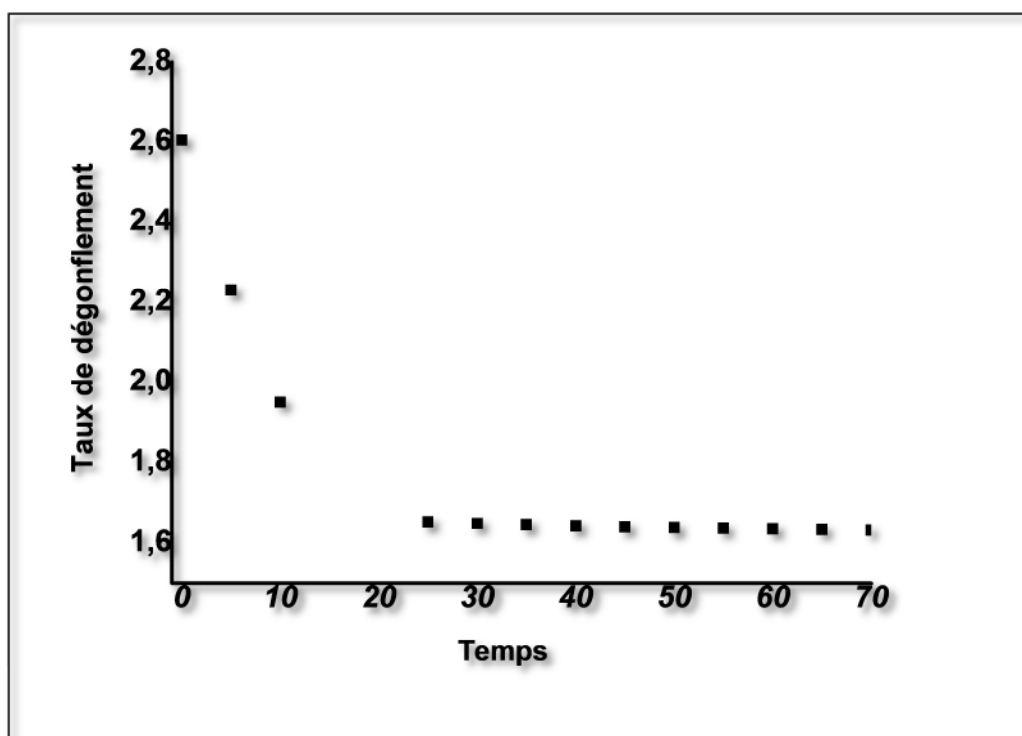


Figure III.6 : Cinétique du dégonflement du réseau(TPGDA) en fonction du temps

On va par la suite vérifier ces résultats expérimentaux de gonflement de réseau de TPGDA dans les différents solvants étudiés par un calcul de la solubilité selon la méthode de Fedors à partir des structures chimiques des composés (TPGDA et solvants).

V. Etude de la Solubilité :

Dans cette partie on va calculer les valeurs des paramètres de solubilité du réseau utilisé et des solvants en faisant appel à la méthode de détermination de FEDORS [3]. On peut déduire de façon approximative la solubilité du réseau étudié vis-à-vis du solvant choisi.

V.1. Méthode de détermination de FEDORS :

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

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

De ce fait, pour chaque groupement chimique, on en déduit l'énergie cohésive ;

$$E_i = \sum_i \Delta e_i \quad , \text{ et le volume } V_i = \sum_i \Delta v_i \quad .$$

Le paramètre de solubilité est donné par la relation suivante :

$$\delta = \sqrt{\frac{\sum \Delta e_i}{\sum \Delta v_i}} \quad \text{[III.1]}$$

Les données de l'énergie de cohésion e_i et v_i sont obtenus dans des tables donnés dans la référence (van krevelin).

V.2. Calculs des paramètres de solubilités des différents systèmes :

a) *Le paramètre de solubilité des composants :*

Nous allons présenter les calculs des paramètres de solubilité pour chaque composant de solutions réactives :

Etude de gonflement des réseaux

❖ Tri-Propylène Glycol Di-acrylate (TPGDA) : Monomère

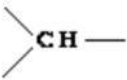
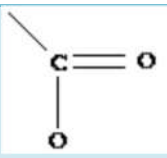
Nature de groupement	Nombre de groupement	Δe_i (J/mol)	Δv_i (Cm ³ /mol)
- CH ₂	3	4940	16.1
	3	3430	-1
- CH ₃	3	4710	33.5
H ₂ C=	2	4310	28.5
= CH -	2	4310	13.5
-O-	2	3350	3.8
	2	18000	18
<i>Total</i>		99180	273.4

Tableau III.1 : Les contributions des groupements constituant le monomère (TPGDA) en énergie cohésive et en volume molaire.

$$\begin{aligned}
 \sum \Delta e_i &= 3\Delta e_i (-\text{CH}_2) + 3\Delta e_i (>\text{CH}-) + 3\Delta e_i (-\text{CH}_3) + 2\Delta e_i (\text{H}_2\text{C}=\text{)} + 2\Delta e_i (\text{=CH}-) \\
 &\quad + 2\Delta e_i (-\text{O}-) + 2\Delta e_i \left(\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array} \right) \\
 &= 3*4940 + 3*3430 + 3*4710 + 2*4310 + 2*4310 + 2*4310 + 2*3350 + 2*18000 \\
 &= \mathbf{99180 \text{ J/mol}}
 \end{aligned}$$

Etude de gonflement des réseaux

De manière identique ;

$$\blacklozenge \sum \Delta v_i = 3*16.1 + 3*(-1) + 3*33.5 + 2*28.5 + 2*13.5 + 2*3.8 + 2*18 = \mathbf{273.4}$$

Cm³/mol

$$\text{Alors } \delta = \sqrt{\frac{99180}{273.4}} = \mathbf{19.04 \text{ J}^{1/2} \text{ Cm}^{-3/2}}$$

❖ Irgacure (BAPO) : Photoamorceur

Nature de groupement	Nombre de groupement	Δe_i (J/mol)	Δv_i (Cm ³ /mol)
-CH ₃	6	4710	33.5
Phényle (tetrasubstituted)	2	31940	14.4
-CO-	2	17370	10.8
Phényle	1	31940	71.4
P	1	9420	-1
-O-	1	3350	3.8
TOTAL		171590	325,6

Tableau III.2 : Les contributions des groupements constituant le photoamorceur (Irgacure) en énergie cohésive et en volume molaire.

$$\delta = \sqrt{\frac{171590}{325.6}} = \mathbf{22.95 \text{ J}^{1/2} \text{ Cm}^{-3/2}}$$

Etude de gonflement des réseaux

◆ Le paramètre de solubilité de réseau est calculé comme suit :

$$\left\{ \begin{array}{l} 99.5\% \text{ TPGDA} \\ 0.5\% \text{ Irgacure (BAPO)} \end{array} \right.$$

$$\delta_{\text{poly TPGDA}} = \sqrt{\frac{0.99 \cdot 99180 + 0.005 \cdot 171590}{0.99 \cdot 273.4 + 0.005 \cdot 325.6}} = \mathbf{19.07 \text{ J}^{1/2} \text{ Cm}^{-3/2}}$$

❖ Triéthanolamine (*TEOA*) : amine

Nature de groupement	Nombre de groupement	Δe_i (J/mol)	Δv_i (Cm ³ /mol)
CH₂	6	4940	16.1
-OH	3	29800	10
-N<	1	4190	-9
Total		123230	117.6

Tableau III.3 : Les contributions des groupements constituant l'amine(*TEOA*) en énergie cohésive et en volume molaire.

$$\text{Donc } \delta_{\text{TEOA}} = \sqrt{\frac{123230}{117.6}} = \mathbf{32.37 \text{ J}^{1/2} \text{ Cm}^{-3/2}}$$

Etude de gonflement des réseaux

❖ Rose de Bengale (colorant) :

Nature de groupement	Nombre de groupement	Δe_i (J/mol)	Δv_i (Cm ³ /mol)
>C=	6	4310	-5.5
-Cl	4	11550	24.0
-I	4	19050	31.5
-O-	2	3350	3.8
Phényle (pentasubstituted)	1	31940	-4.6
Phényle (hexasubstituted)	1	31940	-23.6
-CO-	1	17370	10.8
-CO ₂ -	1	18000	18.0
TOTAL		236228	197.2

Tableau III.4 : Les contributions des groupements constituant le rose Bengale en énergie cohésive et en volume molaire.

$$\text{Alors } \delta = \sqrt{\frac{236228}{197.2}} = \mathbf{34.61 \text{ J}^{1/2} \text{ Cm}^{-3/2}}$$

Etude de gonflement des réseaux

Le paramètre de solubilité de réseau utilisé est calculé comme suit :

96% TPGDA + 3% TEOA + 1% EAU + 0.01% ROSE BENGAL

$$\delta_{\text{poly tpgda}} = \sqrt{\frac{0.96\Delta E_{\text{TPGDA}} + 0.03\Delta E_{\text{TEOA}} + 0.01\Delta E_{\text{EAU}} + 0.0001\Delta E_{\text{rose bengale}}}{0.96\Delta V_{\text{TPGDA}} + 0.03\Delta V_{\text{TEOA}} + 0.01\Delta V_{\text{EAU}} + 0.0001\Delta V_{\text{rose bengale}}}}$$

$$\delta_{\text{poly tpgda}} = 19.29 \text{ J}^{1/2} \text{ Cm}^{-3/2}$$

b) Le paramètre de solubilité des solvants ^[4] :

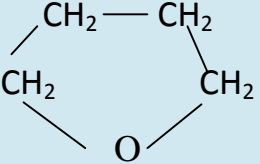
Natures des solvants	Nature de groupement	Paramètre de solubilité : δ $\text{J}^{1/2} \text{ Cm}^{-3/2}$
THF		19,6
Acétone	CH ₃ – C (= O) – CH ₃	20,3
Méthanol	CH ₃ – OH	29,5
Ethanol	CH ₃ – CH ₂ – OH	26,3

Tableau III.5 : Les composants chimiques et paramètre de solubilité des solvants utilisés

IV. 3. Solubilité « S » :

La solubilité d'un constituant dans une solution (polymère dans un solvant), est définie par la relation [III.2] ^[5]. L'unité de la solubilité est : ($J^{1/2} \text{ cm}^{-3/2}$).

$$S \approx (\delta_p - \delta_s)^2 \quad \text{[III.2]}$$

Où :

δ_p : paramètre de solubilité du polymère ;

δ_s : paramètre de solubilité du solvant.

Remarque :

Un polymère est soluble dans un solvant, si la valeur de la solubilité est proche de zéro. Un polymère est plus soluble dans un solvant que dans un autre, si la valeur de la solubilité est plus petite dans le premier que dans le deuxième.

On utilise la relation (III.2) pour le calcul de la solubilité du réseau (PolyTPGDA), des solvants. Selon les valeurs de la solubilité obtenues, on peut prédire le comportement du réseau (PolyTPGDA). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 6 comme suit :

Solvants	solubilité
THF	0.2809
Acétone	1.51
Méthanol	108.78
Ethanol	52.27

Tableau III.6 : Solubilité de réseaux P_{TPGDA}/solvant

Selon les résultats obtenus par le tableau 6 et la figure 6, on peut dire que le réseau présente une très bonne solubilité dans le THF et à un moindre degré dans l'acétone, une solubilité moyenne dans l'éthanol et une mauvaise solubilité dans le méthanol ; ce qui est bien conforme avec les résultats expérimentaux obtenus.

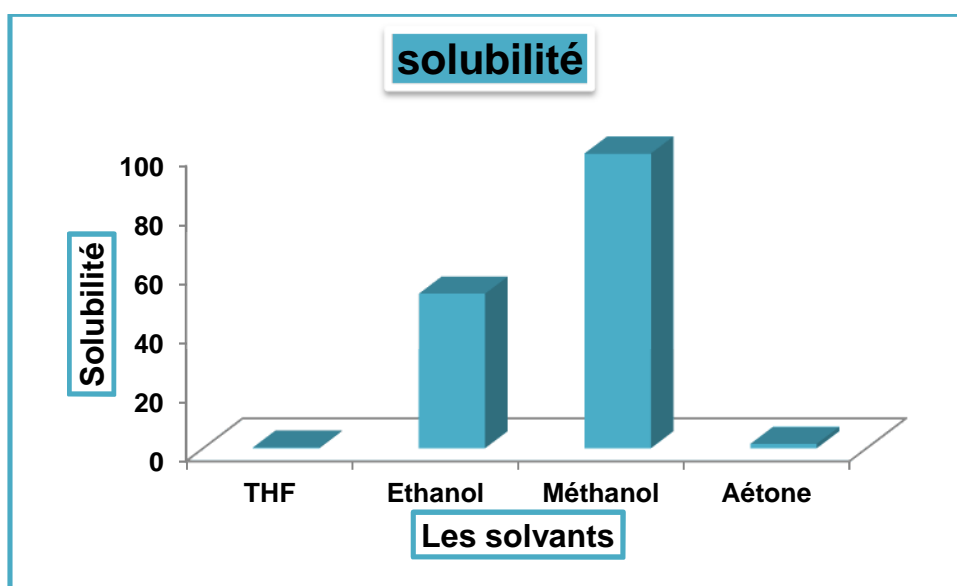


Figure III.6 : comparaison des solubilités de réseau étudié

Références bibliographiques

- [1] http://www.futura-sciences.com/fr/definition/t/matiere-1/d/reticulation_842.
- [2] B. Dali Youcef, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2009).
- [3] *Properties of polymer. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive Group contributions.*
D.W. van Krevelen; K. te Nijenhuis. Copyright, 2009 Elsevier B.V.
- [4] Y.H. Bendahma, *Mémoire de magister*, Université de Tlemcen (2011).
- [5] *Properties of polymer. Their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive Group contributions.*
D.W. van Krevelen; K. te Nijenhuis. Copyright, 2009 Elsevier B.V.



CONCLUSION GÉNÉRALE



Conclusion et perspectives

L'objectif principal de notre travail est l'élaboration d'un réseau de polymère acrylique par photo polymérisation UV, puis la caractérisation par spectroscopie infrarouge du taux de conversion et le suivi de la cinétique de gonflement dans différents solvants.

La technique de photo polymérisation radicalaire par rayonnement UV nous a permis de préparer nos échantillons modèles. Cette technique s'est avérée très efficace et permet à la fois une bonne conversion des fonctions acryliques contenues dans les solutions réactives initiales et une structure homogène des matrices obtenues.

L'analyse spectroscopique infrarouge des réseaux élaborés nous a permis de suivre la cinétique de conversion en nous fixant, avec précision, le temps d'exposition de l'échantillon à polymériser.

Les principaux facteurs influençant sur la photopolymérisation radicalaire sont : la composition de la solution réactive initiale (la nature du photoamorceur, le milieu réactionnel, ...).

Ce modeste travail nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- ✓ Les résultats expérimentaux ont montré que l'oxygène de l'air ambiant a une grande influence sur la réaction de photopolymérisation radicalaire d'unités monomères. Celle-ci est très sensible à l'effet inhibiteur de l'oxygène moléculaire présent dans l'air.

Conclusion générale

- ✓ l'inhibition par l'oxygène peut être réduite en travaillant dans un système redox pour éliminer l'oxygène dissout dans la solution de départ.
- ✓ La photo polymérisation à une température plus élevée, favorise la vitesse de polymérisation et donne un taux de conversion important.

Le travail entrepris dans ce manuscrit porte sur l'étude de la cinétique de gonflement des réseaux de poly(TPGDA) dans des solvants.

Nous avons aussi considéré les paramètres permettant d'évaluer la miscibilité entre le solvant et la matrice polymère tels que le paramètre de solubilité.

Le travail entamé dans ce mémoire de Master pourrait être poursuivi avec comme perspectives faire des expériences complémentaires et ciblées en variant la nature et la quantité des constituants de base notamment le photoamorceur et voir l'influence de la température. Un travail théorique de calcul peut alors être entrepris avec la méthode d'optimisation du plan d'expériences dont les résultats aideront à prévoir les meilleures conditions pour l'élaboration des échantillons souhaités.